НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

# МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ Сканирующей Зондовой Микроскопии

Сборник докладов XII Международной конференции

Минск, 18–21 октября 2016 г.

Минск «Беларуская навука» 2016

## УДК [620.3+53.086:77.026.34](082) ББК 30.3я43 М54

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор С. А. Чижик (председатель), кандидат технических наук Т. А. Кузнецова, кандидат биологических наук Е. Э. Константинова, кандидат технических наук А. Л. Худолей, С. О. Абетковская, Г. Б. Мельникова, Т. И. Зубарь

Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : M54 сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 октября 2016 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: C. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016. – 282 с. ISBN 978-985-08-2062-4.

Представлены материалы XII Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ-2016). Содержание докладов отражает последние достижения ученых Беларуси и России, а также исследователей Швейцарии, Польши, Болгарии, Украины, США в применении и развитии методов сканирующей зондовой микроскопии для решения научных и технических задач, затрагиваются фундаментальные и прикладные вопросы физики, химии и биологии.

Сборник может быть полезен научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов физических, химических, медицинских, биологических и технических специальностей вузов.

#### УДК [620.3+53.086:77.026.34](082) ББК 30.3я43

ISBN 978-985-08-2062-4

© Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, 2016
 © Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука», 2016

## Пленарное заседание

УДК 620.17

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НУЖНЫ НОВЫЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ И ПРИБОРЫ

#### А. И. Свириденок, А. В. Кравцевич

Гродненский филиал «Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения» Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Гродно, Беларусь

Аннотация. В работе приводится анализ состояния проблемы разработки и производства новых полимерных нанокомпозитов. Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты; индентирование.

**Введение.** Мировое производство полимерных материалов уже превысило 210 млн т в год. Это менее 3,5 кг на одного жителя Земли. Большую их часть составляет выпуск крупнотоннажных термопластов. В России объем изготовления полимеров превысил 4 млн т (около 2,5% мирового уровня или почти 30 кг на 1 человека). Запланировано до 2030 г. увеличить их производство в 7 раз.

Беларусь также является достаточно крупным производителем полимерных материалов – около 500 тысяч т в год. Это более 50 кг на каждого жителя страны. Рассматривается вопрос создания дополнительной технологической базы для изготовления 300 тысяч т полиэтилена низкого давления и полипропилена. При сохранении ныне действующих производств выпуск полимеров увеличится до 80 кг на человека!

В последние годы белорусские производители полимерной продукции страны неоднократно обращались к ученым с просьбами разработать технологии и составы нанокомпозиционных материалов, обладающих существенно новыми свойствами, соответственно повышающими их конкурентоспособность на мировых и внутренних рынках сбыта. Но, как показывает мировой и отечественный опыт исследований и разработок, это трудная научная и технологическая проблема, хотя теоретически наномодифицирование предсказывает весьма



Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости *E* от диаметра сферических частиц наполнителя *D* для натурального каучука, наполненного наноразмерным углеродом: Δ – экспериментальные данные; кривая – расчетные данные [3]

существенное улучшение деформационных и прочностных характеристик полимеров (рис. 1) [1–3].

Но практически этого пока не удается достичь применительно к материалам на основе технических термопластов [4–7]. Их механические характеристики ненамного превышают микромодифицированные аналоги [8].

Основные причины, видимо, уже установлены. К ним относятся:

трудно управляемое и контролируемое в реальных производственных условиях размерное и объемное распределение модифицирующих индивидуальных и агрегированных наночастиц в полимерной матрице;

недостаток знаний о механизмах структурной специфики формирования межфазных слоев полимерных нанокомпозитов;

недостаток технологических методов управления плотностью упаковки полимерных молекул в процессе формирования наноструктур полимерных нанокомпозитов.

Решения вышеназванных задач находятся на стыке естественнонаучных и научно-технических прикладных (инженерных) аспектов нанокомпозиционного материаловедения. Очевидно, что точные ответы на эти вопросы могут дать только современные методы экспериментальных исследований объемных структур нанокомпозитов на основе полимеров. Из анализа тематики докладов 4-х предыдущих наших конференций видно, что на них было представлено 253 доклада, в том числе в 2008 г. – 44, 2010 г. – 52, 2012 г. – 66 и 2014 г. – 31. Однако исследованию нанокомпозитов на основе конструкционных термопластов посвящены только около 5% от их общего количества публикаций. Именно прикладные методы зондовых наноизмерений наиболее близки к изучению инженерных свойств полимерных нанокомпозитов [9, 10].

Представляет интерес применение модифицированной методики наноиндентирования для определения механических приповерхностных свойств на основе томограммы изменения твердости и модуля упругости, путем совмещения индентирования с частичной разгрузкой и картографированием получаемых механических характеристик приповерхностных слоев [11]. На рис. 2 представлены временные диаграммы при многоцикловом индентировании.

По параметрам внедрения и соответствующей нагрузки (усилий) были рассчитаны микротвердость и модуль упругости приповерхностных слоев исследуемых материалов и построены томограммы (рис. 3, см. цв. вклейку), где

более твердые участки видны за пограничными, отличающимися пониженной твердостью<sup>1</sup>.

Хотя глубина индентирования еще не высока (~10 мкм), но это важные шаги по изучению микрообъемных свойств материала. Изучение межфазных взаимодействий композитов, наполненных микрочастицами и микроволнами, ведется несколько десятилетий. Уже первые экспериментальные межфазные исследования нанокомпозиционных полимерных материалов подтвердили теоретические



Рис. 2. Временные диаграммы при многоцикловом индентировании: *а* – глубина внедрения (погружения) индентора; *б* – нагрузка на индентор

предсказания о весьма сложных взаимодействиях наноструктурных единичных и агрегированных наночастиц с высокомолекулярными элементами полимерных материалов. И до сих пор нет надежных материаловедческих методов для доступной и сравнительно быстрой оценки межфазных взаимодействий, силовых характеристик микро- и наноадгезионных взаимодействий.

Для единичных частиц в реальных образцах это сделать очень трудно. Например, применительно к нанотрубкам в совместной работе ученых департамента материалов и межфазных взаимодействий Института науки им. Вейцмана (Израиль) и Авиационной исследовательской лаборатории материалов и технологий американской базы BBC это удалось сделать при помощи атомно-силового микроскопа [12]. Для экспериментов были выбраны в отличие от известных экспериментов единичные углеродные нанотрубки, которые по прочности (до 1000 ГПа) превосходят все известные армирующие наполнители полимерных композитов. Но часто важнейшим показателем является не только прочность и трещиностойкость углеродных нанотрубок, а способность передачи механических напряжений адгезионным соединением в контактной поверхности трубок с полимерной матрицей. Авторам вышеуказанных публикаций удалось ввести в расплавленную полимерную каплю нанотрубку диаметром 8,2 нм и длиной 484 нм. После ее отверждения трубка была извлечена при помощи кантилевера АСМ. При этом усилие сдвига достигло значений 376±40 МПа (рис. 4).

Выше приведенные примеры касаются попыток создания экспериментальных методов изучения структуры блочных полимерных нанокомпозитов. Но пока у нас нет надежных экспресс-методов, при помощи которых можно было бы быстро оценивать закономерности распределения наночастиц в полимерной матрице, что могло бы использоваться не только в научных целях,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Эксперименты выполнены в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва (Троицк).



Рис. 4. Кривая извлечения углеродной нанотрубки из капли эпоксидной смолы при помощи C3M

но и в промышленных лабораториях для периодической оценки качества производимых нанокомпозитов.

Поиск в этой области наноиндустрии продолжается. В частности, сотрудники нашего Центра и лаборатории приборостроительного факультета Белорусского национального технического университета получили перспективные результаты оценки картины распределения адгезионной

активности поверхностей нанокомпозиционных материалов [13] при помощи измерения поверхностного потенциала, образующегося при разрушении адгезионного соединения, методом Кельвина–Зисмана. На рис. 5 представлены результаты визуализации распределения поверхностного потенциала после разрушения металлополимерных адгезионных соединений на основе сополимеров этилена с винилацетатом: СЭВА (рис. 5, *a*, см. цв. вклейку) и СЭВА, наполненного 1 мас.% наночастиц монтмориллонита (рис. 5, *б*, см. цв. вклейку). Прочность адгезионной связи наномодифицированного СЭВА к металлу увеличилась в 2 раза, и это подтверждается существенным увеличением значений поверхностного потенциала по всей площади образца.

Заключение. При изучении пространственных характеристик наночастиц в мире создано и применяется большое количество высокотехнологичных методов; традиционных, модифицированных и новых аналитических приборов, включающих растровую электронную микроскопию высокого разрешения, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, оптическую сканирующую микроскопию, в том числе ближнего поля (разрешение ~10 нм) в видимом спектральном диапазоне, приборы рентгеновской дифракции для определения размеров кристаллов и наночастиц, Оже-спектроскопию для определения химического состава и типа химических связей на поверхности наноразмерных объектов, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию для определения химических связей и электронной структуры наноразмерных объектов, приборы Фурье инфракрасной спектроскопии и т. д. Идет постоянный процесс совершенствования методов изучения фундаментальных свойств природных и искусственных нанообъектов. Но они все дороги, требуют очень высокой квалификации обслуживающего персонала и больших затрат времени на проведение и расшифровку результатов проводимых научных экспериментов.

Для перехода от науки к реальным материальным объектам промышленного производства, в частности, наномодифицированным крупнотоннажным термопластичным полимерам, нужны экспресс-методы оценки образующихся в объеме материала наноструктур, их размеры, объемное распределение, влияние на эксплуатационные свойства новых композиционных материалов. Успехи в этой работе позволят обеспечить конкурентоспособность отечественных полимерных производителей, повысят престиж отечественной науки и увеличат ее финансовую поддержку. Нужно совместно с промышленностью активно искать пути перевода научных результатов в практические и, таким образом, развивать научный потенциал.

#### Список использованных источников

1. Edwards, D. C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement / D. C. Edwards // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25, № 10. – P. 4175–4185.

2. Влияние углеродного нанонаполнителя на динамический модуль упругости натурального каучука / Г. В. Козлов [и др.] // Докл. нац. акад. наук Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 116–118.

З. Маламатов, А. Х. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов / А. Х. Маламатов, Г. В. Козлов, М. А. Микитаев. – М. : РХТУ, 2006. – 240 с.

4. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Май Ю-Винг, Ю. Жонг-Жен. – М. : Техносфера, 2011. – 688 с.

5. Песецкий, С. С. Триботехнические свойства нанокомпозитов, получаемых диспергированием нанонаполнителей в расплавах полимеров // С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 5. – С. 500–524.

6. Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites / R. Haggenmueller [et al.] // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 2381–2388.

7. Кузяев, И. М. Оптимизация механических и трибологических свойств композиционных материалов на основе полиамидов / И. М. Кузяев, В. И. Сытар // Вопросы химии и технологии. – 2012. – № 2. – С. 90–91.

8. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : Химия, 1991. – 260 с.

9. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / J. Mater. Res. – 1992. –  $\mathbb{N}$  3. – P. 3.

10. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy / S. A. Chizik [et al.] // Langmur. – 1998. – Vol. 14, № 9. – P. 3012–3015.

11. Усеинов, А. Получение томограммы механических свойств методами наноиндентирования / А. Усеинов, К. Кравчук, И. Масленников // Наноиндустрия. – № 1, 47. – 2014. – С. 34–38.

12. Detachment of nanotubes from polymer matrix / C. A. Cooper [et al.] / Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, N $_2$  20. – P. 3873–3875.

13. Влияние высокодисперсного наполнителя на адгезионные и фрикционные свойства со-полимера этилена с винилацетатом / А. И. Свириденок [и др.] // Трение и износ. – 2014. – Т. 35, № 4. – С. 401–411.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОНДОВЫХ МЕТОДОВ В ДИАГНОСТИКЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

## Т. Е. Суханова<sup>1</sup>, Т. А. Кузнецова<sup>2</sup>, М. Э. Вылегжанина<sup>1</sup>, В. М. Светличный<sup>1</sup>, Т. И. Зубарь<sup>2</sup>, С. А. Чижик<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. В работе продемонстрированы возможности применения зондовых методов для определения морфологических характеристик и значений локальных механических и трибологических свойств (локальный модуль упругости, микротвердость, коэффициенты трения и сила трения) полиимидсодержащих термоэластопластов и нанокомпозитов на их основе с кремнийорганической смолой. Показана зависимость экспериментальных значений силы и коэффициентов трения исследуемых образцов от скорости сканирования. Обнаружены существенные различия в морфологии поверхности композиционных пленок в зависимости от состава. Введение кремнийорганической смолы в концентрации более 10 мас.% приводит к микрофазовому расслоению и пластификационным эффектам.

Ключевые слова: зондовые методы; ACM; наноиндентирование; нанотрибология; термоэластопласты; нанокомпозиты.

Введение. При создании нового поколения конструкционных материалов на основе полимеров широко используются композиционные материалы – многокомпонентные системы, состоящие из полимерной матрицы и упрочняющих наполнителей. Важными факторами, влияющими на характеристики композита, являются свойства границы раздела между матрицей и наполнителем, а также характер распределения наполнителя на поверхности и в объеме композита. Особенно актуально решение таких задач для объектов, структурированных либо в направлении нормали к поверхности (покрытия, пленки), либо в латеральной плоскости (композиты, многофазные материалы).

Для исследования механического поведения и свойств полимерных композитов в субмикронном и нанометровом масштабе линейных размеров в последнее время используются различные зондовые методы – атомно-силовая микроскопия (ACM), наноиндентирование (HИ) и нанотрибология (HT). Несмотря на то что эти методы принципиально различаются концепцией подхода и величиной применяемых нагрузок [1], они с успехом взаимно дополняют друг друга при определении механических свойств материалов в субмикронных масштабах. Метод АСМ довольно широко известен [2]. Основы метода НИ изложены в обзоре [3]. Метод НИ заключается в прецизионном локальном нагружении поверхности материала специально аттестованным зондом (например, алмазным индентором Берковича) с одновременной непрерывной регистрацией кинетики его погружения. Полученная в результате измерений P-h диаграмма аналогична по смыслу диаграмме  $\sigma$ - $\varepsilon$ , позволяет определить основные механические характеристики материала, такие как твердость, предел текучести, адгезию, локальный модуль упругости, долю упругой и пластической деформации под индентором по отношению к полной деформации, характеризующие механическое поведение и приповерхностные свойства материала на нанометровом уровне. Метод НТ дает дополнительную информацию о распределении локальных фрикционных свойств композиционных пленок по исследуемому участку. Он заключается в определении значений сил трения между зондом и поверхностью в режиме латеральных сил «Torsion». Сила, определяемая в эксперименте по НТ, кроме собственно силы трения включает также и силу адгезии.

Цель работы – определение возможностей применения зондовых методов (ACM, HИ, HT) в диагностике нового класса полимерных композиционных материалов – термоэластопластов на основе мультиблочного сополиуретанимида (соПУИ) и его композиций [4] с кремнийорганическим MQ-сополимером (MQ-CП) на нано- и микроуровне. Синтез MQ-СП изложен в работе [5]. Наряду с исследованием морфологии синтезированного семейства термоэластопластов проведена оценка локальных механических и трибологических свойств полученных композиционных пленок [6].

Экспериментальная часть. Органо-неорганические композиты на основе соПУИ и МQ-СП синтезировали путем совмещения при перемешивании имидного компонента в растворе N-метил-2-пирролидона (МП) с кремнийорганическим компонентом, растворенным в толуоле по схеме, изложенной в работе [4]. Получали растворы композиций с содержанием МQ-СП 1,5; 10,0 и 15,0 мас.%. Из растворов полученных композиций формовали покрытия поливом на поверхность обработанных силикатных стекол. Покрытия высушивали от растворителя, медленно прогревая от комнатной температуры до 240 °C, затем снимали с подложки. Толщина полученных таким способом пленок составляла 40–60 мкм.

Изучение топографии поверхности пленок соПУИ и композиций на его основе, прогретых до 240 °С, проводили методом ACM на приборе NT-206 (Микротестмашины, Беларусь) в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS (Micromasch, Эстония) с коэффициентом жесткости  $k = 1,5 \div 5,0$  H/м и радиусом кривизны кончика острия около 10 нм. Зонды типа CSC38 применяли для исследования топографии поверхности с одновременной записью изображения контраста латеральных сил (режим «Torsion»), высокочувствительного к различным фазам материала. Контраст на изображениях в режиме «Torsion» определяется углом закручивания зонда из-за взаимодействия с поверхностью при сканировании, по которому можно рассчитать коэффициент трения ( $K_{\rm rp}$ ). Определение  $K_{\rm rp}$  и силы трения проводили по методике, описанной в работе [7]. Количественную оценку механических свойств (микротвердости, модуля упругости, пла-

стичности) пленок выполняли методом НИ с использованием наноиндентора Берковича модели 750 Ubi (Hysitron, США) с радиусом закругления 100 нм при нагрузке 300 мкН. Топографию и свойства определяли с обеих сторон пленок.

**Результаты и их обсуждение.** АСМ-исследование поверхности пленки исходного соПУИ показало, что она имеет зернистую морфологию с размерами зерен ~ 20–50 нм (рис. 1, *a*, *г*), характерную для полиимидсодержащих материалов [6]. В образце обнаружено большое количество пор микро-, субмикрои наноразмеров (10÷200 нм) и лунки диаметром 0,2–1,5 мкм. Общий характер верхней и нижней сторон пленки соПУИ практически одинаков (рис. 1, *б*, *г*), с тем же размером зерна. При использовании метода НИ вдавливанием индентора в направлении, нормальном к поверхности пленки, значения локального модуля упругости на свободной поверхности пленки соПУИ составляют  $E = 3,64\pm0,14$  ГПа, микротвердость  $H = 327\pm9$  МПа, на поверхности «к подложке»  $E = 3,57\pm0,12$  ГПа, микротвердость  $H = 316\pm5$  МПа. Близкие значения локальных механических характеристик, определенных на обеих поверхностях пленки, показывают однородность механических свойств всего образца и однородность фазового состава по объему.

Дополнительную информацию о распределении локальных механических свойств композиционных пленок получали, анализируя значение сил трения между зондом и поверхностью в режиме латеральных сил «Torsion». Значения коэффициентов трения ( $K_{\rm Tp}$ ) и силы трения ( $F_{\rm Tp}$ ) для образца исходного со-ПУИ, полученные с использованием ACM, приведены в табл. 1. Видно, что при уменьшении размеров поля (от 20×20 до 5×5 мкм) и увеличении из-за этого скорости сканирования в три раза как  $K_{\rm Tp}$ , так и  $F_{\rm Tp}$  существенно снижаются, причем  $K_{\rm Tp}$  – почти в три раза.

Сила, определяемая в эксперименте по HT, кроме собственно силы трения включает также и силу адгезии. При меньшей скорости сканирования их воздействие более существенно и это отражается на значении коэффициента трения на одном и том же материале. Поэтому для сравнения характеристик образцов между собой в работе использовали один размер поля –  $20 \times 20$  мкм (v = 0.08 мкм/с).

При введении небольшого количества MQ-СП (1,5 мас.%) (рис. 2, *в-г*) пленка становится более плотной, мелкие поры практически исчезают, неоднородности неправильной формы возвышаются над поверхностью на 12÷15 нм. Общий характер зернистой морфологии сохраняется. Большую часть поверхности занимают области с правильными округлыми кавернами (лунками) диаметром до 10 мкм и глубиной 200–250 нм (рис. 2, *а-в*). Между лунками имеются перемычки толщиной 1–3 мкм. Морфология зерен в перемычках и лунках различается. Если в лунках сохраняется зернистая структура исходного соПУИ, то зерна в перемычках имеют вытянутую форму – ширина изменяется в пределах 80–100 нм, а длина составляет примерно 200 нм, при этом зерна ориентированы вдоль перемычек.



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности исходного образца соПУИ для определения  $F_{\rm rp}$  и  $K_{\rm rp}$  на различных фазах: *a* – топография свободной поверхности, поле 5×5 мкм; *б* – режим «Torsion» свободной поверхности, поле 3×3 мкм; *в* – профиль закручивания иглы в режиме «Torsion» при прямом и обратном ходе по поверхности пленки по участкам «серого» и «светлого» контраста; *с* – режим «Torsion» поверхности, сторона «к подложке»



Таблица 1. Зависимость K<sub>тр</sub> и F<sub>тр</sub> от скорости сканирования для образца исходного соПУИ

Рис. 2. Топография свободной поверхности композиции соПУИ+1,5% МQ-СП: *a* – топография 3D, поле 40×35 мкм; *б* – топография 3D с наложением режима «Torsion», поле 40×35 мкм; *в* – профиль сечения поверхности; *г* – топография поверхности при сканировании индентором Берковича с точками наноиндентирования

Для образца соПУИ, содержащего МQ-СП в количестве 1,5 мас.%, наблюдается увеличение модуля упругости на одной стороне пленки до  $E = 3,75\pm0,33$  ГПа и снижение модуля на другой стороне до  $E = 2,86\pm0,14$  ГПа (табл. 2). Различие в механических свойствах поверхностей связано с отличием микроструктуры этой пленки на верхней и нижней поверхностях, установленное методом ACM. Значение модуля упругости, определенное для перемычек на верхней стороне пленки, составляет  $3,75\pm0,33$  ГПа, что несколько выше, чем у исходной пленки ( $3,64\pm0,14$  ГПа). Этот факт можно объяснить концентрацией более жесткой фазы с образованием перемычек под действием сил поверхности (рис. 2, *г*) соПУИ+1,5 мас.% МQ-СП составляет  $H = 316,2\pm10,4$  МПа, тогда как в лунках она всего  $H = 164,0\pm30,6$  МПа, а на нижней поверхности пленки – 247,8±18,0 МПа (табл. 2).

Образцы	Вид фазы	Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, МПа
Со ПУИ+1,5 мас.% МQ-СП, Сторона 1	перемычки лунки	3,75 <u>+</u> 0,33 3,72 <u>+</u> 0,33	316,2 <u>+</u> 10,4 164,4 <u>+</u> 30,6
Со ПУИ+1,5 мас.% МQ-СП, Сторона 2	все фазы сферолиты поверхность пленки	2,86 ±0,14 2,85 ±0,12 2,81 ±0,07	247,9 ±17,5 254,8±15,8 241,1 ±0,1
Со ПУИ+10 мас.% МQ-СП, Сторона 1	все фазы сферолиты поверхность пленки	2,90 ±0,40 2,56 ±0,12 3,02 ±0,25	280,1 ±52,0 242,1±17,1 294,2 ±42,4
Со ПУИ+15 мас.% МQ-СП, Сторона 2	все фазы – сферолиты	2,82 <u>+</u> 0,07	174,4 <u>+</u> 23,7

Таблица 2. Различие в свойствах пленок в различных фазах и надмолекулярных образованиях

Разнообразие морфологических форм обнаружено методом ACM в образцах с 15 мас.% MQ-СП (рис. 3, 4). Предварительное сканирование зондом нижней поверхности композиционной пленки при HИ (рис. 3, *в*, *г*) также показывает высокую неоднородность поверхности. На некоторых участках поверхности на фоне темной фазы наблюдаются линейные цепочечные образования светлой фазы, которая имеет вытянутую форму (длина до 400÷500 нм, толщина 100 нм). На верхней стороне пленки имеется большое количество округлых дискообразных включений размерами несколько микрон (2–7 мкм), выступающих над поверхностью на 400–700 нм (рис. 4, *a*, *б*), что подтверждается изображением поверхности при сканировании HИ (рис. 4, *в*). Режим «Torsion» (рис. 4, *б*) выявляет зернистое строение и однородность контраста поверхности и сферических образований.

Методом НИ показано, что введение МQ-СП в соПУИ в количествах 10–15 мас.% приводит к снижению значений локальных механических характеристик по сравнению с вышеупомянутыми образцами (табл. 3). Так, значения модуля упру-



Рис. 3. Изображения поверхности пленки композиции соПУИ+15% MQ-СП, сторона «к подложке»: *a* – топография, поле 20×18 мкм; *б* – «Torsion», поле 11×11 мкм; *в* – топография при сканировании индентором Берковича с точками наноиндентирования на основной и на углубленной поверхности, поле 20×20 мкм; *г* – топография при сканировании индентором Берковича с точками наноиндентирования на основной и на углубленной поверхности, поле 10×10 мкм

гости на свободной поверхности при добавлении 11 мас.% МQ-СП составляет  $E = 2,9\pm0,4$  ГПа, а микротвердость  $H = 280\pm52$  МПа. С другой стороны, на поверхности «к подложке» эти значения ниже: модуль  $E = 2,48\pm0,20$  ГПа, микротвердость  $H=217,4\pm22,3$  МПа. Большая величина стандартного отклонения при значении микротвердости (±52 МПа) вызвана значительной разницей в механических свойствах наблюдаемых образований – островков по сравнению с поверхностью матричного полимера. Если при добавлении 1,5 мас.% МQ-СП островки, образующиеся на нижней стороне пленки, имеют близкие свойства с матрицей, то при добавлении 10 мас.% МQ-СП эти различия существенны, причем у островков свойства хуже: у островков  $E = 2,56\pm0,12$  ГПа,  $H = 242,1\pm17,1$  МПа, а у остальной поверхности  $E = 3,20\pm0,25$  ГПа,  $H = 294,2\pm42,4$  МПа.



Рис. 4. Изображения поверхности пленки композиции соПУИ+15% МQ-СП, сторона «к воздуху»: *a* – топография, поле 8,5×8,5 мкм; *б* – режим «Torsion», поле 5×4 мкм; *в* – топография поверхности при сканировании индентором Берковича с точками наноиндентирования на выступающих частицах, поле 20×20 мкм

Образцы	Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, МПа	Сила трения, <i>F</i> <sub>тр</sub> , нН	Коэффициент трения, <i>К</i> <sub>тр</sub>
СоПУИ	3,64±0,14	327 <u>+</u> 9	6,45 E+02	0,46
СоПУИ+1,5 мас.% МQ-СП	3,75 <u>+</u> 0,33	310 <u>+</u> 10	1,46 E+02	0,03
СоПУИ+10 мас.% МQ-СП	2,90 <u>+</u> 0,40	280 <u>+</u> 52	4,11 E+02	0,16
СоПУИ+15 мас.% МQ-СП	3,24 <u>+</u> 0,15	287 <u>+</u> 3	4,54 E+02	0,18

Таблица 3. Сравнение значений коэффициентов трения и сил трения, модифицированных соПУИ (поле сканирования 20×20 мкм)

Таким образом, при использовании метода НИ вдавливанием индентора в направлении, нормальном к поверхности пленок, значения локального модуля упругости для всех образцов оказались существенно выше (2,48–3,75 ГПа), чем макроскопический модуль упругости, определенный при механических испытаниях на растяжение при комнатной температуре (1,0–1,2 ГПа) [8]. Такой эффект можно объяснить упрочнением материала в зоне деформации из-за значительных ограничений пластической релаксации в области наноконтакта при НИ [9].

На изображениях исходного ненаполненного образца в режиме «Torsion» внутри лунок наблюдается тот же контраст, что и на остальной поверхности (рис. 1,  $\delta$ ). Это означает, что они имеют одинаковые коэффициенты и силу трения ( $F_{\rm Tp} = 6,45\cdot10^2$  нН и  $K_{\rm Tp} = 0,46$ ), значительно меньшую величину силы трения имеют только отдельные светлые зерна ( $F_{\rm Tp} = 4,11\cdot10^2$  нН).

Наименьшие значения коэффициентов трения обнаружены как для «темных», так и для «светлых» фаз в образце соПУИ с 1,5 мас.% смолы:  $K_{\rm rp} = 0,03$  и 0,11, соответственно.

В пленках, содержащих 10 или 15 мас.% МQ-СП, поры, каверны и каналы имеют серый цветовой контраст ( $K_{\rm rp} = 0,16-0,18, F_{\rm rp} = 4,11\cdot10^2-4,54\cdot10^2$  нH), отличающийся от более светлого контраста ( $K_{\rm rp} = 0,21-0,25, F_{\rm rp} = 5,29\cdot10^2-6,22\cdot10^2$  нH) гладкой поверхности соПУИ пленок. Следует отметить тот факт, что с увеличением содержания МQ-СП до 15 мас.% внутри «темных» образований на поверхности пленок появляются цепочечные структуры светлой фазы ( $K_{\rm rp} = 0,31, F_{\rm rp} = 7,92\cdot10^2$  нH), у которой  $K_{\rm rp}$  выше, чем у гладкой поверхности пленок (рис. 3, *a*, *б*).

Заключение. В работе продемонстрированы возможности зондовых методов в определении морфологических характеристик и значений локальных механических и трибологических свойств (локальный модуль упругости, микротвердость, коэффициенты трения и сила трения) имидсодержащих термоэластопластов и нанокомпозитов на их основе с кремнийорганической смолой. Показана зависимость экспериментальных значений силы и коэффициентов трения исследуемых образцов от скорости сканирования. Методом ACM обнаружены существенные различия в морфологии поверхности композиционных пленок в зависимости от состава. Основным морфологическим мотивом является зернистый рельеф с размерами зерен порядка 20–50 нм и большое количество пор нано-, мезо- и микроразмеров. Введение кремнийорганической смолы в концентрации более 10 мас.% приводит к микрофазовому расслоению – появлению ярко выраженных островков, и пластификационным эффектам (снижению модуля упругости).

Исследованные полимеры относятся к классу термопластичных эластомеров с повышенной теплостойкостью, они могут быть использованы для получения износостойких покрытий или первапорационных мембран для выделения ароматических углеводородов из их смесей. Полученные в работе результаты позволят контролировать технологические характеристики композиционных материалов на основе имидсодержащих полимерных матриц.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-53-00178 и БРФФИ № Ф16Р-142.

#### Список использованных источников

1. Динамическое наноиндентирование как метод исследования и харктеризации механических свойств в наноразмерном диапазоне / Ю. И. Головин [и др.] // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 76–78.

2. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : РАН Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.

3. Nanoindentation in polymer nanocomposites / A. M. Diez-Pascual [et al.] // Progress in Materials Science, 2015. – Vol. 67. – P. 1–94.

4. Modification of the thermoplastic polyheteroarylenes with aliphatic polyethers and polyesters: synthesis and dynamic mechanical properties / A. L. Didenko [et al.] // J. of Internat. Sc. Publications: Materials, Methods and Technologies, 2014. – Vol. 8. – P. 31–40. (Online), Published at: http://www.scientific-publications.net.

5. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future / A. M. Muzafarov [et al.] // Russian Chem. Rev. -2013. - T. 82, No 7. -C. 635-647.

6. Комплексная диагностика морфологии и локальных механических характеристик гибридных материалов на основе мультиблочных (сегментных) ПЭИ и МQ-смол методами ACM и наноиндентирования / Т. Е. Суханова [и др.] // XIX Междунар. симп. «Нанофизика и наноэлектроника» : труды (сб. докладов), Н. Новгород, 10–14 марта 2015 г. – Н. Новгород, 2015. – Т. 1. – С. 292–295.

7. Кузнецова, Т. А. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Н. В. Чижик, Т. И. Ширяева // Приборы и методы измерений. – 2013. – №1(6). – С. 41–45.

8. Светличный В. М., Мягкова Л. А., Матюшина Н. В. и др. // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов : сб. материалов V Междунар. конф., Москва, 26–29 нояб. 2013 г. / ИМЕТ РАН. – М., 2013. – С. 559.

9. Тарендь, М. В. Исследование методом атомно-силовой микроскопии износа поверхностей микроэлектромеханических систем / М. В. Тарендь, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. Х Междунар. конф., Минск, 13–16 нояб. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2012. – С. 164–170.

## НАНОТЕХНОЛОГИИ И АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ТЕХНОЛОГИИ «СНИЗУ-ВВЕРХ»

## С. А. Чижик

#### Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. В статье дано обоснование развития производства на базе аддитивных технологий. Приведены мероприятия, осуществленные в Республике Беларусь, по освоению данного направления. Проанализированы возможности переноса аддитивных технологий на микроуровень.

Ключевые слова: нанотехнологии «снизу-вверх»; аддитивные технологии; 3D-печать; сканирующая зондовая микроскопия.

По определению Нобелевского лауреата Р. Фейнмона, нанотехнологии являются технологиями «снизу-вверх», когда объекты (изделия) производства формируются путем цепочки присоединений «атом к атому», «молекула к молекуле». Именно таким образом реализуется процесс роста в природе. Освоение человеком данного подхода является чрезвычайно привлекательным, но на сегодняшний день нереализуемым, хотя атомарная сборка была экспериментально продемонстрирована на небольшом количестве атомов. Масштабный уровень при манипулировании отдельными атомами делает процедуры чрезвычайно сложными, что не позволяет достичь приемлемой производительности. Основой получения продуктов наноиндустрии сегодня являются обнаруженные учеными и реализованные на практике процессы самоорганизации материи в наномасштабе, например, при производстве углеродных наноструктур (фуллерены, углеродные нанотрубки), в инженерии поверхностей при нанесении функциональных нанопокрытий и др.

В последние годы внимание ученых и еще в большей степени практиков обращено к аддитивным технологиям, технологиям 3D-печати, которые, по сути, можно также отнести к технологиям «снизу-вверх». Иногда их интерпретируют как цифровые технологии. В данном случае трехмерное изделие «выращивается» по заданной программе путем последовательного присоединения элементарных объемов материала.

Существуют мнения, что парадигма развития производств на базе аддитивных технологий будет во многом определять будущее мировой экономики. Такая уверенность основана на том, что при использовании современных технологий аддитивного производства обеспечивается высокий коэффициент использования материалов, сокращение производственных издержек и себестоимости при малых партиях, снижение энергозатрат, исключения ряда технологических операций с возможностью перехода от массового производства к производству по индивидуальным заказам, когда все стадии реализации проекта находятся в единой конструкторско-технологической среде, обеспечивающей как соответствие изделия проектной документации (цифровой модели), так и возможность быстрой модификации изделия. При этом процессы, используемые в аддитивном производстве, могут быть реализованы в жидкой фазе (полимеры, фотополимеры) в стереолитографии, послойной наплавке, струйной печати, в порошкообразном состоянии (полимеры, керамика, металл) в селективном лазерном спекании, селективной лазерной плавке, в прямом лазерном спекании металлов, электронно-лучевой плавке, прямом нанесении металлов, точном лазерном формовании, в твердой фазе при послойном изготовлении объектов из листового материала, или при произвольном экструзионном формовании. Во многом интерес к развитию таких технологий связан с тем, что современные технологии аддитивного производства позволяют значительно уменьшить техногенное воздействие на окружающую среду. При использовании аддитивных технологий значительно сокращается количество обрабатываемого исходного материала (до 90 %), снижается энергоемкость производства и количество материала требующего переработки. Кроме того, аддитивное производство обеспечивает возможность производства изделий непосредственно в том месте, где они нужны, и когда они нужны, сокращая издержки на складские запасы, транспортировку, хранение и логистику.

Задача создания изделия с заданным пространственным распределением физико-химических параметров по объему может быть решена выбором применяемых материалов, их структуры, характеристик технологического процесса и рабочей среды, а также созданием оптимальной математической модели температурного поля в процессе формирования слоев при воздействии движущегося локального источника тепла (экструдера с прямым или косвенным нагревом или лазерного излучения). Анализируя основные тенденции аддитивных технологий для создания изделий из ПКМ, можно утверждать, что их применение позволяет в полной мере реализовать принципы создания материалов нового поколения.

В Республике Беларусь сделаны первые шаги по освоению аддитивных технологий, выражающиеся в создании прототипов 3D-принтеров, в первую очередь на базе термополимерных материалов, предложении самих расходных материалов, подготовке образовательных курсов и создании соответствующих кафедр в университетах. Проведен ряд семинаров по популяризации аддитивных технологий. Определены задачи исследований в области мехатроники и точной механики, аддитивного материаловедения. Намечены шаги по развитию технологий 3D-печати для индустриальных приложений. Назрела необходимость формирования научных и научно-технических программ, объединяющих усилия приборостроителей, материаловедов и IT-специалистов для интенсификации разработок и освоения в производстве аддитивных технологий.

В работе проводится параллель между нано- и аддитивными технологиями, рассматриваются возможности переноса аддитивных технологий на микроуровень. Реализация данных технологий возможна с использованием оборудования сканирующей зондовой микроскопии, в том числе в режиме многозондовых моделей. Ставятся задачи исследования элементарных процессов в 3D-печати материалов, сформированных с помощью аддитивных технологий, а также отличительных особенностей при реализации элементарных процедур аддитивного производства на микроуровне. Обсуждается возможность создания специализированного оборудования и методик для отработки режимов 3D-печати.

Реализация аддитивных технологий на микроуровне может рассматриваться как переходной этап к нанотехнологиям «снизу-вверх» путем манипулирования соответствующими объемами материалов.

## МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНАЯ СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СТРУКТУР

## В. Л. Миронов

#### Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

Аннотация. В докладе представлен один из новых методов диагностики резонансных свойств ферромагнитных структур – магнитно-резонансная силовая микроскопия на основе явления ферромагнитного резонанса. Обсуждаются применения этого метода для анализа спектров и пространственных мод колебаний намагниченности широкого круга планарных ферромагнитных наноструктур.

Ключевые слова: ферромагнитный резонанс; магнитно-резонансная микроскопия; ферромагнитные наноструктуры.

Введение. Магнитно-резонансная силовая микроскопия (МРСМ) – одно из новых, быстро развивающихся направлений диагностики магнитных и СВЧ свойств материалов, сочетающее в себе преимущества сканирующей зондовой микроскопии и методов магнитно-резонансной диагностики. В последнее время в этой области достигнуты значительные успехи, связанные, прежде всего, с детектированием резонансов предельно малых объектов – магнитных моментов единичных электронов и атомных ядер [1, 2].

Один из первых экспериментов по наблюдению локального ферромагнитного резонанса (ФМР) в образцах железо-иттриевого граната, расположенного на кантилевере зондового микроскопа, был проведен в 1996 г. [3]. В дальнейшем была реализована классическая схема исследования ФМР образцов в поле зонда магнитно-силового микроскопа (МСМ) [4], которая в настоящее время получила наиболее широкое распространение. Такая схема эксперимента обладает рядом преимуществ. Во-первых, путем расположения зонда вблизи поверхности исследуемого образца удается реализовать условия резонанса только в очень ограниченной области образца, обусловленной локальным магнитным полем МСМ зонда. Это позволяет при сканировании исследовать пространственные распределения резонансных свойств образцов. С другой стороны, приподнятием зонда можно снизить степень влияния его поля на образец и исследовать спектры и собственные моды колебаний намагниченности. Особую роль в МРСМ играет микромагнитное моделирование СВЧ колебаний намагниченности [5].

**Магнитно-резонансный микроскоп на основе МСМ «Solver HV».** В настоящее время в ИФМ РАН реализуется макет МРСМ на основе зондового микроскопа «Solver HV» (Компания «НТ-МДТ»). Данный микроскоп имеет вакуумный объем (остаточное давление до 10<sup>-5</sup> Торр). Измерительная головка

располагается внутри вакуумной камеры и произведена из немагнитных материалов. Микроскоп имеет открытую архитектуру. Он выполнен в виде отдельной головки, устанавливаемой над образцом. Подвод зонда к образцу осуществляется автоматически с помощью шагового двигателя. Сканирование осуществляется зондом. Площадь сканирования составляет 100×100 мкм, диапазон перемещений по оси  $Z - \pm 2$  мкм. Головка устанавливается на основание, оснащенное магнитами постоянного тока. Магнитное поле в плоскости образца составляет 1 кЭ, а в направлении, перпендикулярном плоскости образца – 500 Э. СВЧ-возбуждение образцов в диапазоне 0,1–10 ГГц осуществляется с помощью копланарного микрополоскового волновода. Первые эксперименты показали достаточно высокий уровень сигнала, что позволило уверенно регистрировать спектры ФМР тонкопленочных образцов пермаллоя (NeFe) и железо-иттриевого граната (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>2</sub>).

Микромагнитное моделирование ФМР в наноструктурах. Моделирование пространственных распределений намагниченности и ферромагнитного резонанса проводилось на основе численного решения уравнения Ландау-Лифшица-Гильберта для намагниченности образца с использованием стандартного пакета Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF) [6]. Расчеты проводились для системы из пермаллоя (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>) со следующими параметрами: намагниченность насыщения – 8×10<sup>6</sup> А/м, обменная константа – 1.3×10<sup>-11</sup> Дж/м, параметр диссипации – 0,01, кристаллографическая анизотропия не учитывалась. При моделировании колебаний намагниченности первоначально система приводилась в состояние равновесия, после чего к ней прикладывалось переменное магнитное поле и регистрировалась амплитуда установившихся колебаний. Частота возбуждающего СВЧ-поля изменялась в диапазоне от 0 до 14 ГГц. Внешнее постоянное магнитное поле отсутствовало. Для анализа модового состава резонансов рассчитывались временные реализации пространственных распределений колебаний компонент намагниченности при накачке на резонансных частотах [7].

Доменные стенки в нанопроволоках. Было проведено микромагнитное моделирование ферромагнитного резонанса в планарной системе, состоящей из нанопроволоки (НП) и однодоменной наночастицы (НЧ), расположенной перпендикулярно оси проволоки. Размеры нанопроволоки и наночастицы составляли 1000×100×20 нм и 300×100×20 нм соответственно. Зазор между частицей и проволокой был равен 60 нм. Переменное магнитное поле направлялось вдоль НП.

При намагничивании данной системы в однородном магнитном поле, направленном вдоль длинной оси НЧ, и последующем снятии поля проволока релаксировала в состояние с поперечной доменной стенкой. Спектр вынужденных колебаний намагниченности для этого случая представлен на рис. 1, *а*. При намагничивании вдоль проволоки доменная стенка уходила, и спектр колебаний изменялся (рис. 1,  $\delta$ ). Анализ спектров и мод колебаний показывает,



Рис. 1. Характеристики колебаний системы НП-НЧ: *а* – спектр колебаний системы с поперечной доменной стенкой; *б* – спектр колебаний системы без доменной стенки; *в* – распределение амплитуды колебаний *z*-компоненты намагниченности, связанное с пиком *l*. Границы нанопроволоки и наночастицы показаны пунктирными линиями

что интенсивный пик *l* (рис. 1, *a*) обусловлен колебаниями, локализованными в области доменной стенки. Соответствующее распределение амплитуды колебаний приведено на рис. 1, *в*. Пик *2* связан с колебаниями наночастицы.

С практической точки зрения, структуры подобного типа могут применяться в качестве переключаемых элементов в устройствах СВЧ-электроники на основе планарных волноводов.

Доменные стенки в структурах CoPt с перпендикулярной анизотропией. Другим интересным объектом являются скирмионно-подобные состояния в многослойных пленках CoPt с перпендикулярной анизотропией [8]. Одним из способов создания таких состояний является локальное облучение пленок сфокусированными пучками ионов He [9], которое приводит к уменьшению параметра анизотропии CoPt. На рис. 2 представлен спектр колебаний пленки CoPt с областями круглой формы, облученными ионами He. Пики 1 и 2 связаны с колебаниями, локализованными внутри облученных областей (рис. 2, *в* и *г*). Пик 3 обусловлен резонансом пленки как вне, так и внутри облученных областей (рис. 2, d).

Влияние МРСМ зонда на колебания намагниченности. Важным фактором МРСМ-эксперимента является влияние поля МСМ-зонда на резонансные свойства образцов. Для учета этого фактора нами проводилось моделирование ФМР полоски пермаллоя размером  $5 \times 10$  мкм в условиях воздействия поля зонда в виде однородно намагниченной сферы. На рис. 3 представлены спектр колебаний намагниченности и пространственное распределение моды колебаний, соответствующей пику 2, связанному с возмущением пленки полем зонда.



Рис. 2. Характеристики колебаний участка пленки CoPt: a – схематическое изображение участка, облученной ионами Не. Направление намагниченности облученных областей изменено на противоположное (показано светлыми стрелками);  $\delta$  – спектр колебаний намагниченности системы; e – распределение амплитуды колебаний *z*-компоненты намагниченности, связанное с пиком *l*; e – распределение амплитуды колебаний *z*-компоненты намагниченности, связанное с пиком *2*; d – распределение амплитуды колебаний *z*-компоненты намагниченности, связанное с пиком *2*; d – распределение амплитуды колебаний *z*-компоненты намагниченности, связанное с пиком *3* 

В настоящее время проводятся исследования эффектов влияния зонда в зависимости от параметров эксперимента и особенностей ферромагнитного резонанса в MPCM зондах.

Заключение. Таким образом, в работе рассмотрены возможности применения метода магнитно-резонансной микроскопии по отношению к исследованиям ферромагнитных наноструктур. Приведены результаты микромагнитного моделирования вынужденных колебаний намагниченности в планарных структурах на основе пермаллоя. Рассмотрены резонансные колебания намагниченности доменной стенки в нанопроволоке. Показана возможность перестройки спектра при перемагничивании нанопроволоки. Рассмотрены особенности спектра и модового состава колебаний намагниченности локально модифицированных пленок CoPt с перпендикулярной анизотропией. Рассмотрено влияние зонда MCM на ферромагнитный резонанс исследуемых образцов.



Рис. 3. Характеристики колебаний полоски пермаллоя: *а* – спектр колебаний ее намагниченности; *б* – распределение амплитуды колебаний *z*-компоненты намагниченности, связанное с пиком 2

Автор выражает благодарность Р. В. Гореву, Е. В. Скороходову, М. В. Сапожникову и А. А. Фраерману за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 16-02-10254).

#### Список использованных источников

1. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy / D. Rugar [et al.] // Nature. - 2004. - Vol. 403. - P. 329.

2. Nanoscale magnetic resonance imaging / C. L. Degen [et al.]// Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2009. – Vol. 106. – P. 1313.

3. Zang, Z. Observation of ferromagnetic resonance in a microscopic sample using magnetic resonance force microscopy / Z. Zang, P. C. Hammel, P. E. Wigen // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68. – P. 2005.

4. Ferromagnetic resonance force spectroscopy of individual submicron-size samples / O. Klein [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 144410.

5. Ferromagnetic resonance micromagnetic studies in patterned permalloy thin films and stripes / G. R. Aranda [et al.] // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 093908.

6. Donahue, M. J. OOMMF User's Guide / M. J. Donahue, D. G. Porter // Interagency Report NISTIR 6376, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, http://math.nist.gov/oommf.

7. Горев, Р. В. Моделирование ферромагнитного резонанса в микрополоске прямоугольной формы / Р. В. Горев, В. Л. Миронов, Е. В. Скороходов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 3. – С. 37.

8. Skyrmion states in multilayer exchange coupled ferromagnetic nanostructures with distinct anisotropy directions / A. A. Fraerman [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. -2015. - Vol. 393. - P. 452.

9. Magnetic properties of He+-irradiated Pt/Co/Pt ultrathin films / T. Devolder [et al.] // Phys. Rev. B. - 2001. - Vol. 64. - P. 064415.

## АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕТОК КРОВИ. КОРРЕЛЯЦИЯ С РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

### Н. М. Антонова

#### Институт механики, Болгарская академия наук, София, Болгария

Аннотация. В работе представлен литературный обзор о возможностях использования атомно-силовой микроскопии в качестве основного метода исследования для изучения механических свойств биологических клеток. Проанализирована связь результатов атомно-силовой микроскопии с данными, полученными с использованием других методов исследования механических и реологических свойств клеток. Приведены примеры применения метода атомно-силовой микроскопии для изучения механических свойств эритроцитов у пациентов с сахарным диабетом второго типа и у здоровых лиц.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; клетки крови; локальный модуль упругости; реологические свойства крови; деформируемость эритроцитов.

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из множества методов, которые в настоящее время используются для оценки механических свойств живых клеток. Эти методы включают также аспирацию с помощью микропипеток, измерение вязкости в условиях сдвигового потока жидкости при высоких скоростях сдвига, оптический пинцет и другие. С использованием одних методов определяют ответ на механическое напряжение, приложенное к целой клетке (аспирация в микропипетке) или к целому объему суспензий эритроцитов (вязкость в условиях сдвигового потока жидкости), с помощью других определяют механический ответ клетки на локально приложенное напряжение (как при АСМ-идентировании, оптических пинцетов и магнитной крутящей цитометрии). По сравнению с другими локальными методами измерения, АСМ имеет преимущество визуализации идентированных клеток с разрешением в несколько нанометров, прецизионный контроль положения зонда и управление скоростями его подвода/отвода в силовой спектроскопии, а также использование зондов различной формы (сферические, пирамидальные, конические) [1, 2]. Тем не менее интерпретация экспериментальных данных живых клеток, полученных с помощью АСМ-идентирования, часто бывает затруднительна. Это происходит потому, что реакция живых клеток на индентирование определяется их свойствами, а именно вязкостью, упругостью, вязкоупругостью и адгезией.

Живые клетки оказывают сложное противодействие на приложенное механическое напряжение, ответ на которое определяется такими их свойствами, как вязкость, деформируемость, упругость, вязкоэластичность и способность адгезировать и агрегировать. Существует ряд подходов, позволяющих проводить оценку упругих свойств клеток, каждый из которых имеет определенные ограничения и недостатки. Деформируемость является одним из основных реологических параметров эритроцитов и других клеток крови. Механические свойства красных клеток крови могут быть оценены с помощью нескольких методов, но все эти методы позволяют определить среднюю деформируемость эритроцитов путем измерения их способности изменять свою форму под действием силы, действующей на клетки в целом. Атомно-силовая микроскопия дает возможность изучать не только морфологию отдельной клетки, но и оценить топографию поверхности мембраны и ее эластичность.

В то же время имеющиеся литературные данные о механических свойствах клеток часто противоречивы, что вызвано отсутствием единообразия измерений, и, следовательно, затрудняет количественный анализ и сравнение результатов исследований. В связи с этим разработка общих методологических подходов применения методов АСМ и, в частности, процедуры статической силовой спектроскопии для измерения локальных упругих и адгезионных характеристик клеток, а также разработка критериев оценки состояния клеток крови на основании данных о локальных механических свойствах клеток является целью многих исследований.

Результаты и обсуждение. В работах многих авторов представлены результаты изучения локальных механических свойств мембран эритроцитов у больных с сахарным диабетом 2-го типа (СД2) с помощью атомно-силового микроскопа [3]. Данные, полученные в работе Е. Дрозд и соавторов [3], показали возможности атомно-силовой микроскопии для оценки морфологических характеристик клеток и топографии поверхности мембран эритроцитов. Описанный авторами метод дает новое понимание оценки вязкоупругих свойств красных клеток крови для некоторых заболеваний, таких как СД2. Е. Дрозд и соавторы [3] наблюдали, что изменчивость структурных и механических свойств красных клеток крови у пациентов с СД2 выше, чем у здоровых лиц. У пациентов с СД2 была снижена деформируемость мембран эритроцитов. При исследовании локальной эластичности различия выявляются существенно больше, чем при интегральной характеристике. Одной из причин нарушения функционального состояния красных клеток крови, как считают авторы, может быть накопление продуктов перекисного окисления липидов, которое имеет место при данной патологии. Перекисное окисление липидов (ПОЛ) у пациентов с СД2 способствует нарушению проницаемости мембран, ингибированию синтеза проинсулина и разрушению клеток. Таким образом, исследование показало, что анализ с помощью АСМ дает возможность определить не только локальный модуль упругости мембраны клетки, но и распределение изменений формы. Кроме того, этот метод оказался более чувствительным к оценке деформируемости эритроцитов.

Механические свойства мембраны эритроцита были исследованы с помощью атомно-силового микроскопа М. Fornal и соавт. в работе [4]. Измерения проводились на образцах крови, взятых у семи пациентов, больных сахарным диабетом, и восьми здоровых лиц. Для каждого образца крови было построено распределение модуля Юнга. Было установлено, что как среднее значение, так и ширина распределения у больных сахарным диабетом превышает соответствующие результаты для здоровых лиц в три раза [4].

В работе [5] исследована взаимосвязь между показателями деформируемости эритроцитов – модулем упругости, определяемым методом ACM, и показателем Тк, обусловленным путем измерения вязкости крови и плазмы и вычисления по формуле Тейлора, у здоровых лиц и у пациентов с СД2. Установлена высокая положительная корреляция между жесткостью эритроцитов, измеренной с помощью атомно-силовой микроскопии и индексом деформации, определенным с использованием гемореологического теста.

Атомно-силовой микроскоп является мощным и перспективным инструментом в исследованиях локальной клеточной деформируемости, а также предоставляет широкие возможности использования АСМ для оценки средней клеточной деформируемости. Для подтверждения достоверности в оценке клеточной деформируемости методом АСМ проведено исследование корреляции между жесткостью мембраны эритроцита, измеренной с использованием АСМ, и индексом деформации, определенным с помощью гемореологического теста. Образцы крови были взяты у 5 пациентов с СД2 и 5 здоровых, не страдающих ожирением, лиц. Деформируемость эритроцитов определяли с помощью АСМ и гемореологического теста. Высокая корреляция ( $\Gamma = 0,907, p = 0,000 < 0,01$ ) была установлена между средней жесткостью эритроцитов, определенной методом АСМ, и индексом деформации, полученным с помощью гемореологического теста [6]. Кроме того, было выявлено, что средняя жесткость и индекс деформации эритроцитов у пациентов с СД2 были значительно выше, чем у здоровых лиц, не страдающих ожирением (p = 0,007 и p = 0,003). Результат согласуется с ухудшением формы эритроцитов у пациентов с СД2.

Методом АСМ [7] изучали влияние наночастиц полиакриловой кислоты (РАА) звездовидной макромолекулы с гидродинамическим радиусом 14 нм на структуру и механические свойства мембран эритроцитов у пациентов с СД2. Поведение этих наночастиц сравнивали с линейными РАА с различной степенью полимеризации. Существенных изменений в структуре мембран эритроцитов не происходило и следов полимерных цепей или наночастиц установлено не было. Показано, что после инкубирования клеток в присутствии линейного РАА с Mn = 20 000 Da и 225 000 Da имели место изменения модуля упругости, обусловленные взаимодействием полимерных цепей с компонентами клеточной мембраны. Инкубирование с наночастицами в форме звезды с Mn = 57 000 Da приводит к минимальным изменениям структуры мембран и свойств клеток. Таким образом, эти наночастицы могут быть рекомендованы для применения как одна из перспективных форм доставки лекарственных средств в фармакотерапии различных заболеваний.

С помощью АСМ проведены количественные исследования по определению влияния различных дорогих микродобавок на механические свойства мягких полимерных пленок с характерным модулем Юнга несколько мегапаскалей в условиях, когда стандартные испытания не применимы.

Проведены количественные неразрушающие исследования топографии и механических свойств живых биологических клеток L41 и A549 [2]. Установлена существенная разница в топографии и величине модуля Юнга клеток. Показано, что значительное (на 80–90%) снижение уровня мембранного холестерина клеток K562 сопровождается увеличением модуля Юнга субмембранных структур клетки в 1,5 раза.

Полученные результаты указывают на хорошие перспективы применения специализированных ACM-зондов для развития новых диагностических технологий в клеточной биологии.

Заключение. Использование ACM является мощным инструментом для количественного и качественного исследований механических свойств различных живых клеток. Надежность метода доказывается результатами сравнительных исследований по изучению механических свойств клеток с использованием других, в частности, гемореологических методов для определения деформируемости эритроцитов. Перечисленные выше преимущества ACM делают его перспективным методом для изучения структуры и физико-механических свойств клеток.

В связи с этим разработка общих методологических подходов применения методов ACM для измерения локальных упругих и адгезионных характеристик клеток, а также разработка критериев оценки состояния клеток крови на основании данных о локальных механических свойствах клеток является целью многих исследований. Сравнение полученых методом ACM локальных механических характеристик клеток и реологических свойств крови у пациентов с СД2 доказывает их взаимосвязь и взаимозависимость.

Благодаря новым экспериментальным возможностям и интенсивному развитию ACM к настоящему времени получены новые научные результаты в различных областях физики, биофизики и биологии: нанометровое пространственное разрешение при анализе поверхности, неразрушающий характер исследований для широкого класса образцов и сред, возможность локальной оценки физико-механических свойств микро- и нанообъектов, что определяет широкие перспективы использования ACM в различных областях биомедицинской науки.

Работа выполнена в рамках проекта двухстороннего сотрудничества между Институтом механики БАН и Институтом тепло- и массообмена им. Лыкова НАН Беларуси.

#### Список использованных источников

1. Sirghi, L. Atomic Force Microscopy indentation of living cells / L. Sirghi // Microscopy: Science, Technology, Applications and Education A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.), 2010. – P. 433–440.

2. Няпшаев, И. А. Атомно-силовая микроскопия механических свойств различных наносистем / И. А. Няпшаев: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – СПб.: Физико-технический институт им. Йоффе РАН, 2013. http://www.dissercat.com/content/atomno-silovaya-mikroskopiyamekhanicheskikhsvoistv-razlichnykh-nanosistem. 3. Drozd, E. S. Mechanical characteristics of erythrocyte membranes in patients with type 2 diabetes mellitus / E. S. Drozd, S. A. Chizhik, E. E. Konstantinova // J. Series on Biomechanics. – 2010. – Vol.  $25. - N_{2} - 204. - P. 53-60.$ 

4. Erythrocyte stiffness in diabetes mellitus studied with atomic force microscope / M. Fornal [et al.] // Clinical Hemorheology and Microcirculation. – 2006. – Vol. 35, № 1–2. – P. 273–276.

5. Кръстев, Р. Изследване морфологичните и механичните характеристики на еритроцитната мембрана. Зависимост с реологичните свойства на кръвта / Р. Кръстев. – Дипломна работа за степен «магистър». – София : Софийски университет, Физически факултет, 2011.

6. Quantification of the erythrocyte deformability using atomic force microscopy: Correlation study of the erythrocyte deformability with atomic force microscopy and hemorheology / Chen XianXian [et al.] // Clinical Hemorheology and Microcirculation. -2009. -Vol. 43. -N2. -P. 241-249.

7. Influence of polyacrylic acid nanoparticles on the elastic properties of RBCs membranes in patients with diabetes mellitus type 2 / G. B. Melnikova [et al.] // Series of Biomechanics. – 2015. – Vol. 29. –  $N_{0}$  4. – P. 12–29.

## ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ТРЕХСЛОЙНЫХ Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> МИКРОКАНТИЛЕВЕРАХ

#### И. И. Амиров, Р. В. Селюков, В. В. Наумов

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, Ярославль, Россия

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния низкоэнергетической ионной обработки в аргоновой плазме высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда на внутренние напряжения в трехслойных Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> микрокантилеверах. Внутренние напряжения определяли по величине изгиба микрокантилеверов. По данным рентгеноструктурного анализа пленок Pt определено влияние ионно-плазменной обработки на их внутренние напряжения. Показано, что в зависимости от условий плазменной обработки в ней развиваются как растягивающие напряжения, так и напряжения сжатия.

Ключевые слова: трехслойный микрокантилевер; пленки металлов; внутренние напряжения; обработка; плазма; рентгеноструктурный анализ.

Введение. Одно-двухслойные и многослойные микрокантилеверы (МК и ММК) являются основными элементами многих микроэлектромеханических устройств. Они используются в качестве чувствительных элементов различных биосенсоров, датчиков инфракрасного излучения [1, 2]. Чувствительность таких датчиков во многом определяется механическими свойствами материала микрокантилеверов. Остаточные напряжения в пленке, которые возникают при их изготовлении, обычно приводят к нежелательному изгибу, что существенно влияет на характеристики датчиков. Поэтому задача получения пленок с необходимыми напряжениями в слоях микрокантилеверов и управления внутренними напряжениями в них является предметом многочисленных исследований [3-6]. Напряжениями в пленке после ее нанесения можно управлять различными способами, среди которых плазменная обработка поверхности МК-ионами низкой энергии является наиболее эффективной [4–6]. Нами ранее показано, что обработка поверхности пленки Pt в плотной аргоновой плазме ВЧ индукционного разряда приводит к значительному изменению морфологии поверхности даже при энергии ионов меньше порога распыления [7]. Поэтому можно полагать, что бомбардировка поверхности в плазме при низкой энергии, но высокой плотности ионного потока, которая в десятки раз выше обычно используемых источников ионов, должна привести к изменению внутренних напряжений в пленке Pt. Цель данной работы – исследование влияния аргоновой ионно-плазменной обработки на внутренние напряжения трехслойного Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> микрокантилевера.

Напряжения в пленках Pt исследовали на основе данных рентгеноструктурного анализа (PCA). Эти данные особенно важны для анализа отработки магнетронного напыления пленки металла. Напряжения в материале микрокантилевера определяли по его изгибу, используя формулу Стоуни [8].

Эксперимент. Изготовлены наборы ММК разной длины и ширины. Длина изменялась от 10 до 100 мкм с шагом 10 мкм, а ширина от 2 до 10 мкм с шагом 2 мкм. Технология изготовления Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> ММК включала следующие операции:

1. Термическое окисление пластины Si КДБ-0,1 (100) диаметром 100 мм. Толщина SiO<sub>2</sub> = 0,85 мкм.

 Нанесение фоторезиста и формирование в нем рисунка кантилеверов для взрывной фотолитографии.

3. Нанесение магнетронным способом сначала адгезионного слоя Ті толщиной 10 нм, затем слоя Pt толщиной 80 нм.

4. Формирование методом взрывной литографии рисунка кантилеверов.

5. Травление в плазме  $C_4F_8$  слоя SiO<sub>2</sub>.

6. Операция вывешивания микрокантилеверов путем травления Si в плазме SF<sub>6</sub> на глубину 10 мкм и 15 мкм. При этом в результате изотропного травления кремний под кантилевером удалялся. Образцы для PCA, размером 16×16 мм, представляли собой пленочные структуры Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> на кремниевой подложке, изготовленные без стадий 2 и 4, и обработанные аналогично образцам с MMK.

Обработку ММК осуществляли в реакторе аргоновой плотной плазмы ВЧ индукционного (ВЧИ) разряда низкого давления, описание которого подробно приведено в [7]. Условия обработки были следующими: мощность ВЧ разряда (частота f = 13,56 МГц) составляла 800 Вт, давление и расход Аг были 0,07 Па и 10 нсм<sup>3</sup>/мин (при нормальных условиях), соответственно. Образцы устанавливались на алюминиевом держателе, который помещался на охлаждаемый ВЧ-электрод. Подаваемую на него ВЧ-мощность смещения  $W_{\rm см}$  изменяли в диапазоне от 0 до 100 Вт. Возникающий отрицательный потенциал самосмещения  $U_{\rm см}$  на держателе подложки соответствовал средней энергии падающих ионов. Время обработки изменяли от 30 до 600 с.

Величину отклонения конца кантилевера от плоскости определяли по глубине фокусировки оптического микроскопа NEOFOT с погрешностью 0,5 мкм. Контроль изгиба MMK осуществляли с использованием электронного микроскопа Supra-40 (Carl Zeiss).

Съемка  $\theta$ –2 $\theta$  дифрактограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-3М с шагом по углу 2 $\theta$ , равным 0,02°. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с медным анодом. Напряжения в Рt пленках определяли по изменению межплоскостного расстояния  $d^{(111)}$  для плоскостей (111), параллельных пленке, относительно  $d^{(111)}$  для эталона, свободного от напряжений, по формуле [9]:

$$\sigma = -\frac{E}{2\nu} \frac{d_{\text{film}}^{(111)} - d_{\text{etalon}}^{(111)}}{d_{\text{etalon}}^{(111)}},$$
(1)

где E – модуль Юнга для пленки платины (140 ГПа [10]), v – коэффициент Пуассона, равный 0,36,  $d_{\text{film}}^{(111)}$ ,  $d_{\text{etalon}}^{(111)}$  – межплоскостные расстояния для исследуемой пленки и эталона соответственно. В качестве эталона выбран плоскопараллельный фрагмент использованной при нанесении пленок Рt мишени, подвергнутый серии отжигов в вакууме при температурах 500–600 °C.

Плазменной обработке подвергались как термостатированные, так и не термостатированные образцы. Термостатирование осуществляли путем установления образца на охлаждаемой Al подложке на теплопроводящей вакуумной смазке. Температура образца при обработке была комнатной (не выше 30 °C). В случае, если образцы ММК устанавливались на подложке без использования вакуумной смазки (нет термостатирования), то в зависимости от времени обработки и энергии бомбардирующих ионов они нагревались в плазме до температуры 100–250 °C.

Результаты и их обсуждение. Изготовленные, не обработанные в плазме образцы ММК слабо отклонялись в сторону подложки. Отрицательное отклонение свободного конца микрокантилевера (длиной 100 мкм) от плоскости составляло 3–4 мкм (рис. 1, *a*), которое не зависело от ширины ММК (2, 4, 6, 8, 10 мкм), но зависело от его длины. Более короткие микрокантилеверы были практически прямыми. Слабый изгиб вниз изготовленных Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> ММК свидетельствует, что после нанесения пленок Pt и Ti, проведения плазменных процессов травления во фторуглеродной плазме и плазме SF<sub>6</sub> внутренние напряжения в них и в SiO<sub>2</sub> почти скомпенсированы. Измерения напряжений в пленке Pt методом PCA показали, что после ее нанесения в ней возникли напряжения сжатия величиной до 900 МПа. После проведения процессов обработки ее в плазме C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> и SF<sub>6</sub> величина напряжения сжатия осталась на прежнем уровне. Необходимо отметить, что после операции вывешивания микрокан-



Рис. 1. Вид изготовленных Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> MMK: до (а) и после (б) обработки в плазме Ar

тилевера произошла некоторая релаксация внутренних напряжений в слоях металлов и SiO<sub>2</sub>. Известно, что практически прямые многослойные микрокантилеверы можно получить, если напряжения в слоях скомпенсированы [4]. В нашем случае, если напряжения в пленке Pt сжимающие, то в пленках Ti и SiO<sub>2</sub> должны быть обратные по знаку компенсирующие напряжения растяжения. Обычно считают, что в пленке термического SiO<sub>2</sub>, наоборот, развиваются напряжения сжатия. Однако их величина зависит от условий окисления и поэтому SiO<sub>2</sub> микрокантилеверы получают даже прямыми [11]. На возникновение напряжений растяжения в слое SiO<sub>2</sub> может повлиять нанесение на нее пленки Ti. В самой пленке Ti нанометровой толщины какие-либо значительные напряжения не должны возникать.

Обработка ММК при комнатной температуре (образцы термостатированы) при низких энергиях ионов (15–20 эВ) показала, что с увеличением времени обработки до 300 с отрицательное отклонение микрокантилеверов длиной 100 мкм увеличивался до 9 мкм. В этом случае конец кантилевера уже достигал кремния. Можно отметить, что если перед стадией освобождения образцы предварительно обработать в Ar плазме ( $W_{\rm cm} = 50$  BT) в течение 300 с при комнатной температуре, то после освобождения это также приводило к увеличению отрицательного отклонения конца кантилевера на 3–6 мкм. Эти данные свидетельствовали, что ионная бомбардировка поверхности Pt при комнатной температуре приводит к увеличению в ней напряжений сжатия.

Если далее такие ММК подвергнуть распылению при средней энергии ионов 55 эВ, ( $W_{\rm cM} = 100$  Вт), то их отклонение будет уменьшаться, и после полного удаления слоя Pt изгиб уже Ti/SiO<sub>2</sub> микрокантилевера (длина 100 мкм) был минимальным и составлял 2–3 мкм. Более короткие МК были ровными. Эти эксперименты подтверждают, что пленка Pt имеет сжимающие напряжения.

Другое изменение наклона ММК наблюдалось при его обработке без термостатирования, когда он нагревался приблизительно до 250 °С (режим плазменного отжига (ПО). Если перед стадией вывешивания образец предварительно поместить в Ar плазму ( $W_{\rm CM} = 50$  BT) на 120, 300 с, то это приводило к появлению сильного изгиба ММК вверх на 25–33 мкм (рис. 1,  $\delta$ ), т. е. ионно-плазменная обработка Pt при повышенных температурах вызывала смену напряжений в металле от сжимающих к растягивающим. Их величина, определенная по формуле Стоуни, равнялась 450–600 МПа. Растягивающие напряжения возникали в первоначально сжатых тонких пленках Pt также при бомбардировке их ионами Ar<sup>+</sup>, но более высокой энергии (500 эВ) [6].

Измерения методом PCA напряжений в пленках Pt, подвергнутых ионноплазменной обработке в течение 120 и 300 с при повышенной температуре, показали, что напряжения в пленках были уже растягивающими. Их величина в обоих случаях была одинаковой и равнялась 730 МПа. Эти данные соответствовали результатам определения напряжений по изгибу ММК. Полученные методом PCA более высокие остаточные напряжения Pt, чем их величины, найденные по формуле Стоуни, объясняются тем, что у ММК произошла частичная релаксация напряжений в результате вывешивания.

Эксперименты показали, что уже кратковременная (60 с) обработка ММК в режиме ПО приводила к значительному его изгибу. При дальнейшей его обработке изгиб увеличивался до определенного уровня (кривая 1, рис. 2). Изгиб другого образца, начальное время обработки которого было больше (120 с), был выше и не изменялся с увеличением времени обработки (кривая 2, рис. 2). Эти результаты свидетельствовали о том, что нагрев пленки приводит к развитию напряжений растяжения в слое ММК.

Для проверки влияния тем-



Рис. 2. Изменение отклонения конца ММК (длина 100, ширина 8 мкм) от времени обработки в плазме Аг.  $W_{\rm CM} = 50~{
m Br}$ 

пературы на развитие напряжений в Pt проведены эксперименты по измерению величины отклонения ММК после разных условий термической обработки. Для этого перед стадиями травления SiO<sub>2</sub> и вывешивания один образец подвергался вакуумному отжигу в течение 30 мин при температуре 250-300 °С. Другой образец подвергался нагреву в плазме ( $W_{cm} = 50$  Вт, 120 с), но сами микрокантилеверы не подвергались ионной бомбардировке. В процессе обработки они были закрыты кремниевой пластинкой и их нагрев осуществлялся через подложку. Третий, контрольный образец был подвергнут плазменной обработке с открытыми микрокантилеверами. Далее все образцы подвергались операциям травления SiO<sub>2</sub> и изотропного травления Si (вывешивание кантилеверов). После операции вывешивания изгиб трех образцов ММК был разным. В первом случае отклонение составляло 10 мкм, во втором 20, а в третьем 26 мкм. Эти данные свидетельствовали о том, что нагрев образцов и плазменный отжиг влияет на развитие растягивающих напряжений в слое металла. Однако режим обработки, когда образец нагревается в процессе плазменной обработки (режим ПО), является более эффективным способом воздействия на напряжения в пленке Pt.

Заключение. Таким образом, показано, что в зависимости от условий ионноплазменной обработки в слое Pt развиваются как растягивающие напряжения, так и напряжения сжатия.

#### Список использованных источников

1. Cantilever-based sensing: the origin of surface stress and optimization strategies / M. Godin [et al.] // Nanotechnolgy. – 2010. – Vol. 21, № 7. – 075501.

2. Optomechanical Uncooled Infrared Imaging System: Design, Microfabrication, and Performance / Y. Zhao [et al.] // J. Microelectro-mech. Systems. – 2002. – Vol. 11, № 2. – P. 136–146.

3. Huang, S. Study of gradient stress in bimaterial cantilever structures for infrared applications / S. Huang, X. Zhang // J. Micromech. Microeng. – 2007. – Vol. 17, № 7. – P. 1211–1219.

4. Elimination of initial stress-induced curvature in a micromachined bi-material compositelayered cantilever / R. Liu [et al.] // J. Micromech. Microeng. – 2013. – Vol. 23, № 9. – 095019.

5. Su, W.-S. Modification of the mechanical properties of SiO<sub>2</sub> thin film using plasma treatments for micro-electro-mechanical systems applications / W.-S. Su, H-Y. Huang, W. Fang // Japanese Journal of Applied Physics. -2008. - Vol. 47, No 6. - P. 5242-5247.

6. Stress evolution in platinum thin films during low-energy ion irradiation / W.-L. Chan [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, № 20. – 205405.

7. Влияние энергии ионов на морфологию поверхности пленки платины при высокочастотном ионно-плазменном распылении / И. И. Амиров [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, № 2. – С. 68–75.

8. Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature and microstrucutre / E. Chason [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111, № 8. – 083520.

9. Fu, E. G. Mechanisms for ion-irradiation-induced relaxation of stress in mosaic structured Cu thin films / E. G. Fu, Y. Q. Wang and M. Nastasi // J. Phys. D. – 2012. – Vol. 45, № 49. – 495303.

10. Measurement of the elastic modulus of nanostructured gold and platinum thin films / M. C. Salvadori [et al.] // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, № 15. – 153404.

11. Peters, T. J. Fabrication and characterization of suspended beam structures for SiO<sub>2</sub> photonic MEMS / T. J. Peters, M. Tichem // J. Micromech. Microeng. -2015. - Vol. 25. -105003.
## О НЕКОТОРЫХ ПОЛЕЗНЫХ МЕТОДИКАХ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

## А. Г. Темирязев

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

Аннотация. Рассмотрены примеры использования трех режимов сканирования: диссипативной моды – для сканирования с высоким латеральным разрешением; вертикальной моды – для исследования поверхностей с развитым профилем; режима многократного сканирования с компенсацией дрейфа – для получения серии магнитно-силовых изображений.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; сканирующая зондовая микроскопия, магнитно-силовая микроскопия

Введение. Качество изображений, получаемых с помощью атомно-силового микроскопа (ACM), во многом зависит от выбора оптимального режима сканирования. Следует отметить, что здесь нет универсального решения – выбор определяется свойствами поверхности образца, его профилем, требуемым латеральным разрешением. В данной работе мы рассмотрим некоторые методики, позволяющие добиться хорошего результата в случае, когда стандартные приемы сканирования оказываются малоэффективными.

Диссипативная мода как способ достижения высокого латерального разрешения. Наибольшее распространение в АСМ измерениях получил режим амплитудной модуляции (АМ). Это динамическая мода (известная также как tapping mode или полуконтактная мода), в которой кантилевер совершает механические колебания под действием сигнала генератора накачки, настроенного на частоту, близкую к резонансной частоте кантилевера. В диссипативной моде (ДМ) [1], так же как и в режиме АМ, мощность генератора фиксирована, а уменьшение амплитуды колебаний кантилевера при его приближении к поверхности позволяет обратной связи поддерживать постоянное расстояние между зондом и образцом. Единственное различие заключается в том, что в ДМ частота генератора не постоянна, как при АМ, а отслеживает изменение резонансной частоты кантилевера (подобно тому, как это делается в режиме частотной модуляции). При измерениях в ДМ полезно бывает наряду с топографией записывать сигнал изменения резонансной частоты, поскольку он позволяет зарегистрировать мельчайшие детали структуры поверхности. Для примера на рис. 1 представлены результаты сканирования поверхности пальмитил-пальмитата, нанесенного на графит. Рис. 1, а, б показывают рельеф поверхности и сдвиг резонансной частоты при сканировании относительно большой площади 100×100 нм<sup>2</sup>. С хорошим контрастом видна ламеллярная структура с периодом около 4 нм. При сканировании меньшей площади (рис. 1, *в*) на частотном изображении различима внутренняя структура ламелей с периодом около 0,6 нм. Таким образом, ДМ позволяет при сканировании на воздухе получить латеральное разрешение на уровне лучших результатов, достижимых другими методами.

Основным преимуществом ДМ является то, что для этого режима можно выработать очень простую процедуру выбора оптимальных параметров сканирования. Действительно, для достижения высокого разрешения мало иметь острый зонд, необходимо задать два важных параметра: амплитуду колебаний зонда вдали от поверхности  $A_0$  и амплитуду, при которой проводится сканирование  $A_{\rm SP}$ . Измерения при неудачно выбранных параметрах могут



Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пальмитил-пальмитата (*a*) и изменение резонансной частоты (*б*) при сканировании площади 100×100 нм<sup>2</sup>; изменение резонансной частоты (*в*) при сканировании площади 8×8 нм<sup>2</sup>; изменение амплитуды (*г*) и резонансной частоты (*д*) колебаний зонда при подводе к поверхности образца; (*е*) – зависимость сдвига частоты от амплитуды колебаний

привести к деградации кончика зонда. В свою очередь, острота иглы является определяющим фактором, чем острее игла, тем при меньшей начальной амплитуде следует проводить сканирование. Таким образом,  $A_0$ , равная 15 нм, может оказаться слишком малой для одного зонда и слишком большой для более острой иглы. В случае ДМ выбор оптимальной амплитуды можно провести на основании анализа кривых подвода зонда к поверхности (зависимостей амплитуды A и частоты колебаний от расстояния z). При слишком малых начальных амплитудах частота монотонно спадает с уменьшением z. Мы увеличиваем  $A_0$ , пока на частотной зависимости не появляется разворот резонансной частоты – рис. 1, d. Это и будет искомое значение  $A_0$ . Далее необходимо определить  $A_{SP}$ . Амплитуда A, соответствующая минимуму на частотной зависимости, будет хорошим начальным выбором. Чтобы найти ее, достаточно построить график зависимости частоты как функции A – рис. 1, e. В данном случае мы видим, что  $A_{SP}$  будет равно примерно 80% начальной амплитуды  $A_0$ . Далее можно уточнить это значение в процессе сканирования.

Вертикальная мода – сканирование поверхности с развитым профилем. Измерение профиля поверхности при АСМ сканировании обычно осуществляется с помощью пропорционально-интегрально-дифференциальной (ПИД) обратной связи, поддерживающей постоянную амплитуду колебаний зонда за счет изменения высоты. При работе с образцами, имеющими развитый профиль поверхности (вертикальные стенки, узкие колодцы и т. д.), настроить такую обратную связь бывает весьма сложно. Изменение площади контакта иглы с поверхностью вблизи стенок может приводить к залипанию зонда и, как следствие, нестабильности. В режиме вертикальной моды (ВМ) [2] ПИД регулятор не используется, замер высоты производится при приближении иглы к поверхности с постоянной скоростью в момент падения амплитуды до определенного уровня А1. При этом никаких латеральных перемещений зонда не производится. Переход в следующую точку плоскости осуществляется только после отвода зонда от поверхности, при условии, что амплитуда колебаний превышает уровень  $A_2$ , где  $A_2$  на 5–10% выше, чем  $A_1$ . Таким образом, преимуществом ВМ является отсутствие генерации обратной связи вблизи стенок (поскольку ПИД регулятор не работает) при относительно быстром сканировании плоских участков (поскольку А2 лишь незначительно превышает  $A_1$ ). В то же время, BM – это динамическая мода, в которой используются резонансные колебания кантилевера, и можно реализовать слабое взаимодействие зонда с образцом.

Режим ВМ обеспечивает адаптивное сканирование, скорость которого в значительной степени определяется профилем поверхности. Он крайне эффективен при больших перепадах высот и наличии вертикальных стенок. В качестве примера на рис. 2, *а* представлено изображение торца ACM-зонда, полученное таким методом. В то же время опыт использования ВМ показал, что этот режим может быть весьма полезен и при сканировании менее экзотических объектов. Возможность работы с малыми амплитудами колебаний на образцах с неизвестным профилем существенно увеличивает срок службы зондов и повышает процент выхода изображений, не требующих последующей обработки. На рис. 2, *б* показана поверхность, на которой наряду с пирамидами высотой в несколько сот нанометров имеется множество ростовых ступеней с перепадом в 1 нм. Обработка подобного изображения с целью устранения дефектов сканирования представляет существенные сложности. В данном же случае приведено необработанное изображение, на котором без заметных искажений видны все особенности поверхности.

Серия магнитных измерений по заранее измеренной топографии поверхности. В исследованиях методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) обычно используется двухпроходная методика. На первом проходе измеряется профиль поверхности вдоль одной линии скана, на втором – влияние дальнодействующего магнитного взаимодействия при движении зонда, повторяющем профиль на некотором удалении от поверхности. Такой способ не очень удобен при исследовании перемагничивания образцов. Во-первых, поскольку необходимо при разных магнитных полях снять серию МСМ-изображений с одного и того же участка поверхности, многократное измерение его топографии приводит к напрасной трате времени. Во-вторых, магнитный зонд при



Рис. 2. *а* – АСМ изображение АСМ зонда. Виден торец консоли и игла зонда; *б* – поверхность пленки теллурида висмута



Рис. 3. ACM (*a*) и MCM (*б*) изображения образца, в котором на приподнятых квадратах нанесена пленка пермаллоя, а между ними поверхность покрыта пленкой кобальта

измерении профиля находится близко к поверхности, что может приводить к существенной перестройке доменной структуры образца под влиянием поля зонда. В некоторых случаях, например для относительно плоских образцов, удается решить эти проблемы, проводя МСМ сканирование по плоскости или гладкой поверхности, не повторяющей форму образца. Однако этот метод не всегда эффективен. На рис. 3, а изображена поверхность образца, в котором участки, покрытые пермаллоем (квадраты) расположены на 70 нм выше поверхности, покрытой кобальтом. Типичная магнитная структура такого образца, снятая двухпроходной методикой, представлена на рис. 3, б. Очевидно, что при сканировании по плоскости расстояние до пленки кобальта будет очень велико, и качество МСМ-изображения - достаточно низкое. Один из возможных путей решения проблемы – снять топографию всего исследуемого участка и далее использовать эти данные при многократном МСМ-сканировании. Чтобы осуществить это, необходимо длительное время поддерживать постоянство амплитуды и резонансной частоты колебаний кантилевера, а также избежать проблем, связанных с дрейфом образца. Вероятно, этого можно добиться за счет стабилизации всех внешних параметров: температуры, давления, влажности и т. д. Мы использовали другой путь. Был разработан алгоритм, согласно которому после снятия каждого МСМ-изображения проводилась автоматическая подстройка параметров сканирования и компенсация дрейфа образца. Для решения последней задачи использовался способ, который ранее успешно применялся в сканирующей туннельной микроскопии [3, 4], после каждого МСМ-сканирования запускалась процедура автоматического поиска определенного выступа на поверхности, по координатам которого проводилась корректировка положения поля сканирования. Такой метод позволяет с точностью в несколько нанометров компенсировать дрейфы в течение длительного времени (до нескольких суток). Это дает возможность получить несколько сот МСМ-изображений, дающих детальное представление о перестройке доменной структуры при изменении внешнего магнитного поля.

Заключение. Выбор конкретных методик сканирования, естественно, зависит от возможностей используемого прибора, в данной работе измерения проводились на ACM SmartSPM, AIST-NT. Весьма важным фактором является программное обеспечение. Переход на цифровые ACM-контроллеры позволил сделать управление прибором существенно более гибким. У исследователя, работающего с микроскопом, появились возможности на уровне макросов самостоятельно реализовать необходимые ему режимы работы. Это значительно расширяет круг задач, для решения которых может быть использован ACM.

Автор благодарен А. В. Краеву, П. И. Кузнецову и Ю. В. Никулину за предоставленные для измерений образцы.

### Список использованных источников

1. Темирязев, А. Г. Использование диссипативной моды в атомно-силовой микроскопии высокого разрешения / А. Г. Темирязев, А. В. Краев, С. А. Саунин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. – 2014. – № 9. – С. 76–81.

2. Темирязев, А. Г. Атомно-силовая микроскопия на поверхностях с развитым профилем / А. Г. Темирязев, В. И. Борисов, С. А. Саунин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования – 2014. – № 7. – С. 93–97.

3. Pohl, D. W. «Tracking» tunneling microscopy / D. W. Pohl, R. Möller // Review of Scientific Instruments. – 1988. – Vol. 59. – № 6. – P. 840–842.

4. Room-temperature reproducible spatial force spectroscopy using atom-tracking technique / M. Abe [et al.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – № 17. – P. 173503.

## СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

### С. Н. Магонов, М. Сурчев, С. А. Беликов

НТ-МДТ Девелопмент Инкорпорейтед, Темпе, Аризона, США

Аннотация. В докладе рассматриваются достижения атомно-силовой микроскопии (ACM) и родственных методов по визуализации поверхностных структур и характеризации механических и электрических свойств материалов. Даны примеры совместных измерений локальных свойств материалов и их спектральных характеристик с помощью комбинированных ACM/Раман и ACM/ИК-приборов. На примерах, взятых из исследований полимеров и других материалов, продемонстрированы достижения этих методов и проблемы характеризации наноструктур, решаемые в настоящее время.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; механические свойства; вязкоупругость; электростатические силы; колебательная спектроскопия; полимеры.

Введение. Атомно-силовая микроскопия (ACM) была изобретена для визуализации поверхностей с высоким разрешением, вплоть до атомарных размеров [1]. За истекшие годы эта методика превратилась в семейство зондовых методов для изучения различных свойств материалов на субмикронных размерах. Это развитие обусловлено новыми возможностями цифровых электронных устройств и компьютерного анализа. Усовершенствование инструментальной базы приводит к появлению ACM-методик, регистрации и измерений механических, тепловых, электромагнитных и спектральных свойств материалов и их использования для картирования сложных соединений. В данном документе приведены практические результаты, иллюстрирующие современный уровень атомно-силовой микроскопии, и насущные задачи характеризации образцов на малых шкалах, которые предстоит решить в ближайшем будущем.

Основные методики атомно-силовой микроскопии. В настоящее время арсенал основных АСМ-методик состоит из контактной моды и нескольких осцилляционных мод, которые дополняют друг друга в визуализации поверхностных структур, и служат базой для специализированных применений. Амплитудно-модуляционная мода с фазовой регистрацией – АМ-Ф («тэппинг» мода [2]) расширила возможности АСМ в приложениях к мягким материалам. Визуализация поверхностных структур в АМ-Ф продемонстрирована на рис. 1, *а*, *б*, где представлены поверхность политетрафторэтилена со ступеньками атомарных размеров и одномерным порядком вытянутых цепочек (межцепочечное расстояние 5,6 Å) (рис. 1, *a*), а также поверхность «черного» кремния, собирающего свет в солнечных батареях, с пирамидальными структурами до 8 мкм в высоту (рис. 1, *б*).



Рис. 1. Топография пленки ориентированного политетрафторэтилена (*a*) и поверхности «черного» кремния (*б*), полученные с помощью АМ-Ф моды

Известны и другие резонансные моды: амплитудно-модуляционная мода с частотной регистрацией (АМ-Ч) и частотно-модуляционная мода с амплитудной регистрацией (АЧ-А), которые реализуются с автоматической фазовой подстройкой частоты (phase locked loop). В АМ-Ч моде, в отличие от «тэппинг» моды, эффективная частота зонда, взаимодействующего с образцом, постоянно отслеживается путем поддерживания фазы на уровне 90°. В этом случае, установочное падение амплитуды, которое используется для обратной связи при сканировании, измеряется на эффективной резонансной частоте, и изменение частоты регистрируется одновременно с топографическим изображением.

На рис. 2, *а*, *б* представлены топография и карта частоты смеси полистирола (ПС) с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), полученные в АМ-Ч моде. Частотный контраст дифференцирует не только две химически различные компоненты, но и наноструктуру матрицы с чередованием светлых участков шириной порядка 20 нм (ламели) и темных районов, отражающих межламеллярный аморфный материал. Наблюдаемая ламеллярная структура позволяет отнести матрицу к частично-кристаллическому ПЭНП, а светлые домены ми-



Рис. 2. Топография (а) и карта частоты (б) смеси ПС и ПЭНП, полученные в АМ-Ч моде

кронных размеров – к аморфному ПС. Следует отметить, что карта частоты в АМ-Ч моде сродни фазовому изображению в АМ-Ф моде, но, в ряде случаев, частотный контраст более информативен, чем фазовый [3]. Комплементарный характер ЧМ-А моды к АМ-Ф и АМ-Ч модам проявляется в возможности измерения образцов в режиме сил чистого притяжения. Это помогает наблюдать мягкие и слабосвязанные с поверхностью структуры, которые «разметаются» зондом в других модах.

Введенные недавно осцилляционные нерезонансные моды, например Гибридная (ГД) мода [4], позволяют ускорить регистрацию механических свойств. В ГД моде образец осциллируют вертикально с частотой 1–2 кГц, и зонд прерывисто контактирует с образцом до достижения установочного отклонения, который определяет пиковый уровень силы в каждом цикле [5]. Силовые кривые записываются в каждой точке поверхности и применяются для расчета модуля упругости и работы адгезии, используя модели упругой деформации твердых тел [6]. Это позволяет одновременно получать изображения топографии и карты механических свойств. Регистрация отклонения зонда и приложение различных возмущений на отдельных участках цикла в ГД моде дают новые возможности для регистрации не только механических, но и электростатических и электромеханических свойств образцов, которые разрабатываются в настоящее время.

**Измерения локальных механических и электрических свойств.** Измерение свойств материалов на субмикронных шкалах стало важным разделом материаловедения в связи с уменьшением размеров функциональных и технологических структур. Регистрация локальных свойств улучшает распознавание компонент при композиционном картировании многокомпонентных материалов. Морфология тонкой пленки полимерной смеси ПС и поливинилацетата (ПВА) характеризуется круглыми включениями в матрице (рис. 3, *a*). Часть пленки на левом краю исследованного участка была удалена для того, чтобы «очистить» подложку и измерить толщину пленки, которая оказалась равной 70 нм. Карты модуля упругости и изменений фазы, зарегистрированные



Рис. 3. Топография (*a*), карты модуля упругости (б) и фазовых изменений (в) в ГД моде на смеси ПС и ПВА при 70 °С. Белые стрелки указывают отнесение структур

в ГД моде при 70 °С, показывают существенный контраст, отсутствующий при 27 °С (эти данные не приведены в связи с ограничением формата). Поскольку, температура стеклования ( $T_c$ ) ПВА меньше, а  $T_c$  другой компоненты – ПС больше температуры измерений, то наблюдаемое размягчение круглых доменов позволяет их отнести к ПВА, а матрицу – к ПС. Фазовые изменения в ГД отражают различие периодических колебаний образца и отклонений зонда, и контраст при 70 °С свидетельствует о переходе ПВА из стеклообразного в вязкоупругое состояние. Эти изменения фазы отличны от получаемых в динамическом механическом анализе полимеров на больших образцах, поскольку изменения силы и деформации в ГД моде не являются гармоническими функциями [7].

Новый подход к измерению вязкоупругости полимеров в ACM основан на измерениях временных зависимостей податливости образцов при постоянной нагрузке. Такие эксперименты на ПС и ПВА при различных температурах выявили наиболее заметные изменения в кривых податливости на ПВА (рис. 4, a, см. цв. вклейку). Кривая при 60 °C была проанализирована в рамках трехпараметрической модели вязкоупругого твердого тела [8]. Полученные частотные зависимости действительной и мнимой компонент комплексного модуля упругости и тангенса потерь приведены на рис. 4, b, e. В настоящее время этот подход проверяется на различных полимерах, их смесях и блок-сополимерах.

Электростатические взаимодействия между проводящим зондом и электроактивным образцом используются для измерения электрических свойств материалов в различных АСМ-модах. Определенные преимущества в чувствительности и латеральном разрешении этих измерений дает использование однопроходной процедуры в АМ-Ф-моде. В этом случае вклады механических и электростатических сил разделяются путем их регистрации на разных частотах. Результат таких измерений топографии, поверхностного потенциала и производной емкости (dC/dZ) на смеси ПС и ПВА приведен на рис. 5, a–z. Наличие заряженных химических групп в ПВА-полимере, который образует круглые домены, обусловливает их специфический контраст в картах потенциала и dC/dZ (рис. 5,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ). Поскольку градиент емкости связан с диэлектрической проницаемостью материала, которая существенно изменяется при размораживании молекулярных движений в области  $T_c$ , это объясняет увеличение контраста в карте dC/dZ при 60 °C (рис. 5,  $\epsilon$ ).

Совместные атомно-силовые и спектральные измерения. Необходимость идентификации химической природы компонент сложных материалов привела к созданию приборов, в которых ACM комбинируется с методами инфракрасного (ИК) анализа и раманского рассеяния. Особый интерес представляет получение локальных спектральных изменений с пространственным разрешением, превышающим спектральный дифракционный предел. Примеры ACM/Раман и ACM/ИК данных, которые были получены на приборах фирмы HT-MДT, показаны ниже.

Поверхность пленки смеси полиэтиленоксида (ПЭО) и поливинилпирролидона (ПВП) характеризуется возвышенностями на относительно плоской



Рис. 5. Топография (*a*), карты потенциала и dC/dZ (б, в) смеси ПС и ПВА при 27 °С. Карта dC/dZ (*c*) получена при 60 °С. Данные были выявлены в однопроходном режиме

матрице (рис. 6, *a*, см. цв. вклейку). Различие в полярности этих полимеров отражается в контрасте поверхностного потенциала (рис. 6,  $\delta$ , см. цв. вклейку). Картирование интенсивности раманского рассеяния для полос, специфичных для этих компонент (рис. 6, *в*, *г*), позволяет отнести возвышенности – к ПВП, а матрицу – к ПЭО. Поскольку рассеяние собирается с толщин порядка 0,5–1,5 мкм, то контраст потенциала, который отличается от наблюдаемого в картах рассеяния, можно объяснить другим распределением компонент в верхнем поверхностном слое. Что касается карт раманского рассеяния с нанометровым разрешением, то они регистрируются в основном на углеродных материалах с использованием специальных зондов [9].

В АСМ/ИК измерение проводится либо с помощью регистрации отклика зонда на эффекты (нагревание, расширение, электростатическое возбуждение), вызванные поглощением ИК-излучения на частоте поглощения материала, либо путем интерферометрического анализа рассеяния в ближнем поле. В последнем случае, ближнепольный сигнал измеряется на 3-й гармонике резонансной частоты зонда в АМ-Ф-моде, и его компоненты, связанные с отражением и поглощением, выделяются в измерениях при двух положениях зеркала интерферометра. Такой эксперимент был проведен на смеси ПС и ПВА с СО<sub>2</sub> лазером ( $\lambda = 10,6$  мкм) (рис. 7, *а*–*в*). Карты ИК-отражения и поглощения различаются по контрасту. В случае поглощения круглые домены выделяются,



Рис. 7. Топографии (а) и карты ИК-поглощения и отражения (б, в) смеси ПС и ПВА

поскольку ПВА имеет поглощение вблизи 10,6 мкм. Латеральные изменения отражения и поглощения существенно меньше дифракционного предела используемого света.

Заключение. В работе обсуждено современное состояние атомно-силовой микроскопии и возможности ее развития. Приведен ряд примеров исследования топографии, механических, электрических свойств, а также композиционное картирование с использованием спектральных измерений (ИК, рамановское рассеяние). Наибольший прогресс ожидается в области АСМ/ИК-приложений с использованием ИК-лазеров с перестраиваемой длиной волны.

#### Список использованных источников

1. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber // Phys. Rev. Lett. - 1986. - Vol. 56. - P. 930-933.

2. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy / Q. Zhong [et al.] // Surf. Sci. Lett. – 1993. – Vol. 290. – P. L688–L692.

3. Synergy of Resonant Oscillatory Modes in Atomic Force Microscopy of Polymers / S. Magonov [et al.] // MRS Proceedings. – 2016.

4. Tip-Sample Forces in Atomic Force Microscopy: Interplay between Theory and Experiment / S. Belikov [et al.] // MRS Proceedings. – 2013. – Vol. 1527.

5. Магонов, С. Сканирующая силовая микроскопия: визуализация наноструктур и количественные измерения / С. Магонов // Наука и Инновации. – 2015. – № 6. – С. 20–25.

6. Maugis, D. Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids / D. Maugis // Springer. - 2000. - 414 p.

7. Mapping of Nanoscale Mechanical Properties of Polymers in Quasi-static and Oscillatory Atomic Force Microscopy Modes / S. Magonov [et al.] // MRS Proceedings. – 2016.

8. Flügge, W. Viscoelasticity / W. Flügge // Springer, 1975. – 194 p.

9. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy / R. M. Stöckle [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 318. – P. 131–136.

# Секция 1

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ. СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ НАНОСТРУКТУР, МИКРО-, НАНОМЕХАНИКИ, МИКРО-, НАНОТРИБОЛОГИИ

УДК 53.086

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОПТОВОЛОКОННЫЙ ЗОНД–КВАРЦЕВЫЙ КАМЕРТОН В ЖИДКОСТИ ДЛЯ РЕЖИМОВ SHEAR FORCE И TAPPING MODE

# Д. С. Филимоненко<sup>1</sup>, В. М. Ясинский<sup>1</sup>, А. Смирнов<sup>2</sup>, Е. Ростова<sup>2</sup>, С. Секацкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Федеральная политехническая школа Лозанны, Лозанна, Швейцария

Аннотация. Исследовано поведение добротности и резонансной частоты системы оптоволоконный зонд-камертон в жидкости в случае приклейки зонда к камертону через перемычку. Различие в характере изменения добротности в зависимости от глубины погружения для прямого и кантилеверного зондов позволяют сделать вывод о большей чувствительности датчика поверхности на базе кантилеверного зонда при работе в жидкости на малых глубинах погружения.

Ключевые слова: оптоволоконные зонды; сканирующая ближнеполевая оптическая микроскопия (СБОМ).

Введение. Метод сканирующей ближнеполевой оптической микроскопии (СБОМ) благодаря своей способности преодолевать ограничения обычной дифракционной оптической микроскопии находит применение при исследовании оптических и топографических характеристик объектов различной физической природы с нанометровым пространственным разрешением. Особый интерес представляет исследование методом СБОМ особенностей строения и функционирования различных биологических объектов в жидких средах в условиях, близких к нативным. Получение оптической и топографической информации о биообъекте с помощью СБОМ при этом не сопряжено с необходимостью производить сложную и дорогостоящую пробоподготовку. СБОМ предоставляет широкие возможности для работы в жидкости, однако для таких исследований необходимо минимизировать взаимодействие между оптоволоконным зондом и поверхностью живой клетки для предотвращения ее повреждений. Как правило, в качестве датчика поверхности СБОМ используется оптоволоконный зонд, приклеенный к кварцевому камертону. При этом традиционно оптоволоконный зонд клеится прямо на ножку камертона (рис. 1, *a*) [1]. При таком способе приклейки зонд работает в режиме боковых сил (shear force), который заключается в возбуждении колебаний зонда в направлении, параллельном поверхности образца, с помощью камертона. При сближении зонда с образцом фиксируются изменения амплитуды и частоты вынужденных изгибных колебаний зонда. Добротность системы камертон-зонд в этом случае невелика и, как правило, не превышает 1000.

Обычно считается, что для работы с биологическими объектами в жидкости использование режима shear force не является оптимальным. Это связано с тем, что на части периода латеральных колебаний зонда может возникнуть механический контакт с поверхностью клетки. Известно также, что воздействие латеральных сил на биологические мембраны приводит к более существенным повреждениям, нежели силовое воздействие по нормали к поверхности [2]. Альтернативой режиму shear force в качестве неразрушающего бесконтактного метода исследований биологических образцов является использование режима tapping mode, где зонд колеблется по нормали к поверхности образца [3]. Для реализации такого режима используют загнутые (кантилеверные) оптоволоконные зонды. При стандартном способе приклейки загнутого зонда к камертону добротность системы зонд-камертон также не превышает 1000.

Однако существуют и другие способы приклейки зонда к камертону, когда, например, зонд клеится через перемычку при определенном соотношении длины выступающей части зонда и места приклейки перемычки. Это соотношение длин позволяет обеспечить согласование резонансных условий для камертона и собственно зонда, что, в свою очередь, позволяет реализовать добротность системы зонд–камертон порядка нескольких тысяч (как правило, 3000–5000) [4]. Высокая добротность позволяет реализовать более высокую чувствительность измерений.



Рис. 1. Способы приклейки оптоволоконного зонда к кварцевому камертону

На рис. 1, б представлена фотография крепления зонда к камертону через перемычку.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования добротности и резонансной частоты системы зонд–камертон при работе в жидкости в случае реализации режима shear force, а также режима tapping mode, когда зонд крепится к камертону через перемычку.

**Изготовление кантилеверных СБОМ-зондов.** Изгиб оптоволоконных СБОМ-зондов осуществлялся путем локального разогрева кварцевого волокна вблизи острия до температуры плавления с помощью СО<sub>2</sub>-лазера. Схема установки представлена на рис. 2.

В качестве CO<sub>2</sub> лазера использовался непрерывный лазер типа ЛГ-23 с выходной мощностью порядка 3 Вт. Не-Ne лазер применялся для визуализации направления распространения ИК-излучения. Зеркало 4 и светоделитель 5 из BaF<sub>2</sub> служили для пространственного совмещения видимого и ИК-излучения. Поляризатор 3 предназначался для регулировки мощности ИК-излучения. Линза 6 из BaF<sub>2</sub> служила для фокусировки ИК и видимого излучения. Оптоволоконный зонд крепился на трехкоординатной подвижке, которая позволяла прецизионно перемещать его относительно фокуса линзы. Микроскоп 8 с видеокамерой позволял наблюдать перемещение оптоволокна относительно фокуса линзы.

При локальном разогреве кварцевого волокна вблизи острия до температуры плавления происходил изгиб СБОМ-зонда, причем, меняя мощность падающего лазерного излучения, можно контролировать угол изгиба. Особенностью изгиба является то, что поверхность зонда, на которую падает излучение лазера, разогревается больше, нежели противоположная сторона зонда, в результате чего зонд изгибается навстречу лазерному лучу вследствие действия сил поверхностного натяжения, возникающих при размягчении материала оптоволокна. На рис. 3, *а* представлен один из изготовленных нами кантилеверных зондов.







Рис. 3. Кантилеверный СБОМ-зонд (*a*) и изображение тестовой решетки TGG01, полученное с помощью кантилеверного зонда (б)

Было произведено численное моделирование изгибных колебаний прямого и изогнутого зондов, соединенных с камертоном через перемычку, что позволило подобрать оптимальные параметры изгиба (угол изгиба, радиус изгиба и длину загнутой части оптоволокна) для реализации режима tapping mode.

На рис. 3, б показано топографическое изображение тестовой решетки TGG01, полученное с помощью кантилеверного зонда.

Резонансные свойства системы зонд-камертон при погружении зонда в жидкость. Для исследования параметров системы зонд-камертон при погружении зонда в жидкость оптоволоконный зонд с кварцевым камертоном крепился к моторизованному столику, который обеспечивал перемещение зонда в направлении оси Z. Для наблюдения за перемещением зонда, а также для контроля уровня жидкости использовалась цифровая камера с длиннофокусным объективом. Сбор информации о параметрах системы зонд-камертон осуществлялся электронным блоком управления СБОМ с помощью соответствующего программного обеспечения.

В чашку Петри диаметром 5 см, размещенную на оптическом столе с системой защиты от вибраций, наливалась дистиллированная вода. Чашка закрывалась специальной крышкой для уменьшения влияния испарения и стабилизации уровня жидкости, после чего в нее постепенно опускалось острие зонда, вплоть до глубины 0,7 мм. Через каждые 0,1 мм датчик автоматически настраивался на резонансную частоту и измерял добротность камертона.

На рис. 4 (см. цв. вклейку) представлены результаты измерения добротности и резонансной частоты колебаний для прямого и загнутого зондов в зависимости от глубины погружения в воду. Как следует из рис. 4, при контакте прямого оптоволоконного зонда с поверхностью жидкости происходит резкое падение добротности системы зонд-камертон, которое обусловлено возникновением мениска в результате поверхностного притяжения молекул воды к поверхности оптоволокна. При дальнейшем погружении зонда падение добротности и уменьшение резонансной частоты постепенно замедляется и достигает практически постоянного значения на глубине свыше 500 мкм. В случае загнутого зонда резкого «контактного» падения добротности не наблюдалось, более того, при контакте с поверхностью воды отмечалось даже увеличение значения *Q*. При погружении загнутого зонда в воду его добротность уменьшалась, оставаясь при этом выше добротности прямого зонда вплоть до глубины 400 мкм. Постепенное уменьшение резонансной частоты колебаний системы зонд-камертон, связанное с дополнительным демпфирующим воздействием жидкости, было характерно для обоих типов зондов.

Заключение. Исследовано поведение добротности и резонансной частоты системы оптоволоконный зонд-камертон в жидкости в случае приклейки зонда к камертону через перемычку. Различие в характере изменения добротности в зависимости от глубины погружения для прямого и кантилеверного зондов позволяет сделать вывод о большей чувствительности датчика поверхности на базе кантилеверного зонда при работе в жидкости на малых глубинах погружения. Для выяснения физических причин, лежащих в основе данного различия, требуется проведение дополнительных исследований.

### Список использованных источников

1. Canet-Ferrer, J. Near-field scanning optical microscopy applied to the study of ferroelectric materials / J. Canet-Ferrer, J. P. Martínez-Pastor // Ferroelectrics – Characterization and Modeling, edited by Mickaël Lallart, 2011.

2. Tapping mode atomic force microscopy in liquids / P. K. Hansma [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1994. – № 64. – P. 1738 – 1740.

3. Near-field optical microscopy in liquids / H. Muramatsu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1995. –  $N_{2}$  66. – 3245 p.

4. Double-resonance probe for Scanning Near-field Optical Microscopy / A. P. Cherkun [et al.] // Rev. Sci. Instr. – 2006. – 77 p.

## ВНЕДРЕНИЕ СФЕРОКОНИЧЕСКОГО ШТАМПА В НЕПРЕРЫВНО-НЕОДНОРОДНОЕ ПО ГЛУБИНЕ УПРУГОЕ ПОЛУПРОСТРАНСТВО

# Л. И. Кренев<sup>1,2</sup>, Е. В. Садырин<sup>1</sup>, С. М. Айзикович<sup>1,2</sup>, А. С. Васильев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия <sup>2</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия <sup>3</sup> Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. В работе рассмотрена осесимметричная статическая задача о воздействии гладкого сфероконического штампа на неоднородный слой, сцепленный с упругим полупространством. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона слоя изменяются по его глубине по произвольным заданным законам. Решение смешанной задачи о действии сфероконического штампа на непрерывно-неоднородное полупространство сводится к решению систем парных интегральных уравнений. Трансформанты ядер аппроксимируются выражениями специального вида, позволяющими получить аналитическое решение. С помощью асимптотического метода строится численно-аналитическое приближенное решение. Ключевые слова: штамп; интегральные уравнения; неоднородное полупространство.

Постановка задачи о воздействии сфероконического штампа на непрерывно-неоднородное полупространство. Рассмотрим полупространство  $\Omega$ , механические характеристики которого непрерывно меняются с глубиной в пределах прилегающего к поверхности слоя толщины H, а затем стабилизируются и остаются постоянными. С полупространством свяжем цилиндрическую систему координат  $(r, \varphi, z)$ . При этом полагаем, что  $0 \le r < \infty$ , а z < 0. Обозначим через u, v, w смещения вдоль осей  $r, \varphi, z$ , а через  $\sigma_r, \sigma_{\varphi}, \sigma_z, \tau_{r\varphi}, \tau_{rz}, \tau_{\varphi z}$  – радиальное, угловое, нормальное и тангенциальные напряжения соответственно.

На поверхность Г неоднородного полупространства  $\Omega$  воздействует жесткий тупой конический штамп, в вершине которого располагается сфера, которая аппроксимируется параболической поверхностью. Под действием силы *P* индентор перемещается на расстояние  $\delta$  вдоль оси *z*. Считаем, что поверхность штампа описывается квадратичной функцией  $z = \varphi_1(r) = -\delta + (1/2R)r^2$ ,  $r \le r_1$ в окрестности начальной точки контакта, а далее форма штампа описывается линейной функцией  $z = \varphi_2(r) = \alpha + tg(\beta)r$ ,  $r_1 \le r \le a$ . Вне индентора поверхность полупространства не загружена.

Далее будем полагать, что коэффициенты Ламе M(z) и  $\Lambda(z)$  являются непрерывными функциями координаты *z*, такими, что

1. 
$$M(z) = M(-H) = M^S$$
,  $\Lambda(z) = \Lambda(-H) = \Lambda^S$ ,  $-\infty \le z \le -H$   
2.  $M(z) = M^C(z)$ ,  $\Lambda(z) = \Lambda^C(z)$ ,  $-H \le z \le 0$   
3.  $M^C(-H) = M^S$ ,  $\Lambda^C(-H) = \Lambda^S$ ,  
(1.1)

где H – толщина неоднородного слоя, сцепленного с подстилающим полупространством, т. е. глубина, с которой мы полагаем термомеханические характеристики полупространства постоянными. Индекс S соответствует подстилающему однородному полупространству, а C – неоднородному слою,  $\Lambda_*$ ,  $\Lambda^*$ ,  $M_*$ ,  $M^*$  – произвольные константы.

Наряду с парой коэффициентов Ламе для описания упругого поведения твердого изотропного тела используются: модуль сдвига G и коэффициент Пуассона v или модуль Юнга E и коэффициент Пуассона v. Коэффициенты Ламе  $\Lambda$  и M (иногда обозначаемый G и называемый модулем сдвига) связаны с модулем Юнга E, коэффициентом Пуассона v

$$G = M = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad \Lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad E = \frac{M(2M+3\Lambda)}{M+\Lambda}, \quad \nu = \frac{\Lambda}{2(M+\Lambda)}. \quad (1.2)$$

Под действием центрально приложенной силы *P* штамп переместится в направлении оси *z* на величину δ. Граничные условия при данных предположениях и условии гладкой стыковки сферы и конуса имеют вид:

$$z = 0, \quad \tau_{zr} = \tau_{z\varphi} = 0, \quad \begin{cases} \sigma_z = 0, & r > a \\ w = -\delta + \frac{r^2}{2R}, & 0 \le r \le r_1 \\ w = -\delta + \frac{r_1^2}{2R} + tg(\beta)(r - r_1), & r_1 \le r \le a \end{cases}$$
(1.3)  
$$tg(\beta) = r_1 / R.$$

На границе сцепления неоднородного слоя с однородным полупространством при z = -H в силу непрерывности должны выполняться условия сопряжения по смещениям и их производным.

$$\sigma_{z}^{C}(r,-H) = \sigma_{z}^{S}(r,-H), \ \tau_{rz}^{C}(r,-H) = \tau_{rz}^{S}(r,-H), u^{C}(r,-H) = u^{S}(r,-H), \ w^{C}(r,-H) = w^{S}(r,-H).$$
(1.4)

На бесконечности при  $(r, -z) \rightarrow \infty$  смещения, деформации и напряжения исчезают.

$$\lim_{z \to -\infty} \left( u, w, \varepsilon_r, \varepsilon_{\varphi}, \varepsilon_z, \varepsilon_{rz}, \sigma_r, \sigma_{\varphi}, \sigma_z, \tau_{rz} \right) = 0,$$
  

$$\lim_{r \to \infty} \left( u, w, \varepsilon_r, \varepsilon_{\varphi}, \varepsilon_z, \varepsilon_{rz}, \sigma_r, \sigma_{\varphi}, \sigma_z, \tau_{rz} \right) = 0.$$
(1.5)

Требуется определить распределение контактных нормальных напряжений под штампом.

Построение замкнутого приближенного численно-аналитического решения задачи о внедрении в неоднородное полупространство сфероконического штампа. Далее воспользуемся результатами, полученными в работе [1]. Сделаем замену переменных и обозначим:

$$\lambda = H/a; \ r' = r/a; \ \rho' = \rho/a; \ L'(\gamma) = L(\gamma, 0), \beta'(\rho'a) = \beta(\rho), \ r'_1 = r_1/a, \ R' = R/a.$$
(2.1)

Получим, что поставленная задача сводится к решению системы парных интегральных уравнений вида (далее штрихи опускаем):

$$\begin{cases} \begin{cases} \int_{0}^{\infty} P_{1}(\gamma)L(\lambda\gamma) J_{0}(r\gamma)d\gamma = M(0)(-\delta + \frac{1}{2R}r^{2}), & r \leq r_{1} \\ \int_{0}^{\infty} P_{1}(\gamma) J_{0}(r\gamma)\gamma d\gamma = 0, & r \geq r_{1} \end{cases} \\ \begin{cases} \int_{0}^{\infty} P_{2}(\gamma)L(\lambda\gamma) J_{0}(r\gamma)d\gamma = M(0) \left(-\delta + \frac{r_{1}^{2}}{2R} + tg(\beta)(r-r_{1})\right), & r_{1} \leq r \leq 1 \end{cases} \\ \begin{cases} \int_{0}^{\infty} P_{2}(\gamma) J_{0}(r\gamma)\gamma d\gamma = 0, & r \leq r_{1}, r > 1 \end{cases} \end{cases}$$

$$(2.2)$$

Используя операторы

$$U_{1}^{t}\phi(r) = \frac{d}{dt} \int_{0}^{t} \frac{r\phi(r)dr}{\sqrt{t^{2} - r^{2}}}; \quad U_{1}^{t} J_{0}(r\gamma) = \cos t\gamma; \quad U_{1}^{t} 1 = 1; \\ U_{1}^{t}r = \frac{\pi}{2}t; \quad U_{1}^{t}r^{2} = 2t^{2}; \quad (2.3)$$
$$U_{2}^{t}\phi(r) = \int_{0}^{\infty} \frac{r\phi(r)dr}{\sqrt{r^{2} - t^{2}}}; \quad U_{2}^{t} J_{0}(r\gamma) = \gamma^{-1}\cos t\gamma, \quad (2.4)$$

преобразуем (2.2) к

$$\begin{cases} \begin{cases} \int_{0}^{\infty} P_{1}(\gamma)L(\lambda\gamma)\cos t\gamma \ d\gamma = g_{1}(t) = \mathbf{M}(0)(-\delta + \frac{1}{R}t^{2}), \ 0 \le t \le r_{1} \\ \int_{0}^{\infty} P_{1}(\gamma)\cos t\gamma \ d\gamma = 0, \ r_{1} \le t < \infty \end{cases}$$

$$\begin{cases} \int_{0}^{\infty} P_{2}(\gamma)L(\lambda\gamma)\cos t\gamma \ d\gamma = g_{2}(t) = \mathbf{M}(0) \left(-\delta + \frac{r_{1}^{2}}{2R} + \frac{\pi}{2}\mathrm{tg}(\beta)(t-r_{1})\right), \ r_{1} < t \le 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \int_{0}^{\infty} P_{2}(\gamma)\cos t\gamma \ d\gamma = 0, \ 0 \le t \le r_{1}, \ 1 \le t < \infty \end{cases}$$

$$(2.5)$$

Аппроксимируем трансформанту ядра парного интегрального уравнения выражением:

$$L(\lambda\alpha) = L_N(\lambda\alpha) = \frac{R_1(\lambda^2\alpha^2)}{R_2(\lambda^2\alpha^2)} = \prod_{i=1}^N \frac{\lambda^2\alpha^2 + A_i^2}{\lambda^2\alpha^2 + B_i^2}$$
(2.6)

и получим решение задачи в аналитическом виде.

Введем функции

$$q(t) = \begin{cases} q_1(t) = \int_{0}^{\infty} P_1(\alpha) \cos \alpha t d\alpha, \ 0 \le t \le r_1 \\ q_2(t) = \int_{0}^{\infty} P_2(\alpha) \cos \alpha t d\alpha, \ r_1 \le t \le 1 \end{cases}$$
(2.7)

Тогда (2.5) можно представить в виде

$$R_{1}(-D)q_{1}(t) = R_{2}(-D)g_{1}(t), D = \frac{d^{2}}{dt^{2}}, t \in [0; r_{1}]$$

$$R_{1}(-D)q_{2}(t) = R_{2}(-D)g_{2}(t), D = \frac{d^{2}}{dt^{2}}, t \in [r_{1}; 1],$$
(2.8)

где полиномы  $R_1$  и  $R_2$  определяются как в выражении (2.6).

Решение дифференциальных уравнений (2.8) может быть представлено суммой общего решения однородного и частного неоднородного на отдельных участках области определения:

$$q(t) = \begin{cases} q_{1}(t) = M(0) \left[ \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{1} \operatorname{ch}(A_{i}\lambda^{-1}t) + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{1} \operatorname{sh}(A_{i}\lambda^{-1}t) + \right. \\ \left. + L_{N}^{-1}(0) \left( -\delta + \frac{2}{R}S_{1} + \frac{1}{R}t^{2} \right), 0 \le t \le 1 \\ q_{2}(t) = M(0) \left[ \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{2} \operatorname{ch}(A_{i}\lambda^{-1}t) + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{2} \operatorname{sh}(A_{i}\lambda^{-1}t) + \right. \\ \left. + L_{N}^{-1}(0) \left( -\delta + \frac{r_{1}^{2}}{2R} + \frac{\pi}{2}tg(\beta)(t - r_{1}) \right) \right], r_{1} < t \le 1 \end{cases}$$

$$(2.9)$$

где  $S_1 = \lambda^2 \sum_{i=1}^N (A_i^{-2} - B_i^{-2})$ , а коэффициенты  $C_i$ ,  $D_i$ , i = 1, 2, ..., N неизвестны и определяются в дальнейшем при подстановке данного вида решения в интегральное уравнение (2.5). Введем обозначение  $\tilde{A}_i = A_i \lambda^{-1}$ ,  $\tilde{B}_i = B_i \lambda^{-1}$ . Используя обратное преобразование Фурье в (2.9), получим выражение

для  $P_1(\alpha), P_2(\alpha)$ .

Выражение для распределения контактных нормальных напряжений получим обратным преобразованием Ханкеля

$$p_{1}(r) = p_{2}(r_{1}) + \frac{2}{\pi} M(0) \left\{ -\frac{2}{R} L_{N}^{-1}(0) \sqrt{r_{1}^{2} - r^{2}} + L_{N}^{-1}(0) \left( -\delta + \frac{2}{R} S_{1} + \frac{r_{1}^{2}}{R} \right) \frac{1}{\sqrt{r_{1}^{2} - r^{2}}} + \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{1} \left( \frac{\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}r_{1})}{\sqrt{r_{1}^{2} - r^{2}}} - \tilde{A}_{i} \int_{r}^{\eta} \frac{\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}x)dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} \right) + (2.10) + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{1} \left( \frac{\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}r_{1})}{\sqrt{r_{1}^{2} - r^{2}}} - \tilde{A}_{i} \int_{r}^{\eta} \frac{\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}x)dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} \right) \right\}, \ 0 \le r \le r_{1}$$

$$p_{2}(r) = \frac{2}{\pi} M(0) \left\{ -L_{N}^{-1}(0) \frac{\pi r_{1}}{2R} \operatorname{Arch}(\frac{1}{r}) + L_{N}^{-1}(0) \left( -\delta + \frac{r_{1}^{2}}{2R} + \frac{\pi}{2} \operatorname{tg}(\beta)(1 - r_{1}) \right) \frac{1}{\sqrt{1 - r^{2}}} + \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{2} \left( \frac{\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i})}{\sqrt{1 - r^{2}}} - \tilde{A}_{i} \int_{r}^{1} \frac{\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}x)dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} \right) + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{2} \left( \frac{\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i})}{\sqrt{1 - r^{2}}} - \tilde{A}_{i} \int_{r}^{1} \frac{\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}x)dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} \right) \right\}, r_{1} < r \le 1.$$

Мы полагаем, что переход сферы в конус гладкий и контактные напряжения ограничены. Отсюда:

$$L_N^{-1}(0)\left(-\delta + \frac{2}{R}S_1 + \frac{r_1^2}{R}\right) + \sum_{i=1}^N C_i^1 \operatorname{ch}(\tilde{A}_i r_1) + \sum_{i=1}^N D_i^1 \operatorname{sh}(\tilde{A}_i r_1) = 0.$$
(2.11)

Смещение штампа  $\delta$ определим из условия отсутствия напряжений на границе зоны контакта  $p_2(1)=0$ 

$$L_{N}^{-1}(0)\left(-\delta + \frac{\pi}{2}tg(\beta) - \frac{r_{l}^{2}}{2R}\right) + \sum_{i=1}^{N}C_{i}^{2}\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}) + \sum_{i=1}^{N}D_{i}^{2}\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}) = 0,$$

$$\delta = \left(\frac{\pi}{2}tg(\beta) - \frac{r_{l}^{2}}{2R}\right) + L_{N}(0)\sum_{i=1}^{N}C_{i}^{2}\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}) + L_{N}(0)\sum_{i=1}^{N}D_{i}^{2}\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}).$$
(2.12)

Постоянные  $C_i^j$ ,  $D_i^j$ , i = 1..N, j = 1,2 определяются из системы линейных алгебраических уравнений, получаемой подстановкой в (2.5) выражения для  $P_1(\alpha)$ ,  $P_2(\alpha)$ :

$$\sum_{i=1}^{N} C_{i}^{1} \tilde{A}_{i} \frac{\tilde{B}_{m} \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}r_{1}) + \tilde{A}_{i} \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}r_{1})}{\tilde{B}_{m}^{2} - \tilde{A}_{i}^{2}} = L_{N}^{-1}(0) \frac{2}{R} \frac{1 + \tilde{B}_{m}}{\tilde{B}_{m}^{2}}, \ m = 1, 2, ..., N, \ D_{i}^{1} = 0, \ i = 1, 2, ..., N;$$

58

$$\begin{split} \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{2} \frac{\tilde{A}_{i}\tilde{B}_{m} \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}r_{1})\operatorname{ch}(\tilde{B}_{m}r_{1}) - \tilde{A}_{i}^{2} \operatorname{ch}(\tilde{A}r_{1})\operatorname{sh}(\tilde{B}_{m}r_{1})}{\tilde{B}_{m}^{2} - \tilde{A}_{i}^{2}} + \\ + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{2} \frac{\tilde{A}_{i}\tilde{B}_{m} \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}r_{1})\operatorname{ch}(\tilde{B}_{m}r_{1}) - \tilde{A}_{i}^{2} \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}r_{1})\operatorname{sh}(\tilde{B}_{m}r_{1})}{\tilde{B}_{m}^{2} - \tilde{A}_{i}^{2}} = \\ = L_{N}^{-1}(0) \frac{\pi}{2} tg(\beta) \frac{\operatorname{sh}(\tilde{B}_{m}r_{1})}{\tilde{B}_{m}}, \ m = 1, 2, ..., N; \\ \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{2} \frac{\tilde{A}_{i}\tilde{B}_{m} \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}) + \tilde{A}_{i}^{2} \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i})}{\tilde{B}_{m}^{2} - \tilde{A}_{i}^{2}} + \\ + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{2} \frac{\tilde{A}_{i}\tilde{B}_{m} \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}) + \tilde{A}_{i}^{2} \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i})}{\tilde{B}_{m}^{2} - \tilde{A}_{i}^{2}} = L_{N}^{-1}(0) \frac{\pi}{2} tg(\beta) \frac{1}{\tilde{B}_{m}}, \ m = 1, 2, ..., N. \end{split}$$

С учетом (2.11), (2.12) выпишем выражения для  $p_1(r), p_2(r)$ 

$$p_{1}(r) = p_{2}(r_{1}) + \frac{2}{\pi} M(0) \left\{ -\frac{2}{R} L_{N}^{-1}(0) \sqrt{r_{1}^{2} - r^{2}} - \frac{1}{N} C_{i}^{1} \tilde{A}_{i} \int_{r}^{r_{1}} \frac{\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}x) dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} \right\}, \quad 0 \le r \le r_{1},$$

$$p_{2}(r) = (2/\pi) M(0) \left\{ L_{N}^{-1}(0) \left[ (\pi/2) tg(\beta) \operatorname{Arch}(1/r) \right] - \frac{1}{N} C_{i}^{2} \tilde{A}_{i} \int_{r}^{1} \frac{\operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}x) dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} - \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{2} \tilde{A}_{i} \int_{r}^{1} \frac{\operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}x) dx}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} \right\}, \quad r_{1} \le r \le 1.$$

$$(2.13)$$

Значение вдавливающей силы *P* определяется из условия равновесия для индентора

$$P = \frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^1 p(r) r dr = \frac{4}{\lambda^2} \int_0^1 q(t) dt.$$

Следовательно,

$$P = \frac{4M(0)}{\lambda^{2}} \Biggl\{ \Biggl( -\frac{r_{1}^{3}}{6R} - \frac{\pi}{4} \operatorname{tg}(\beta)r_{1}(1 - r_{1}^{2}) + \frac{2S_{1}r_{1}}{R} \Biggr\} L_{N}^{-1}(0) + \\ + \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{1} \Biggl( \tilde{A}_{i}^{-1} \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}r_{1}) \Biggr) + \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{2} \Biggl( \tilde{A}_{i}^{-1} \Bigl( \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}) - \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}r_{1}) \Bigr) - \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}) \Biggr) + \\ + \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{2} \Biggl( \tilde{A}_{i}^{-1} \Bigl( \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}) - \operatorname{ch}(\tilde{A}_{i}r_{1}) \Bigr) - \operatorname{sh}(\tilde{A}_{i}) \Biggr) \Biggr\}.$$

$$(2.15)$$

59

Заключение. В работе построено численно-аналитическое решение осесимметричной статической задачи о внедрении гладкого сфероконического штампа в неоднородный слой, сцепленный с упругим полупространством. Трансформанты ядер систем парных интегральных уравнений задачи аппроксимируются выражениями специального вида, позволяющими получить приближенное аналитическое решение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-07-05208-а, 15-07-05820-а, 14-08-92003-ННС а, 14-07-00343-а).

### Список использованных источников

1. Аналитические решения смешанных осесимметричных задач для функционально-градиентных сред / С. М. Айзикович [и др.]. – М. : Физматлит, 2011. – 192 с.

## СТРУКТУРА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ-ВИСМУТ

### Л. В. Баран

#### Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа исследованы структура и фазовый состав пленок фуллерит–висмут с разной атомной долей металла (2–5%), полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Установлена зависимость размера структурных элементов, основных параметров шероховатости поверхности и фазового состава пленок от атомной доли висмута.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; пленки фуллерит–висмут; фазовый состав, шероховатость.

Введение. Эксплуатационные свойства готовых изделий определяются многими факторами, среди которых можно выделить шероховатость. В связи с созданием новых технологий обработки материалов особую актуальность приобретают проблемы формирования качества поверхности. Они отчетливо проявляются в области нанотехнологий, где шероховатость рассматривается не как вторичная характеристика, являющаяся откликом структуры поверхностного слоя на воздействие того или иного физического процесса (как в обработке резанием, например), а как свойство самой структуры. Кроме того, размеры таких слоев сопоставимы с длиной свободного пробега в них электронов.

Установлено, что осаждение пленок из паровой фазы – сложный многостадийный процесс, включающий этапы массо- и теплопереноса, адсорбции и десорбции, а также стадии формирования твердой фазы и кристаллизации. Различные типы структур, возникающие на поверхности, определяются преобладанием термодинамических неустойчивых или равновесных состояний. Существенный вклад в образование поверхностных структур разного типа вносят несовершенства строения подложки, на которую конденсируется пленка, и которые, в свою очередь, влияют на плотность и равномерность распределения элементов рельефа по площади, а также технологические параметры осаждения (степень вакуума, скорость распыления материала, температура подложки и др.).

Интерес к исследованию пленочных структур фуллерит-металл обусловлен рядом их привлекательных свойств: высокотемпературной сверхпроводимостью, нелинейными оптическими свойствами, возможностью варьировать в широком диапазоне электрические и механические свойства [1]. Благодаря способности к сублимированию при достаточно низких температурах, фуллерит является весьма перспективным материалом для получения на его основе пленочных покрытий в вакууме, а большой размер междоузельных и внутримолекулярных пустот в кристалле фуллерита позволяет внедрять в них практически любой элемент таблицы Менделеева и получать материалы с новыми свойствами – фуллериды.

Цель работы – исследование методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа зависимости шероховатости поверхности и структурно-фазового состояния пленок фуллерит-висмут от атомной доли металла.

**Методика эксперимента.** Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-5М получены пленки фуллерит-висмут с атомной долей металла 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0%. Из совмещенного атомно-молекулярного потока пленки конденсировались на подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). В качестве исходных компонентов использовались фуллереновый порошок  $C_{60}$  чистоты 99,9% и висмут высокой чистоты. Атомная доля металла задавалась массой навески, а затем контролировалась методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью безазотного энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced X-Max 80 («Oxford Instruments», Англия), позволяющего определять концентрацию тяжелых элементов с точностью 0,05%. Давление остаточных паров газа в вакуумной камере при получении образцов не превышало значения 1,3  $\cdot 10^{-3}$  Па. Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки в диапазоне температур 750–900 К. Толщина пленок фуллерит–висмут составила 1 мкм.

Метод атомно-силовой микроскопии использовался для исследования топографии поверхности и определения основных параметров шероховатости пленок фуллерит-висмут. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro («Инструменты нанотехнологий», Россия), где в качестве зондовых датчиков использовались стандартные кантилеверы для бесконтактных методов ( $\omega = 230$  кГц, коэффициент жесткости 15,1 H/м). Фазовый анализ образцов проходил на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Ultima IV («Rigaku», Япония).

**Результаты и их обсуждение.** Методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме [2] установлено, что пленки фуллерит-висмут с атомной долей металла 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0% имеют нанокристаллическую структуру (рис. 1, 2). По сравнению с чисто фуллеритовой пленкой размер структурных элементов пленок  $C_{60} - 2,0$  ат.% Ві уменьшается почти в два раза: от 80 нм в пленках  $C_{60}$  (рис. 3, *a*) до 45 нм (рис. 1, *a*) соответственно. При дальнейшем увеличении содержания металла в пленках размер структурных элементов увеличивается и достигает в среднем 100 нм в пленках  $C_{60} - 4,5$  ат.% Ві.

При атомной доле висмута 5,0% на поверхности наблюдаются крупные глобулы диаметром 150–300 нм, однако используя соответствующий фильтр Лапласа программы обработки изображений «Image Analysis», усиливающий контраст границ, можно обнаружить, что крупные образования состоят из мелких частиц размером 50–70 нм.



Рис. 1. АСМ-изображения рельефа поверхности пленок фуллерит-висмут с разной атомной долей металла: a - 2,0%;  $\delta - 2,5\%$ ; b - 3,0%, c - 3,5%;  $\partial - 4,0\%$ ; e - 4,5%

На рис. 3, б представлена зависимость изменения основных параметров шероховатости (средней шероховатости, среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости) от атомной доли висмута. Установлено, что основные параметры шероховатости пленок фуллерит-висмут увеличиваются с ростом содержания металла в пленках, что обусловлено уменьшением скорости



Рис. 2. АСМ-изображения рельефа поверхности пленок фуллерит-висмут с атомной долей металла 5,0%: *а* – до и *б* – после применения фильтра Лапласа



Рис. 3. АСМ-изображение фуллеритовой пленки (*a*) и изменение основных параметров шероховатости пленки от атомной доли висмута (б): 1 – средняя шероховатость; 2 – среднеарифметическая шероховатость; 3 – среднеквадратичная шероховатость

напыления пленок (соответственно увеличением времени осаждения материала и теплового воздействия на растущую пленку от испарителя). Скорость испарения молекул C<sub>60</sub> уменьшалась при увеличении атомной доли металла в целях однородного распределения металла по толщине пленки фуллерита.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что фуллерит имеет поликристаллическую структуру с гексагональной кристаллической решеткой (рис. 4), причем рентгеновские максимумы  $C_{60}$  (100) и (002) расщеплены (как видно на вставке рис. 4), что свидетельствует об искажениях кристаллической решетки в результате внедрения атомов висмута в междоузлия. При увеличении атомной доли висмута в пленках на рентгенограммах увеличивается количество и интенсивность линий, соответствующих отражению рентгеновского излучения от плоскостей кристаллической решетки металла (рис. 4,  $\delta$ ), что обусловлено наличием кристаллитов висмута.



Рис. 4. Рентгенограммы пленок фуллерит-висмут с разной атомной долей металла:  $a-3,0\%; \, \delta-5,0\%$ 

Заключение. Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии установлено, что шероховатость пленок фуллерит-висмут с атомной долей металла 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0%, конденсированных на подложки из окисленного монокристаллического кремния из совмещенного атомно-молекулярного потока, повышается при увеличении содержания металла. При этом формируются нанокомпозитные пленки, содержащие интеркалированный висмутом фуллерит и нанокристаллиты металла.

### Список использованных источников

1. Фуллерены / Л. Н. Сидоров [и др.]. – М.: Экзамен, 2004. – 688 с.

2. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

## ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Al–Si–N ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОТЖИГА

# Т. А. Кузнецова<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, В. В. Углов<sup>2</sup>, Н. Т. Квасов<sup>2</sup>, В. И. Шиманский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии (ACM) исследованы микроструктура поверхности и шероховатость нанокристаллических пленок Al–Si–N с содержанием Si 6 и 30 ат.% в исходном состоянии и после воздействия отжига в вакууме при температурах 600, 800 и 900 °C.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; нанокристаллические пленки; Al–Si–N; кристаллиты; шероховатость; отжиг.

Введение. Одним из подходов к повышению механической прочности защитных нитридных покрытий является строение, при котором нанокристаллы нитридов внедрены в аморфную матрицу. Для таких материалов на первый план выходит их термостойкость, так как из-за многочисленных поверхностей раздела и высокого уровня свободной энергии нанокомпозиционные материалы являются существенно неравновесными [1]. При термических воздействиях в неравновесных нанокристаллических материалах имеют место интенсивные релаксационные процессы, связанные с аморфизацией, фазовыми переходами, распадом и образованием фаз, сегрегационными явлениями [1]. Это приводит к эволюции структуры и изменению ее физических, механических, химических и других свойств. Отсюда исследование изменений микроструктуры нанокристаллических покрытий под действием температуры является исключительно актуальной задачей.

Цель данной работы – оценка изменения морфологии и шероховатости поверхности нанокомпозиционных пленок системы Al–Si–N с содержанием кремния 6 и 30 ат.% после воздействия термического отжига в вакууме в диапазоне 600–900 °C.

Материалы и методы исследования. Изучаемые образцы Al–Si–N нанокомпозиционных покрытий толщиной около 300 нм были сформированы магнетронным распылением мишеней Al и Si на кремниевые подложки.

Предварительными исследованиями [2] были установлены особенности структурно-фазового состояния нанокомпозиционных Al–Si–N покрытий, заключающиеся в формировании нанокристаллической структуры на основе гексагонального нитрида алюминия AlN при концентрации кремния до 6 ат.% и в ее аморфизации при увеличении концентрации кремния. Обнаружено, что сформированные структуры как с 6, так и с 30 ат.% Si, обладают термической стабильностью фазового состава при вакуумном отжиге при температурах до 900 °C, т. е. фазовый состав покрытий в указанном диапазоне температур не изменяется.

Морфологию поверхности пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе HT-206 (Беларусь) в контактном режиме с использованием стандартных кремниевых кантилеверов CSC38 балочного типа с радиусом кривизны острия менее 10 нм с жесткостью 0,08 Н/м производства «Микромаш» (Эстония). Шероховатость изучали на полях 10×10 мкм.

**Результаты и их обсуждение.** Как было установлено методом ACM, добавление 6 ат.% Si в мишени для нанесения покрытия Al–Si–N приводит к образованию развитой поликристаллической структуры (рис. 1). Поверхность образца состоит из однородных по размеру зерен-кристаллитов диаметром около 200 нм.



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности кристаллических пленок Al–Si–N с 6 ат.% Si, поле сканирования 10×10 мкм: a – пленка в исходном состоянии;  $\delta$  – после отжига при T = 600 °C; e – после отжига при T = 800 °C; c – после отжига при T = 900 °C

Такие зерна составляют основной фон поверхности. На нем выступают кристаллиты верхнего слоя размером около 500 нм (рис. 1, а). В режиме «Torsion» на полях 2×2 мкм в области границ отдельных «крупных» кристаллитов просматриваются зерна размером 50-100 нм. Вакуумный отжиг при температуре 600 °C выравнивает размер зерен в покрытии. Только отдельные кристаллиты укрупняются до 1 мкм, но они являются единичными (рис. 1,  $\delta$ ). Основное число зерен находится в диапазоне 200-400 нм, их форма близка к треугольной. Новые зерна диаметром 30-50 нм, равномерно распределенные по поверхности, ориентированы как и стороны у более крупных зерен треугольной формы. Отжиг при температуре 800 °С увеличивает основные зерна покрытия до 400 нм, отдельные «крупные» кристаллиты не сильно отличаются от них по размеру. Мелкие зерна размером 40-60 нм выстраиваются в правильные линии и покрывают большую часть поверхности, чем после отжига при 600 °C. После отжига при 600 и 800 °C шероховатость поверхности снижается по сравнению с исходной (см. таблицу). Мелкие зерна заполняют рельеф между выступающими кристаллитами. Значительный рост шероховатости происходит после отжига при 900 °С. Здесь наблюдается увеличение количества «крупных» кристаллитов диаметром 500 нм. Они покрывают почти всю поверхность и на некоторых участках ориентируются в правильные линии (рис. 1, д). Из-за этого шероховатость поверхности увеличивается вдвое до 22 нм. Об относительной стабильности структуры можно говорить, анализируя динамику роста высоты кристаллитов под действием отжига. Если у исходной кристаллической пленки с 6 ат.% Si высота кристаллитов была 50-100 нм, после отжига при 600 и 800 °C она составляла 10-30 нм для основного количества и 100-150 нм для «крупных» выступающих кристаллитов, то после отжига при 900 °C высота кристаллитов стала 70-100 нм, а отдельных выступаюших – 300 нм.

Покрытие	Значение шероховатости, нм			
	Исходная	Отжиг при 600 °С	Отжиг при 800 °С	Отжиг при 900 °C
Al–Si–N c 6 at.% Si	10,1	7,2	6,0	22,0
Al-Si-N с 30 ат.% Si	3,7	9,8	7,9	8,0

Изменение шероховатости на поле 10×10 мкм в кристаллических и аморфных пленках системы Al–Si–N под действием отжига

Для аморфной пленки с 30 ат.% Si переход в стабильное состояние происходит уже после отжига при 600 и остается таким вплоть до 900 °C (табл. 1, рис. 2). Исходная микроструктура аморфной (по данным рентгенофазового анализа) пленки содержит отдельные кристаллиты (рис. 2, *a*). Их высота 10–30 нм, диаметр от 100 до 500 нм. Такие кристаллиты носят единичный характер,



Рис. 2. ACM-изображения поверхности аморфных пленок Al–Si–N с 30 ат.% Si, поле сканирования 10×10 мкм: a – пленка в исходном состоянии;  $\delta$  – после отжига при T = 600 °C; e – после отжига при T = 800 °C; e – после отжига при T = 900 °C

но являются центрами зародышеобразования при последующем формировании фаз при отжиге (рис. 2,  $\delta$ -*г*). Поэтому после всех температур отжига количество новых кристаллитов на поверхности пленки практически постоянное. Из-за недостатка таких центров после отжига на поверхности формируются линейные образования длиной до 2 мкм, диаметром около 500 нм (рис. 2,  $\delta$ -*г*). Линии отрастают от изначально имевшегося на поверхности кристаллита, а ориентация новообразований соответствует ориентации подложки. Один раз изменившись при отжиге при температуре 600 °C до 50–70 нм, высота новых кристаллитов более не изменяется. Это отражается и в значениях шероховатости (табл. 1).

Таким образом, для аморфной пленки системы Al–Si–N характерно более стабильное состояние при нагреве до 900 °С, чем для кристаллической.

Заключение. Изучена морфология поверхности нанокомпозиционных покрытий на основе системы Al–Si–N с содержанием Si 6 и 30 ат.%, выявлено влияние вакуумного отжига при температурах 600–900 °C на морфологию их поверхности. Установлена развитая поликристаллическая структура поверхности с размером зерна 200–500 нм нанокомпозиционных Al–Si–N покрытий при концентрации кремния до 6 ат.%. На поверхности аморфного покрытия с 30 ат.% Si зафиксированы отдельные кристаллиты на фоне аморфной матрицы. Показано, что воздействие вакуумного отжига в диапазоне 600–900 °C изменяет структуру поверхности аморфной пленки за счет появления кристаллитов диаметром 500 нм. При этом в кристаллическом покрытии с 6 ат.% Si они распределены хаотично, а в аморфном организованы в линейные образования. И в том и в другом покрытии наибольшие изменения в морфологию вносит отжиг при температуре 900 °C. При этом на поверхности аморфного покрытия новых кристаллитов появляется в три раза меньше, чем на поверхности кристаллического.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии».

### Список использованных источников

1. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А. И. Гусев // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 168(1). – С. 55–83.

2. Радиационная и термическая стабильность структурно-фазового состояния покрытий на основе системы Al–Si–N / В. В. Углов [и др.] // Тезисы 46 Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 31 мая – 2 июня 2016 г. – М., 2016. – С. 132.

# ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ КОМБИНИРОВАННЫХ АСМ-РАМАН МЕТОДОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ И СЕНСОРНОЙ ТЕХНИКИ

## И. А. Комаров, И. И. Бобринецкий, А. В. Емельянов

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Россия

Аннотация. В работе рассматриваются аспекты применения C3M для особенностей топографии графена, модифицированного с помощью коротких лазерных импульсов.

Ключевые слова: графен; лазер; СЗМ; рамановская спектроскопия.

Введение. На сегодняшний день графен и графеноподобные материалы являются одними из наиболее перспективных материалов для создания электронных устройств нового поколения за счет своих выдающихся физических и химических свойств [1, 2]. Графеновые пленки большого размера сегодня синтезируют с помощью технологии CVD [3]. Хотя графен и является по определению бездефектным монослоем атомов углерода, однако в процессе CVD-синтеза и переноса на подложку на графеновых листах образуются дефекты в виде складок, дислокаций, островков многослойного графена, границ зерен и отпечатков медной подложки, на которой происходит синтез [4–6]. Данные дефекты значительно влияют на физико-химические характеристики больших графеновых слоев [7, 8] и могут значительно повлиять на характеристики будущих устройств [9]. При этом, несмотря на более чем десятилетнее исследование графена и графеноподобных структур, создание реальных устройств на этих материалах до сих пор затруднено из-за отсутствия технологий работы с графеном с хорошим выходом годных [10].

Одной из перспективных технологий работы с графеном является оптическая. Взаимодействие между фотонами и кристаллической решеткой открывает возможности по созданию безмасочной технологии обработки графена. Лазерное воздействие на графен в зависимости от окружающих условий может обеспечить его функционализацию [11], оксиление [12], восстановление [13], травление и абляцию [13–16], рост [17] и т. д. При этом возможно локализовать такое воздействие вплоть до нанометрового разрешения.

**Материалы и методы.** В работе использовались монослои графена, перенесенные на поверхность 300 нм оксида кремния (Graphenea, Испания). В качестве подложки применяли сильнолегированный кремний (p++) площадью 1 см<sup>2</sup>. Эксперименты проводились на полученных образцах без дополнительной обработки, в том числе и перед СЗМ-исследованиями. Обработка производилась пикосекундным твердотельным лазером с оптоволоконным усилителем (Eolite, Франция). В импульсном режиме максимальная энергия лазера составляет 15 мкДж при длине волны 515 нм. Время импульса составляло 30 пс, диаметр пучка – 6 мм. Образцы размещались на моторизованном координатном столике. Лазерное воздействие производилось методом сканирования лазером через высокоскоростной гальванометрический сканер (Newson, Бельгия) с оптикой 35 мм фокусного расстояния с большой числовой апертурой (Sill Optics, Гермния). Данная комбинация приборов позволяет производить сканирование лазером со скоростью до 2 мм/с с пятном, сфокусированным до 2 мкм. Для прецизионной фокусировки лазер размещался на специальной вертикальной подвижке (Aerotech, США).

Энергия импульса при воздействии на графеновый образец находилась в пределах 60–70 Дж/см<sup>2</sup>, что ниже предела испарения ровного монослоя графена [18].

Топография поверхности полученного образца исследовалась с помощью ACM-микроскопа серии Solver-Pro (NT-MDT, Россия). Для работы использовались стандартные кантилеверы серии NSG10 ( $f_{res} = 150$  kHz), ACM при этом функционировал в полуконтактном режиме. С помощью ACM-микроскопии исследовалась топография поверхности графена для выявления основных топографических различий между складками, бислоями и плоскостью монослоя графена. Для визуализации поверхности графена методом CTM использовался C3M Solver P47 (NT-MDT, Россия) в режиме постоянного тока при нормальных условиях на воздухе. Платиноиридиевые зонды для туннельных измерений изготавливались методом механического среза.

Рамановская спектроскопия производилась на комбинированном C3M-Раман приборе Centaur HR (Nanoscan Technology, Россия), при этом использовался 532 нм лазер, сфокусированный на поверхность образца через 100× объектив, при этом диаметр лазерного пятна составлял 500 нм.

Результаты и их обсуждение. Исследование топографических и спектральных особенностей перенесенного графена. Графен, синтезированный методом CVD, осажденный на  $p^{++}$  Si/SiO<sub>2</sub> был исследован с применением оптических методов, сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Наибольшее изменение в области D и G пиков при картировании методом рамановской спектроскопии дают, как и предполагалось, складки и бислои графена (рис. 1, см. цв. вклейку). При этом наибольшая интенсивность G пика наблюдается у графенового бислоя, что так же соответствует теоретическим предпосылкам. Высокая интенсивность D пика бислоев говорит об их высокой дефектности, что подтверждено данными сканирующей туннельной микроскопии.

Складки на графене формируются при синтезе и являются следствием различия температурного коэффициента расширения между графеном и Си подложкой. При переносе на другую подложку эти складки коллапсируют
в графеновые ленты толщиной в несколько графеновых монослоев, которые хорошо различимы при визуализации как через оптический, так и через зондовый микроскопы. Складки также могут формироваться при жидкостном переносе на подложку из-за наличия слоя адсорбата на ее поврехности [19, 20]. Они дают высокую интенсивность D и G пиков, тем не менее интенсивность рамановских пиков в случае складок ниже, чем в области бислоев, так как складки представляют собой полоски шириной порядка 200 нм (подтверждается данными АСМ), что меньше размера лазерного пятна (500 нм). В общем случае складки могут не содержать дефектов, но всегда имеют механические напряжения [18]. Кроме того, складки могут содержать функциональные группы, что выражается в увеличении интенсивности D пика на рамановском спектре.

Также в случае как бислоев, так и складок рамановский спектр будет сдвинут на несколько см<sup>-1</sup> в областях *G* и 2D-пиков по сравнению с обычной графеновой плоскостью (рис. 2, см. цв. вклейку). Предполагается, что данный сдвиг вызван наличием большего количества графеновых слоев, а так же наличием *sp*<sup>3</sup> связей и дефектных областей, сформированных во время синтеза. В дополнение к указанным данным существуют области других неоднородностей с рамановском спектре, относимые к границам зерен и других топологических дефектов, не визуализируемых с помощью зондовой микроскопии.

Двухфотонное оксиление графена. Для конфигурации оборудования, использованного в нашем эксперименте, энергия испарения графена была оценена в 66 Дж/см<sup>2</sup> [21]. При лазерной обработке графена с энергией 63 Дж/см<sup>2</sup> обработанная область имеет вид, явно отличающийся от чистого графена (рис. 3, см. цв. вклейку). Предполагается, что это изменение вызвано двухфотонным оксилением (или функционализацией), т. е. формированием дефектов в С-С связях с химической адсорбцией функциональных групп типа эпоксидных (-C-O-C), гидроксильных (-OH), карбонильных (-C=O) и карбоксильных (-COOH).

Визуализация с помощью C3M и оптических методов дала хорошую корреляцию данных. При обработке лазером заданных областей параметры скорости сканирования лазерным пучком и частота импульсов менялись таким образом, чтобы не допустить взаимного наложения импульсов. В результате полученные линии состоят из хорошо различимых круглых областей диаметром порядка 1,8 мкм (рис. 4, см. цв. вклейку). Большинство из этих функционализированных областей содержит складки графена, что говорит об отсутствии повреждений графенового слоя. Эффект разглаживания складок графена, отражающих структуру медной подложки при синтезе, хорошо виден при визуализации в режиме фазового контраста (рис. 4, *б*, см. цв. вклейку).

Глубина разглаженной области относительно остальной поверхности составляет порядка 0,5±0,1 нм, что на 0,14 нм меньше, чем испаренная область графена. Эти данные предполагают создание большого давления на поверхность графена в разглаженной области. Кроме того, данный результат хорошо соотносится с теоретическими расчетами минимального расстояния между графеновым слоем и поверхностью SiO<sub>2</sub>, которое определяется наличием молекул воды в виде гексагональной решетки [22].

Кроме того, был обнаружен не предполагаемый ранее эффект образования локальных разрывов графеновой пленки в областях облучения лазером. При ближайшем рассмотрении этих разрывов видно, что они с высокой долей вероятности соответствуют пересечениям линий обработки лазером со складками и бислоями графена. Предположительно, основную роль в образовании разрывов играют тепловые эффекты, что подтверждается литературными данными [23]. Так, поведение графена при пикосекундном лазерном облучении с большими энергиями можно описать в терминах акустоэлектрического эффекта, вызванного однофотонной адсорбцией и испарением графена. Такие топологические дефекты могут отвечать за дальнейшее распространение трещин вследствие накопления механических напряжений между областями неравной толщины на границах планарных областей графена, складками и бислоями графена (рис. 5, см. цв. вклейку).

Предполагаемый механизм возникновения вышеупомянутых дефектов состоит в появлении тонкого слоя воды между графеном и SiO<sub>2</sub> в процессе отмывки графена на ПММА в деионизованной воде. Вода в этом случае может удерживаться под поверхностью графена, давая при этом эффект легкой функционализации поверхности графена. Ранее в работе [24] предполагалось, что сверхбыстрая лазерная обработка подложки лазером вызывает движение или взрыв водного адсорбата на границе между графеном и кремнием. При этом движение водного адсорбата при внешнем воздействии может быть как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. Соответственно предполагается, что именно за счет воздействия на водный адсорбат происходят эффекты, описанные выше. На рис. 5 представлена схема образования бислоев, складок и разглаживания графена.

Заключение. Таким образом, в работе рассмотрены аспекты применения сканирующей зондовой микроскопии в соединении со спектральными (рамановская спектроскопия) методами исследования поверхности графена. Исходя из результатов исследования, возможно применять лазерный метод модификации поверхности для локальной коррекции свойств графеновых пленок большой площади.

#### Список использованных источников

1. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.

2. Geim, A. K. The Rise of Graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. – No 6. – P. 183–191.

3. High-Speed Roll-to-Roll Manufacturing of Graphene using a Concentric Tube CVD Reactor / E. S. Polsen [et al.] // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5, № 10257.

4. Banhart, F. Structural Defects in Graphene. / F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 1. – P. 26–41.

5. Influence of Copper Morphology in Forming Nucleation Seeds for Graphene Growth / G. H. Han [et al.] // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11, № 10. – P. 4144–4148.

6. Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure / Z. Luo [et al.] // Chem. Mater. -2011. - Vol. 23,  $N_{\rm D} 6. - P. 1441-1447$ .

7. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils / X. Li [et al.] // Science. – 2009. – Vol. 324. – P. 1312–1314.

8. Wang, S. Raman Spectroscopic Investigation of Polycrystalline Structures of CVD-grown Graphene by Isotope Labeling / S. Wang, S. Suzuki, H. Hibino // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6, № 22. – P. 13838–13844.

9. Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene / X. Liang [et al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 11. – P. 9144–9153.

10. Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems / A. C. Ferrari [et al.] // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, № 11. – P. 4598–4810.

11. Patterning and Tuning of Electrical and Optical Properties of Graphene by Laser Induced Two-Photon Oxidation / J. Aumanen [et al.] // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, № 7. – P. 2851–2855.

12. Nanosecond Laser Treatment of Graphene / V. Kiisk [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 276. – P. 133–137.

13. Reduction of Graphite Oxide to Graphene with Laser Irradiation / R. Trusovas [et al.] // Carbon. -2013. - Vol. 52. - P. 574-582.

14. All-Optical High-Resolution Nanopatterning and 3D Suspending of Graphene / R. J. Stoehr [et al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 6. – P. 5141–5150.

15. Laser-Induced Direct Graphene Patterning and Simultaneous Transferring Method for Graphene Sensor Platform / J.-H. Yoo [et al.] // Small. – 2013. – Vol. 9, № 24. – P. 4269–4275.

16. Sahin, R. Nanoscale Patterning of Graphene through Femtosecond Laser Ablation / R. Sahin, E. Simsek, S. Akturk // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 104. – № 053118.

17. Antonelou, A. Laser Processing of SiC: From Graphene-Coated SIC Particles to 3D Graphene Froths / A. Antonelou, V. Dracopoulos, S. N. Yannopoulos // Carbon. – 2015. – Vol. 85. – P. 176–184.

18. Graphene Wrinkling: Formation, Evolution and Collapse / C. Wang [et al.] // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5, № 10. – P. 4454–4461.

19. Patra, N. Nanodroplet Activated and Guided Folding of Graphene Nanostructures / N. Patra, B. Wang, P. Kral // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9, № 11. – P. 3766–3771.

20. Characteristics and Effects of Diffused Water Between Graphene and a SiO<sub>2</sub> Substrate / M. J. Lee [et al.] // Nano Res. -2012. - Vol. 5, No 10. - P. 710–717.

21. Patterned Graphene Ablation and Two-Photon Functionalization by Picosecond Laser Pulses in Ambient Conditions / I. I. Bobrinetskiy [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 107. – № 043104.

22. Interfacial Adhesion Between Graphene and Silicon Dioxide by Density Functional Theory with van der Waals Corrections / W. Gao [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – Vol. 47. – № 255301.

23. Fracture Characteristics of Monolayer CVD-Graphene / Y. Hwangbo [et al.] // Sci. Rep. – 2014. – Vol. 4. – № 4439.

24. Laser-Induced Local Profile Transformation of Multilayered Graphene on a Substrate / V. D. Frolov [et al.] // Opt. Laser Technol. – 2015. – № 69. – P. 34–38.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ NiO-Ni, НАНЕСЕННОГО НА Si ПОДЛОЖКУ

# Е. В. Садырин<sup>1</sup>, Б. И. Митрин<sup>1</sup>, С. С. Волков<sup>1,2</sup>, Л. И. Кренев<sup>1,3</sup>, А. Л. Николаев<sup>3</sup>, Т. И. Зубарь<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия <sup>2</sup> Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия <sup>3</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия <sup>4</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. На подложку Si нанесено двухслойное покрытие Ni-NiO методом магнетронного распыления. Исследованы механические свойства полученного покрытия по результатам серии экспериментов по наноиндентированию. Микрогеометрические параметры покрытия и подложки исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM). Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с данными, рассчитанными с использованием математической модели, учитывающей особенности внутренней структуры покрытия. Показано влияние тонкой поверхностной оксидной пленки на эффективный модуль Юнга покрытия при индентировании в нанодиапазоне.

**Ключевые слова:** наноиндентирование; АСМ; двухслойное покрытие; тонкие пленки; магнетронное распыление; модуль Юнга; математическое моделирование.

Введение. Одной из наиболее актуальных задач на сегодняшний день является увеличение прочностных характеристик и сроков эксплуатации деталей машин и устройств современных наукоемких отраслей, таких как космическая индустрия, микро- и наноэлектроника, авто- и авиастроение, энергетика, биомеханика. Для этих целей на поверхности деталей наносятся тонкие композиционные (многослойные или функционально-градиентные) покрытия, позволяющие значительно изменить их физико-механические свойства, не затрагивая объема, что достигается за счет комбинации свойств материалов, составляющих покрытие [1, 2]. Для проведения исследований, диагностики и аттестации таких покрытий все большую популярность приобретает наноиндентирование как совокупность методов, использующих прецизионное локальное силовое воздействие на материал и одновременную регистрацию деформационных откликов с нанометровым разрешением [3].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований двухслойного покрытия NiO-Ni, нанесенного методом магнетронного распыления, на подложке из Si, полученные методами наноиндентирования и ACM. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами, рассчитанными с использованием математической модели, учитывающей особенности внутренней структуры покрытия.

Результаты и их обсуждение. Двухслойное покрытие NiO-Ni было нанесено на подготовленную подложку из монокристаллического кремния на установке для высокочастотного магнетронного распыления BH-2000M (рис. 1) при напряжении 470-520 В и постоянном токе 35 мА. Перед напылением в вакуумной камере создавалось давление ~2.10<sup>-5</sup> мбар. Затем осуществлялся напуск аргона до давления ~2.2·10<sup>-1</sup> мбар. Время напыления составляло 44,5 мин. Расстояние от мишени до образца – 65 мм. Перед нанесением покрытия часть подложки закрывалась маской из пластины Si для последующей оценки механических характеристик подложки после нанесения покрытия (рис. 2). Нанесение покрытия осуществлялось в учебно-научной лаборатории наноматериалов Института математики, механики и компьютерных наук имени И. И. Воровича ЮФУ.

Толщина полученного покрытия Ni составила ~ 1 мкм (исходя из калибровок прибора). Толщина оксидной пленки NiO была выбрана 50 нм по устойчиво повторяющемуся характерному перегибу на кривой нагрузки при наноиндентировании. С помощью ACM Nanoeducator были получены микрогеометрические характеристики покрытия и подложки:

1) максимальная высота шероховатости подложки  $R_t$  – не более 25,1 нм, при этом средняя шероховатость  $R_a$  – не более 3,7 нм (рис. 3, *a*);

2) максимальная высота шероховатости покрытия  $R_t$  – не более 18,7 нм, при этом средняя шероховатость  $R_a$  – не более 3,2 нм (рис. 3,  $\delta$ ).

Для исследования механических свойств покрытия использовался наноиндентометр Nanotest 600 Platform 3 с подключенным функциональным блоком «Nanotest», позволяющим производить нагрузки в диапазоне от 0,01 до 500 мН. Прибор оборудован камерой, в которой



Рис. 1. Установка для высокочастотного магнетронного распыления BH-2000M



Рис. 2. Образец, закрепленный на держателе образца наноиндентометра



Рис. 3. Профили поверхности образца: а – подложки; б – покрытия

поддерживается постоянная температура (в ходе данной работы она составила 27,5 °C), а также виброзащитной платформой с воздушной подушкой. Во всех экспериментах был использован индентор Берковича с алмазным наконечником с радиусом закругления вершины ~ 100 нм. Перед проведением экспериментов были проделаны все необходимые калибровки установки (нагрузка, функция площади индентора, податливость установки) на стандартном образце плавленого кварца (ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк, Россия).

Значения механических характеристик материалов, составляющих покрытие, получены из литературы и в ходе предварительных экспериментов и приведены в таблице (если не указана ссылка на источник, значит, данную характеристику удалось получить в ходе предварительных экспериментов).

Материал	Модуль Юнга Е, ГПа	Коэффициент Пуассона v
NiO	90 [4]	0,21 [5]
Ni	203 ± 7 [6,7]	0,31[7]
Si	$145,7 \pm 2,3$	0,22 [8]

Значения механических характеристик материалов, составляющих покрытие

Следует отметить, что модуль упругости составляющих покрытие материалов существенно отличается: в 2,2 раза у NiO и Ni, в 1,4 раз у Ni и подложки Si.

В целях проводимого исследования рассмотрена зависимость величины эффективного модуля Юнга от контактной глубины индентирования [2]:

$$E = (1 - v^2) \left( \frac{1}{E_r} - \frac{1 - v_i^2}{E_i} \right)^{-1},$$

где v и  $v_i$  – коэффициенты Пуассона испытываемого материала и индентора соответственно;  $E_i$  – модуль Юнга индентора;  $E_r$  – приведенный модуль Юнга материала, полученный из соотношения

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}},$$

где  $A_c$  – площадь проекции отпечатка на плоскость, нормальную к силе вдавливания,  $\beta$  – коэффициент, учитывающий геометрию индентора, S – контактная жесткость. Экспериментальные значения эффективного модуля Юнга определялись по методу Оливера–Фарра [9] из анализа разгрузочной части кривой сила–осадка. Все эксперименты по исследованию механических и микрогеометрических свойств покрытия проведены в РЦКП НОЦ «Материалы» ДГТУ (http://nano.donstu.ru/).

Ввиду притупления кончика вершины индентора Берковича, на малых глубинах внедрения для моделирования возможно применение модели сферического острия. Для теоретического расчета величины эффективного модуля Юнга в зависимости от глубины внедрения использовано решение контактной задачи теории упругости о внедрении жесткого сферического индентора в упругое покрытие, неоднородное по глубине, сцепленное с однородным упругим полупространством [10]. Исходя из предположений о недеформируемости и сферической форме острия, для результатов моделирования  $E = (1 - v^2)E_r$ ,  $\beta = 1$ .

Теоретические кривые контактная глубина-эффективный модуль Юнга для упругого внедрения сферического индентора в материал Ni-Si и NiO-Ni-Si представлены на рис. 4.

Анализ экспериментальных и теоретических результатов позволяет установить следующие факты:

1. Теоретические кривые для покрытия Ni и NiO-Ni существенно отличаются во всем диапазоне нагрузок.



-2- Теоретические результаты моделирования покрытия NiO-Ni на Si подложке

Рис. 4. Сравнение результатов эксперимента и математического моделирования

2. Экспериментальные результаты качественно и количественно совпадают с теоретической кривой для покрытия NiO-Ni, что подтверждает гипотезу о влиянии оксидной пленки на результат эксперимента.

3. Эффективные значения модуля Юнга (как экспериментальные, так и теоретические для покрытия NiO-Ni) в зависимости от глубины внедрения могут существенно отличаться от значения для Ni. В этом случае применение стандартного подхода (внедрение на глубину ≤10% от толщины покрытия [11]) приведет к неверным результатам при определении упругих свойств покрытия Ni.

Заключение. Теоретические расчеты и результаты эксперимента показали, что наличие тонкой оксидной пленки существенно влияет на деформационный отклик покрытия. Для точного определения механических свойств тонких покрытий с помощью наноиндентирования необходимо исследование структуры покрытия и математическое моделирование этого процесса. Это важно ввиду возможности образования оксидных пленок на исследуемом образце (особенно при исследовании при повышенных температурах [12]).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-07-00343-а, 15-07-05208-а,15-07-05820-а, 15-38-20790-мол\_а\_вед, 15-57-04084-Бел\_мол\_а).

#### Список использованных источников

1. Аналитические решения смешанных осесимметричных задач для функциональноградиентных сред / С. М. Айзикович [и др.]. – М. : Физматлит, 2011. – 192 с.

2. Волков, С. С. Аналитические решения осесимметричных контактных задач теории упругости для функционально-градиентного слоя: автореф. ... дис. канд. техн. наук / С. С. Волков. – Ростов-на-Дону, 2013. – 18 с.

3. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2009. – 312 с.

4. Keem, J. E. Selected electrical and thermal properties of undoped nickel oxide / J. E. Keem, J. M. Honig. – CINDAS Report 52. - 1970. - 72 p.

5. The structural and magnetic properties of MBE-grown transition metal oxide films on MgO (001) / M. A. James [et al.] // Bullt. Stefan University. – 1999. – Vol. 11, № 15. – P. 359–360.

6. Дриц, М. Е. Свойства элементов / М. Е. Дриц. – М. : Металлургия, 1985. – 672 с.

7. Gere, J. M. Mechanics of Materials / J. M. Gere, S. P. Timoshenko. – Boston : PWS Pub Co., – 1997. – 912 p.

8. Dolbow, J. Effect of out-of-plane properties of a polyimide film on the stress fields in microelectronic structures / J. Dolbow, M. Gosz // Mechanics of Materials. – 1996. – Vol. 23. – P. 311–321.

9. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7, N 6. – P. 1564–1583.

10. Айзикович, С. М. Внедрение сферического индентора в полупространство с функционально-градиентным упругим покрытием / С. М. Айзикович [и др.] // ДАН. – 2008. – Т. 418, № 2. – С. 188–192.

11. Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1 : Метод испытаний : ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002). – М. : Стандартинформ, 2013. – 24 с.

12. Investigation of the indenter temperature and speed effect during instrumented indentation on the mechanical properties of carbon steels / E. V. Sadyrin [et al.] // Proceedings of the 2015 international conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. – New York : Nova Science Publishers, 2016. – 515 p.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ МИКРОТРИБОМЕТРИИ

### С. О. Абетковская<sup>1</sup>, Т. А. Кузнецова<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, В. В. Чикунов<sup>1</sup>, Т. И. Зубарь<sup>1</sup>, Б. Вархолински<sup>2</sup>, А. Гилевич<sup>2</sup>, О. Лупицка<sup>2</sup>, М. Х. Геми<sup>3</sup>, А. Гжымковска<sup>3</sup>, А. Мищчак<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Кошалинский политехнический университет, Кошалин, Польша <sup>3</sup> Гданьский политехнический университет, Гданьск, Польша <sup>4</sup> Морская Академия в г. Гдыня, Гдыня, Польша

Аннотация. Методом осциллирующей микротрибометрии на базе атомно-силовой микроскопии (ACM) выполнены измерения коэффициента трения износостойких покрытий на основе нитрида молибдена: Mo<sub>2</sub>N и системы Mo(C)N, – осажденных на стальную подложку. Получены значения коэффициента трения для серии покрытий нитрида молибдена, а также серии покрытий нитрида молибдена с добавлением углерода. Содержание в покрытии нитрида молибдена 7% углерода приводит к снижению коэффициента трения покрытия и делает его более однородным по трибологическим свойствам. Увеличение количества углерода до 18% не приводит к дальнейшему изменению коэффициента при определении данным методом.

Ключевые слова: осциллирующая трибометрия; тонкие покрытия; нитрид молибдена; коэффициент трения.

**Введение.** Трение является процессом рассеяния энергии. Метод осциллирующей трибометрии разработан специально для оценки фрикционных свойств поверхностей и основан на поперечных осцилляциях зонда [1].

Затухание колебаний зонда связано с латеральными силами, действующими на острие, когда сближение зонда и образца меньше, чем несколько десятков нанометров. Эти силы являются комбинацией нескольких взаимодействий различной природы, таких как электростатические, капиллярные, ван-дерваальсовы, вязкие и другие. Преимущественно воздействие того или иного вида сил зависит от экспериментальных условий.

Данная работа основана на развитии оригинальной методики, при которой нанотрибометр для точной оценки трибологических свойств поверхностей функционирует в режиме «shear force» [1].

Метод осциллирующей микротрибометрии заключается в колебаниях зонда параллельно поверхности исследуемого материала в контакте с ним (рис. 1). Зонд представляет собой систему камертонного типа с индентором (в нашем случае сферическим), который нагружается со стороны образца. Потери энергии в результате трения индентора с поверхностью образца приводят к изме-



Рис. 1. Схема рабочего элемента камертона и его взаимодействия с поверхностью образца

нению динамических характеристик системы. При этом измеряется зависимость амплитуды колебаний зонда от частоты его колебаний и вертикального перемещения образца по направлению к индентору (нагружения). По изменению амплитуды колебаний индентора при его нагружении образцом вычисляются сила и коэффициент трения трибопары «индентор–образец».

Ранее решена задача о движении индентора осциллирующего трибометра по поверхности образца [2]. Получено, что при резонансной частоте колебаний индентора силу трения можно вычислить по формуле

$$F = \frac{\pi k}{4Q} \left( A_0 - A \right). \tag{1}$$

Здесь k – изгибная жесткость рабочей «ножки» камертона, Н/м; Q – добротность камертона; A – измеренная амплитуда колебаний индентора в контакте с поверхностью образца, нм;  $A_0$  – амплитуда колебаний индентора вдали от поверхности в воздухе (при F = 0), нм. Коэффициент трения получают делением силы трения на приложенную нагрузку.

Экспериментальные результаты. Объекты исследования. Образцами для исследования являлись покрытия Mo<sub>2</sub>N и системы Mo(C)N толщиной 3 мкм с различным содержанием углерода на стальной подложке, нанесенные с помощью катодного дугового испарения на установке TINA 900M. Первая группа из четырех образцов представляла собой покрытия нитрида молибдена, осажденного при напряжении 10, 70, 150 и 250 В. Вторая группа из четырех образцов сформирована при напряжении 70 В при добавлении различного количества ацетилена в реакционную камеру, что дало содержание углерода 7, 14, 16 и 18% в покрытиях.

Сферический индентор диаметром 0,8 мм выполнен из сплава ВК8.

Калибровка амплитуды колебаний камертона. Исходно величину амплитуды колебаний ножки камертона с индентором на конце получают в единицах напряжения (вольтах). На рис. 2, *а* приведена амплитудно-частотная характеристика камертона, измеренная в воздухе (вдали от поверхности образца). Резонансная частота составила 13,4 кГц. Однако для расчета трибологических характеристик необходимо знать значение амплитуды колебаний индентора в единицах длины. Предложено использовать образец ультратонкой пленки полимера на кремниевой подложке для калибровки амплитуды колебаний индентора. Осциллирующий индентор камертона приводился в контакт с образцом



Рис. 2. Амплитудно-частотная характеристика камертона (*a*) и ACM-изображение трека, оставленного индентором камертона на поверхности ультратонкой полимерной пленки (*б*)

(в данном случае использовалось покрытие полиметилметакрилата толщиной 30 нм на монокристалле кремния), затем с помощью оптической видеосистемы ACM находили участок контакта и сканировали его в статическом режиме работы ACM стандартным кремниевым зондом. ACM-изображение с множественными треками, оставленными камертоном на поверхности образца кремния с покрытием, представлено на рис. 2, *б*. Калибровка выполнена при подаче напряжения на камертон 5 В. Рассчитанная амплитуда колебаний составила 3, 5 и 7 мкм при входном напряжении на камертон 3, 5, и 7 В.

Выходные данные. В результате измерений получают трехмерный «портрет» образца исследуемого материала – зависимость амплитуды колебаний индентора от частоты его колебаний и сближения с образцом (рис. 3). Анало-



Рис. 3. Зависимости, полученные на образце Mo<sub>2</sub>N (10 В) в результате измерений методом осциллирующей трибометрии: *a* – трехмерная зависимость амплитуды колебаний индентора – частота колебаний индентора – сближение «индентор–образец»; *б* – зависимости амплитуды и сдвига фазы колебаний индентора от его сближения с образцом при резонансной частоте колебаний индентора

гичную трехмерную зависимость получают и для сдвига фазы колебаний индентора.

Обработка результатов и обсуждение. Для определения коэффициента трения образца из полученного трехмерного графика амплитуды колебаний индентора выбирают зависимость амплитуды от сближения с образцом при резонансной частоте колебаний индентора (значения амплитуды по максимальному пику на графике, рис. 3). Нормальную нагрузку определяют умножением величины сближения образца со столиком на изгибную жесткость пружины типа пластина, на которой установлен образец. Силу трения определяют по формуле (1). Коэффициент трения получают делением силы трения на приложенную нагрузку.

Графические зависимости амплитуды колебаний индентора, силы и коэффициента трения от нормальной нагрузки, полученные по результатам измерений для покрытия Mo<sub>2</sub>N, которое нанесено при напряжении 70 В, представлены на рис. 4. Измерения выполнялись при трех скоростях трения: 0,16; 0,27; 0,38 м/с, соответствующие амплитудам колебаний индентора 3, 5 и 7 мкм. Заданием значения амплитуды колебаний индентора регулируется скорость трения.

Более высокие скорости трения индентора по образцу дают возможность достичь больших нагрузок (рис. 4). Весьма близкие зависимости коэффициента трения получены при скоростях трения 0,27 и 0,38 м/с (рис. 4, *в*). Измерения, выполненные при самой малой скорости трения 0,16 м/с, показали как такие же значения коэффициента трения, что и при более высоких скоростях, так и значительно превышающие их – до 0,35.

Получены графики зависимости коэффициента трения от приложенной нагрузки для двух групп покрытий на основе нитрида молибдена (рис. 5). Для всех покрытий группы Mo<sub>2</sub>N можно наблюдать две тенденции для зависимости коэффициента трения, с более высоким и более низким коэффициентом, без существенных различий для режимов нанесения покрытий. Для покрытий системы Mo(C)N значения коэффициента трения не превышают



Рис. 4. Графические зависимости, полученные методом осциллирующей трибометрии покрытия нитрида молибдена, осажденного на стальную подложку при напряжении 70 В ( $v_1 = 0,38$  м/с,  $v_2 = 0,27$  м/с,  $v_3 = 0,16$  м/с): a – амплитуды колебаний индентора от приложенной нагрузки;  $\delta$  – силы трения от нагрузки; s – коэффициента трения от нагрузки



Рис. 5. Графики зависимости коэффициента трения от приложенной нагрузки, полученные методом осциллирующей микротрибометрии, для покрытий нитрида молибдена и нитрида молибдена с добавлением углерода

величины 0,18. Различное процентное содержание углерода в покрытиях не повлияло на значения коэффициента трения, измеренные данным методом. Все это дает основание сделать вывод, что добавление 7% углерода в покрытие нитрида молибдена приводит к снижению коэффициента трения покрытия в целом за счет отсутствия на нем участков, характеризующихся коэффициентом трения выше значения 0,18, и делает покрытие более однородным по трибологическим свойствам.

Можно привести следующую линейную аппроксимацию зависимостей коэффициента трения:

 $k_{\rm fr} = 0,0009 P + 0,0402$  для покрытий системы Mo(C)N;

 $k_{\rm fr} = 0,0012 P + 0,0364$  для группы кривых, показавших более низкий коэффициент трения покрытий Mo<sub>2</sub>N;

 $k_{\rm fr} = 0,0059 \ P + 0,1037$ для группы кривых, показавших более высокий коэффициент трения покрытий Мо<sub>2</sub>N.

Некоторые аппроксимированные значения коэффициента трения согласно данным зависимостям приведены в таблице.

	Коэффициент трения					
Нагрузка, мН	для покрытий системы $Mo(C)N$ , по аппроксимации $k_{fr} = 0,0009 P + 0,0402$	для покрытий Mo <sub>2</sub> N, по аппроксимации k <sub>fr</sub> = 0,0012 <i>P</i> + 0,0364	для покрытий Mo <sub>2</sub> N, по аппроксимации k <sub>fr</sub> = 0,0059 <i>P</i> + 0,1037			
2	0,04	0,04	0,12			
5	0,04	0,04	0,13			
10	0,05	0,05	0,16			
15	0,05	0,05	0,19			

	Значения коэффициента т	рения для покрытий	i Mo <sub>2</sub> N	N и системы N	Mo(C	C)N
--	-------------------------	--------------------	---------------------	---------------	------	-----

Окончание таблицы

	Коэффициент трения					
Нагрузка, мН	для покрытий системы Mo(C)N, по аппроксимации $k_{\rm fr} = 0,0009~P + 0,0402$	для покрытий Mo <sub>2</sub> N, по аппроксимации k <sub>fr</sub> = 0,0012 <i>P</i> + 0,0364	для покрытий $Mo_2N$ , по аппроксимации $k_{fr} = 0,0059 P + 0,1037$			
20	0,06	0,06	0,22			
30	0,07	0,07	-			
40	0,08	0,08	-			
50	0,09	0,10	_			
60	0,09	0,11	-			

Заключение. Таким образом, методом осциллирующей трибометрии выполнены измерения коэффициента трения образцов  $Mo_2N$  и системы Mo(C)Nиндентором радиусом 0,8 мм из сплава BK8. Средние значения коэффициента трения покрытий нитрида молибдена с добавлением углерода составили от 0,04 при нагрузке 2 мН до 0,09 при нагрузке 60 мН. Для покрытий  $Mo_2N$  выявлено две зависимости коэффициента трения от приложенной нагрузки, одна из которых практически совпадает с зависимостью для Mo(C)N: его средние значения составили 0,04 и 0,11 при нагрузке 2 и 60 мН соответственно. Другая зависимость коэффициента трения от нагрузки покрытий  $Mo_2N$  характеризуется более высокими средними значениями: от 0,12 при нагрузке 2 мН до 0,22 при нагрузке 20 мН.

Добавление 7% углерода в покрытие нитрида молибдена приводит к снижению коэффициента трения покрытия в целом за счет отсутствия на нем участков, характеризующихся величиной коэффициента трения выше 0,18, и делает покрытие более однородным по трибологическим свойствам. Увеличение количества углерода до 18% не приводит к дальнейшему изменению коэффициента трения покрытий, измеренного данным методом.

В работе использованы результаты, полученные в рамках госбюджетных тем «Эффективные теплофизические процессы и технологии 2.26» и «Энергоэффективность 2.2.1», а также гранта 7PR-PEOPLE-2013-IRSES-612593 7-й Рамочной программы, подпрограмма Марии Кюри.

#### Список использованных источников

1. Micro- and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces / S. A. Chizhik [et al.] // Recent advances in mechatronics ; (eds.) Jabłoński [et. al]. – Berlin; Heidelberg : Springer, 2007. – P. 541–545.

2. Пантелей, С. О. (Абетковская, С. О.) Расчет осциллирующего движения микрозонда АСМ в «tapping» «shear force» режимах / С. О. Пантелей (С. О. Абетковская) // 6-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл., Минск, 12–15 окт. 2004 г. / Ин-т теплои массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси ; редкол.: акад. А. И. Свириденок [и др.]. – Минск, 2004. – С. 31–36.

### ОЦЕНКА ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУКОНТАКТНОГО РЕЖИМА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

### Е. А. Соснов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Предложена методика оценки прочностных свойств высокопористых материалов на основе атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. Определены структурные характеристики и модуль Юнга кремнезема MT-17a с регулярной пористостью.

Ключевые слова: высокопористый кремнезем; атомно-силовая микроскопия; модуль Юнга.

Введение. Высокопористые вещества активно используются в качестве сорбентов, носителей катализаторов или лекарственных препаратов [1–4]. При этом в ходе транспортировки или переработки такие материалы легко деградируют под воздействием механических нагрузок. Оценка прочностных характеристик высокопористых матриц механическими методами позволяет определять только усредненные характеристики, не отражающие реальных свойств материалов. Использование наноиндентирования для оценки прочностных свойств таких материалов затрудняется наличием у них развитой поровой структуры. В то же время в атомно-силовой микроскопии (ACM) для исследования морфологии поверхности используют зонды с острием нанометровых размеров (вплоть до закрепления на зонде вискеров и углеродных нанотрубок [5]), что позволяет исследовать структуру и свойства материалов с пространственным разрешением, соизмеримым с размерами острия зонда.

В данной работе рассмотрена возможность оценки прочностных свойств высокопористого кремнезема с использованием методик атомно-силовой микроскопии.

**Результаты и их обсуждение.** Исследования осуществляли на синтезированном в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН кремнеземе марки МТ-17а, представляющем собой монодисперсные сферические гранулы аморфного SiO<sub>2</sub> диаметром 0,5–0,6 мкм ( $S_{yg} = 727 \text{ м}^2/\text{r}, V_{nop} = 0,48 \text{ см}^3/\text{r}$ ) с регулярной структурой мезопор. Методика темплатного синтеза кремнезема представлена в работе [6].

Морфологию поверхности кремнезема изучали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro («НТ-МДТ», Россия) методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме («tapping mode») с использованием кремниевых кантилеверов NSG-01S (НИИФП, Россия) с радиусом острия зонда R = 4 нм. Поскольку высокопористые кремнеземы активно сорбируют воду из окружающей среды, образцы предварительно дегидратировали при 200 °C, а исследования проводили в среде осушенного до точки росы – 40 °C воздуха.

Образцы кремнезема сканировали в двух режимах:

топографии поверхности;

фазового контраста (ФК), позволяющего выявлять различия в составе и свойствах участков поверхности образца путем анализа изменений фазового сдвига амплитудо-частотной характеристики кантилевера, вызываемых адгезионными взаимодействиями.

АСМ-изображения сферических частиц кремнезема МТ-17а могут быть получены с различной степенью детализации, вплоть до тонкой структуры гранул – агрегатов кремнийоксидных нанотрубок, образовавшиеся в ходе темплатного синтеза. В то же время из-за низкого контраста (изменение положения зонда по вертикали при сканировании отдельных кремнийоксидных нанотрубок не превосходит 0,4 нм) и низкой прочности нанотрубок получить АСМ-изображение отдельной мезопоры кремнезема не удается. Однако сечение топографического изображения поверхности кремнезема позволяет выявить наличие на его поверхности периодической структуры (рис. 1), а на изображениях, полученных при сканировании в режиме ФК, удается выделить отдельные нанотрубки (рис. 2).

Обработка представленного на рис. 2 АСМ-изображения позволила экспериментально оценить размеры отдельной кремнеземной нанотрубки: внутренний диаметр ~2,6 нм, внешний ~4,7 нм. Кроме того, можно выделить еще одну концентрическую область размером 5,7 нм – артефакт, появляющийся в результате деконволюции изображения объекта, выступающего над ровной поверхностью [7].



Рис. 1. Профиль АСМ-изображения поверхности кремнезема МТ-17а

Сопоставляя размеры нанотрубки с сечением топографического АСМ-изображения поверхности кремнезема МТ-17а (рис. 1), следует отметить, что на сечении проявляется поровая структура с периодичностью ~9,5 нм, которая вдвое превышает определенный из данных рис. 2 размер отдельной нанотрубки. В связи с этим можно говорить о низкой прочности кремнезема и частичном разрушении в процессе сканирования горловин мезопор, что перекрывает доступ острию зонда к соседним кремнеземным нанотрубкам.



Рис. 2. Изображение отдельной кремнеземной нанотрубки в режиме ФК

Несмотря на деградацию материала, учитывая строгую периодичность наблюдаемой на рис. 1 структуры (9,5±0,1 нм), можно уточнить внешний диаметр отдельной кремнеземной нанотрубки, составляющий 4,8±0,1 нм. Таким образом, в результате обработки ACM-изображений определены размерные характеристики отдельных кремнийоксидных нанотрубок, составляющих кремнезем МТ-17а: диаметр внутренний – 2,6 нм, диаметр внешний – 4,8 нм, толщина стенки нанотрубки – 1,1 нм.

Существенное повышение чувствительности ACM при сканировании высокопористых твердых тел в режиме ФК связано, по-видимому, с особенностью взаимодействия острия зонда с различными участками поверхности образца (рис. 3). При сканировании ровных поверхностей, а также выступающих торцов трубчатых структур зонд взаимодействует с поверхностью своим острием (рис. 3, участок *I*); площадь контакта зонда с материалом при этом практиче-

ски неизменна и, в соответствии с решением контактной задачи теории упругости (задачи Герца) [8], определяется механическими характеристиками зонда и исследуемого материала.

При сканировании острием зонда поры можно выделить два участка поверхности с разным режимом взаимодействия:

вблизи стенки поры зонд взаимодействует с материалом участком боковой поверхности острия зонда (рис. 3, участок 2);

в центре поры зонд касается ее горловины со всех сторон, зона контакта зонда с материалом приобретает вид кольца (рис. 3, участок 3).



Рис. 3. Контактные площадки при ACM-исследовании высокопористых материалов

Таким образом, возможность наблюдения на рис. 2 границ отдельных мезопор вызвано различиями в площади контакта (и, соответственно, энергии адгезионного взаимодействия) зонда с поверхностью.

Оценим размеры контактных площадок. Сдвиг фазы колебаний кантилевера и энергия взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью связаны выражением [7]:

$$\sin \varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 A_0} + \frac{Q E_{\rm PS}}{\pi k A_0 A},\tag{1}$$

где  $\varphi$  – фазовый сдвиг; k – коэффициент жесткости кантилевера; Q – добротность кантилевера;  $A_0$ , A – возбуждаемая и рабочая амплитуды колебаний острия зонда;  $\omega_0$ ,  $\omega$  – собственные частоты колебаний зонда в вакууме и в рабочей среде (воздух);  $E_{\rm PS}$  – энергия взаимодействия зонда с поверхностью, величина которой, в случае гомогенного материала, определяется площадью контакта зонда АСМ с образцом ( $E_{\rm PS} = f(S)$ ).

$$\frac{S_i}{S_j} = \frac{E_{\text{PS}i}}{E_{\text{PS}j}} = \frac{\sin\varphi_i - \frac{\omega A}{\omega_0 A_0}}{\sin\varphi_j - \frac{\omega A}{\omega_0 A_0}}.$$
(2)

Расчеты, выполненные на основании экспериментально измеренных характеристик зонда ( $\omega_0 = \omega = 131,51 \text{ к}\Gamma\mu$ ,  $A_0 = 560 \text{ нм}$ , A = 280 нм) и данных, представленных на рис. 2, позволили в условиях неизменности добротности кантилевера оценить соотношение размеров контактных площадок зонда с образцом в ранее рассмотренных случаях (рис. 3) как  $S_1 : S_2 : S_3 = 1 : 1,006 : 1,033$ .

Поскольку радиус острия используемого зонда (NSG-01S) превышает размеры анализируемых мезопор, контакт зонда с поверхностью ограничивается сферической частью острия без участия его конической части (т. е. зонд может быть представлен полусферой диаметром 8,0 нм). Анализ сечений, представленных на рис. 1, показал, что в центре обнаруженных пор зонд способен погружаться на 0,3 нм. Высота сегмента шара, радиус основания которого 1,3 нм, составляет 0,2 нм, а зонд, погружаясь в центре отдельной поры кремнезема, имеет кольцевую контактную площадку. Тогда площадь контакта составляет  $S_3 = 2,84$  нм<sup>2</sup>. Таким образом, размеры контактных областей  $S_1$  и  $S_2$  составляют 2,75 и 2,77 нм<sup>2</sup> соответственно.

Поскольку  $S_1$  соответствует площади контакта зонда и поверхности исследуемого материала в контактной задаче теории упругости (задаче Герца), можно оценить прочностные характеристики кремнезема вдоль оси кремнийоксидных нанотрубок.

В случае малых диссипативных сил, действующих на зонд ACM, максимальная скорость перемещения острия зонда ( $\upsilon_{max}$ ) в колебательных методиках может быть определена как

$$\upsilon_{\max} = F_0 / \mu_g \,, \tag{3}$$

где  $F_0$  – сила, возбуждающая вынужденные колебания зонда;  $\mu_g$  – коэффициент динамической вязкости среды (воздуха) [9].

Величину  $F_0$  можно определить, исходя из амплитуды колебаний и характеристик зонда:

$$F_0 = A_0 \, m \, \omega_0^2, \tag{4}$$

где *m* – масса консоли с острием на конце [9].

При  $A < A_0$  скорость движения зонда в момент контакта с поверхностью исследуемого материала можно определить из соотношения:

$$\upsilon = \upsilon_{\max} \cos(\arcsin(A/A_0)). \tag{5}$$

Тогда импульс *p*, передаваемый зондом образцу в момент касания поверхности, равен:

$$p = m \upsilon. \tag{6}$$

Поскольку скорость в момент касания изменяется от максимального значения до нуля, сила, действующая на образец со стороны зонда, равна:

$$F_{\rm sc} = p/t, \tag{7}$$

где t – время действия силы (при  $A/A_0 = 0,5$  составляющее ~1/3 от длительности периода колебаний [10]).

Расчеты показали, что зонд NSG-01S в полуконтактном режиме воздействует на поверхность кремнезема с силой 89 нН, среднее давление по нормали на кремнезем МТ-17а в пределах контактной площадки ( $P = F_{\rm sc}/S_1$ ) составило 32,3 ГПа, а максимальное давление в центре контактной площадки ( $P_{\rm max} = 1,5F_{\rm sc}/S_1$  [11]) – 48,4 ГПа.

Размер области контакта «зонд-образец» для двух взаимодействующих объектов в контактной задаче теории упругости определяется по формуле [11]:

$$S_1 = \pi n_1 n_2 \sqrt[3]{\frac{F_{\rm sc}^2 R_{\rm eff}^2}{D^2}},$$
(8)

где  $R_{\rm eff}$  – эффективный радиус зоны контакта острия зонда с поверхностью;  $n_1$ ,  $n_2$  – коэффициенты, характеризующие размеры полуосей эллиптической кон-

тактной площадки; 
$$D\left(\frac{1}{D} = \frac{3}{4}\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2}\right)\right) - эффективный модуль Юнга,$$

рассчитываемый на основе модулей Юнга ( $E_i$ ) и коэффициентов Пуассона ( $\mu_i$ ) контактирующих материалов [8] (кремния и стенки кремнеземной нанотрубки соответственно).

Для определения  $R_{\rm eff}$  в качестве анализируемой поверхности используем стенку нанотрубки, приписывая ей кривизну (r), равную половине толщины

стенки нанотрубки. Поскольку контактная площадка в системе «сферический зонд-торец нанотрубки» имеет форму сегмента кольца длиной ~ в 2 раза превышающей ширину кольца, воспользуемся схемой контакта «сфера-цилиндр», придав цилиндрической части кривизну (r), равную радиусу окружности, проходящей по середине стенки нанотрубки. Тогда  $R_{\rm eff}$  определяется размерами острия зонда и кривизной анализируемой поверхности:

$$\frac{1}{R_{\rm eff}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = \frac{1}{R} + \frac{1}{2r} + \frac{1}{2r'}, \tag{9}$$

а поправочные коэффициенты для R = 4 нм, r = 0,6 нм и r' = 1,8 нм составляют:  $n_1 = 1,428$ ;  $n_2 = 0,740$  [11]. Таким образом, из выражения (8) получим:

$$D = 1,056 \left(\frac{\pi}{S_1}\right)^{\frac{3}{2}} F_{\rm sc} R_{\rm eff}.$$
 (10)

Расчеты, проведенные в предположении, что коэффициент Пуассона нанотрубки близок к параметрам плавленого кварца или тонких кварцевых волокон (0,17 [12]), показали, что модуль Юнга для кремнеземной нанотрубки составляет 87,8 ГПа и сопоставим с характеристиками кристаллического кварца. Указанный результат обусловлен, по-видимому, повышением жесткости за счет формирования трубчатой структуры SiO<sub>2</sub>.

Необходимо отметить, что рассчитанная величина модуля Юнга характеризует прочностные свойства только отдельной нанотрубки и только вдоль ее оси и не соответствует прочностным характеристикам гранулированного кремнезема из-за низкой устойчивости нанотрубок к радиальным нагрузкам (см. рис. 1) и хаотичного расположения агрегатов кремнеземных нанотрубок по отношению к направлению внешней нагрузки.

Заключение. На основании результатов атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме предложена методика и выполнена оценка прочностных свойств нанотрубок, составляющих высокопористый кремнезем МТ-17а.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ (грант № 14-13-00597) и РФФИ (грант № 16-03-00214).

#### Список использованных источников

1. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials / F. Hoffmann [et al.] // Angew. Chemie Int. Ed. – 2006. – Vol. 45, № 20. – P. 3216–3251.

2. Bernardos, A. Applications of Mesoporous Silica Materials in Food – a Review / A. Bernardos, L. Kouřimská // Czech J. Food Sci. – 2013. – Vol. 31, № 2. – P. 99–107.

3. Mesoporous silica nanoparticles in target drug delivery system: A review / Ch. Bharti [et al.] // Int. J Pharm. Investig. – 2015. – Vol. 5, № 3. – P. 124–133.

4. Sun, L.-B. Design and fabrication of mesoporous heterogeneous basic catalysts / L.-B. Sun, X.-Q. Liu, H.-C. Zhou // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 44, № 15. – P. 5092–5147.

5. Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy / R. M. D. Stevensdag [et al.] // Nanotechnology. – 2000. – Vol. 11, № 1. – P. 1–5.

6. Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера / Е. Ю. Трофимова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 4. – С. 510–517.

7. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

8. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1987. – Т. VII. Теория упругости. – 246 с.

9. Бирюков, А. А. Механические колебания / А. А. Бирюков, Э. Н. Воробьева, И. Н. Семчинова ; под ред. А. А. Бирюкова – Самара : Самарский университет, 2011. – 167 с.

10. Щербин, Б. О. Измерение силы удара зонда атомно-силового микроскопа, работающего в режиме амплитудной модуляции / Б. О. Щербин [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 3. – С.516–521.

11. Тимошенко, С. П. Теория упругости / С. П. Тимошенко, Дж. Гудьер; 3-е изд.; пер. с англ. – М. : Наука, 1975. – 576 с.

12. Pabst, W. Elastic properties of silica polymorphs – a review / W. Pabst, E. Gregorová // Ceramics-Silikáty. – 2013. – Vol. 57, № 3. – P. 167–184.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

### Ю. С. Яковенко<sup>1</sup>, С. М. Барайшук<sup>2</sup>, И. И. Ташлыкова-Бушкевич<sup>3</sup>, И. С. Ташлыков<sup>1</sup>, О. М. Михалкович<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь <sup>3</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

Аннотация. В работе представлены результаты исследования топографии поверхности тонких пленок состава Al – 1,0 ат.% Cr, Al – 1,5 ат.% Fe, сформированных ионно-ассистированным осаждением на стеклянных подложках. Получены данные по шероховатости исследованных поверхностей. Обсуждается процесс формирования пленок.

**Ключевые слова:** морфология; шероховатость; тонкие пленки; ионно-ассистированное осаждение.

Введение. Устойчивый интерес к изучению физических свойств металлических пленок обусловлен практической ценностью получаемых результатов для различных технологических и промышленных приложений. Как следствие, это вызывает необходимость поиска перспективных методов по созданию покрытий с микро- и нанорельефом поверхности. Вакуумные методы модификации поверхности материалов являются неотъемлемой частью в целом ряде прикладных технологических процессов в различных отраслях промышленности. Они используются для нанесения различного рода тонкопленочных покрытий в электронике и других направлениях [1].

В данной работе проводились исследования особенностей морфологии поверхности тонкого покрытия, создаваемого методом ионно-ассистированного осаждения покрытий в условиях самооблучения (ОПАСИ) [2] на стекло сплавов Al.

Методика эксперимента. Эксперименты по ионно-ассистированному осаждению металлических пленок на стекло проводились с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника (вакуум  $10^{-2}$  Па) [2], который одновременно генерирует как нейтральный поток частиц, так и поток положительных ионов. В ионном источнике в качестве электродов установки использовали сплавы Al – 1,0 ат.% Cr, Al – 1,5 ат.% Fe. Время осаждения покрытий составило 3, 6, 9 ч для каждого элементного состава образцов. Рассчитанные скорости осаждения тонких металлсодержащих покрытий составляли от 0,1 до 0,2 нм/мин.

Расчеты плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений ( $\theta$ ), формирующихся при торможении ассистирующих ионов в осаждаемой пленке, выполнены в соответствии с методикой, предложенной *P. Sigmund* [3]. Получено, что  $\theta = 0,25-0,42$  эВ/ат. Такие значения  $\theta$  соответствуют температурному эквиваленту ~10<sup>3</sup> К. Учитывая время развития каскада атомных столкновений при торможении ассистирующих ионов, получаем гипервысокие скорости «кристаллизации» (охлаждения каскадов) ~ 10<sup>12</sup>-10<sup>13</sup> К/с.

Изучение топографии поверхности образцов и определение ее шероховатости было выполнено с применением сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе *NT*–206 с использованием зондов *CSC*–38. Значение шероховатости определялось по усредненным данным, полученным с 7 площадок, выбранных произвольным образом. Для обработки данных, полученных на атомно-силовом микроскопе, использовалась программа *Surface Explorer*.

**Результаты и их обсуждение.** Морфология поверхности. На рис. 1 представлено 3D-изображение топографии поверхности стеклянной подложки до нанесения пленок.

Поверхность стекла представляет собой мелкоэлементную морфологию со средней шероховатостью (*R*<sub>a</sub>) 3 нм.

Как показали полученные данные, средняя арифметическая шероховатость поверхности исследованных образцов зависит как от времени нанесения металлической пленки, так и от элементного состава электродов. Рассмотрим на примере тонкой пленки Al – 1,5 ат.% Fe некоторые особенности морфологии поверхностей, получаемых методом ОПАСИ.

Нанесение пленки Al – 1,5 ат.% Fe в течение трех часов привело к увеличению значения шероховатости до 21,6 нм, что на 88% больше по сравнению с шероховатостью исходной стеклянной подложки. На рис. 2 представлены типичные 2D и 3D-изображения морфологии поверхности данного образца.

На рис. 2, *а* хорошо видно, что при небольшом времени нанесения покрытия методом ОПАСИ наблюдается островковый механизм роста пленки или рост Фольмера–Вебера. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала образует на поверхности многослойные конгломераты атомов [4]. Проведением анализа проекций площадок различных высот



Рис. 1. 3D-изображение топографии поверхности исходной стеклянной подложки



Рис. 2. 2D (*a*) и 3D (*б*) АСМ-изображения топографии поверхности пленки A1 – 1,5 ат.% Fe, нанесенной на стекло методом ОПАСИ при отсутствии ускоряющего напряжения за три часа

с использованием инструментов *Surface Explorer* нами было установлено, что средние диагональные размеры островка колеблются в диапазоне 4–7 мкм. Средняя высота островков ~ 200 нм, что хорошо коррелирует с моделью островкового роста пленки, схематическое представление которого для различной степени покрытия  $\theta$  (в долях монослоев) приведено на рис. 3,  $\delta$ .

Дальнейшее увеличение времени нанесения покрытия для пленки состава Al – 1,5 ат.% Fe до 9 ч привело к постепенному уменьшению значения шероховатости ее поверхности. После пассивного (без приложения потенциала) нанесения данного покрытия среднее измеренное значение шероховатости поверхности уменьшилось и составило  $R_a$  =17,5 нм. Подобная тенденция, выражающаяся в уменьшении значения шероховатости при увеличении времени нанесения покрытия методом ОПАСИ, наблюдалась и ранее при нанесении пленки Мо на стеклянную подложку [5, 6]. Полученная функциональная зависимость значения шероховатости поверхности от времени нанесения может быть объяснена в рамках существующих теорий роста металлических пленок [6]. По видимому, при увеличении времени нанесения пленки наряду



Рис. 3. Схематическое представление трех важнейших механизмов роста [4]: *а* – послойный рост; *б* – островковый рост; *в* – рост слоя с островками

с островковым механизмом образования включается и ее послойный рост (рост Франка – ванн дер Мерве). Таким образом, происходит замедление роста островковых структур и металлическая пленка начинает заполнять области между островками (рис. 3, *a*). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного роста предыдущего слоя. Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов больше, чем между ближайшими атомами в слое [4]. Схематически представление послойного и комбинации механизмов послойного и островкового роста пленки приведено на рис. 3, *a* и *в* соответственно.

Включение механизма послойного роста приводит к тому, что островки становятся не так ярко выражены (рис. 4) и постепенно превращаются в сглаженные структуры неправильной формы (рис. 4,  $\delta$ ). После 6 ч нанесения пленки Al – 1,5 ат.% Fe островковые структуры имеют средний диаметр ~ 2 мкм и среднюю высоту ~ 90 нм, что в 2 раза меньше высоты аналогичных структур после 3 ч нанесения. После 9 ч нанесения покрытия морфология поверхности резко меняется на качественном уровне. Теперь она представлена, главным образом, каплеобразными структурами, средний диаметр основания которых составляет 0,5 мкм, а средняя высота ~ 150 нм.

Аналогичные исследования морфологии поверхности проведены и для сплава Al – 1,0 ат.% Cr на стекле. В зависимости от элементного состава на-



Рис. 4. 2D ( $a, \delta, c$ ) и 3D (b, d) ACM-изображения топографии поверхности пленки Al – 1,5 ат.% Fe, нанесенной на стекло методом ОПАСИ при отсутствии ускоряющего напряжения за 6 ч ( $a, \delta, c$ ) и 9 ч (c, d) соответственно



Рис. 5. Зависимость шероховатости поверхности от времени нанесения покрытия

носимого покрытия мы получили следующие функциональные зависимости (рис. 5).

Оказалось, что для пленки сплава Al – 1,0 ат.% Сг увеличение времени нанесения покрытия приводит к увеличению значения шероховатости поверхности от 9,0 нм (время нанесения 3 ч) до 21,6 нм (время нанесения 9 ч), что противоположно той картине, которую мы наблюдали для пленки Al – 1,5 ат.% Fe.

Дальнейшие исследования в данной области направлены на уста-

новление характера зависимости шероховатости от элементного состава материалов электродов и толщины наносимого покрытия.

Заключение. Анализ АСМ-изображений позволил определить изменение морфологии поверхности тонких металлических пленок на стекле, сформированных ионно-ассистированным осаждением в условии самооблучения. Установлено, что значение шероховатости поверхности тонких пленок сплавов Al – 1,0 ат.% Cr, Al – 1,5 ат.% Fe на стекле, полученных методом ОПАСИ, определяется главным образом материалом электрода и зависит от времени нанесения покрытия. Полученные результаты являются принципиально важными для дальнейшего анализа свойств смачиваемости поверхностей данной линейки образцов.

#### Список использованных источников

1. Понятовский, М. Д. Определение методом РОР элементного состава многокомпонентного покрытия, осажденного на кремний / М. Д. Понятовский // Электроника, микроэлектроника и нанотехнологии: материалы II Междунар. науч. конф., Ставрополь, 2008 г. / Северо-Кавказский гос. техн. ун-т. – Ставрополь, 2008. – Ч. 3. – 180 с.

Способ нанесения покрытий: пат. 2324 Респ. Беларусь 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16 / И. С. Ташлыков, И. М. Белый; дата публ.: 1999. – №1. – С. 30.

3. Sigmund, P. // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 25, №3. – P. 169–171.

4. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер. – М. : Мир, 1989. – 344 с.

5. Барайшук, С. М. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий / С. М. Барайшук, И. С. Ташлыков // Известия вузов. Сер. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 1. – С. 30–35.

6. Михалкович, О. М. Морфология и смачиваемость поверхности структур пленка Мо, Al, Al+1 ат.% Сг / стекло, сформированных ионно-ассистированным осаждением / О. М. Михалкович, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 11-й Междунар. конф., Минск, 23–25 сентября 2015 г. / БГУ. – Минск, 2015. – С. 248–250.

### КОМПЛЕКСНОЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

# О. О. Столярова<sup>1,2</sup>, Т. И. Муравьева<sup>1</sup>, Д. Л. Загорский<sup>1,3,4</sup>, Н. А. Белов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия <sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия <sup>4</sup> Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, Москва, Россия

Аннотация. Работа посвящена изучению новых антифрикционных многокомпонентных алюминиевых сплавов. В исследовании использовалась комплексная методика микроскопических исследований поверхности. Была установлена корреляция между данными СЭМ и СЗМ. Исследовалась поверхность в литом состоянии и после различных типов термообработки (TO) (гомогенизационный отжиг при 400 °C и нагрев при температуре 500 °C с последующей закалкой). Показано, что термообработка изменяет структуру сплавов. При гомогенизацонном отжиге (TO-400) происходит сфероидизация только мягкой фазовой составляющей и частичное растворение  $\Theta$ -фазы. Термообработка сплавов в режиме TO-500 с последующей закалкой приводит еще и к сфероидизации кремниевой фазы, при этом количество  $\Theta$ -фазы значительно уменьшается.

**Ключевые слова**: сканирующая зондовая микроскопия; электронная микроскопия; антифрикционные материалы; термообработка.

Введение. Для большинства конструкций в машиностроении большое значение имеют материалы, используемые в трущихся деталях (подшипниках скольжения). Их срок службы, прежде всего, зависит от правильного, научнообоснованного выбора материалов. В виду того, что для изготовления материалов для подшипников чаще всего применяются дорогостоящие сплавы, в основном на основе меди [1], актуальной задачей является создание более дешевых и стойких материалов. Исследуемые сплавы на основе алюминия являются относительно недорогими и обладают высокими эксплуатационными характеристиками: низким коэффициентом трения, высокой теплопроводностью и высокой износостойкостью [2, 3]. Создание таких материалов требует целенаправленного легирования несколькими элементами [4], которые влияют на изменение структуры, механические и трибологические свойства.

Цель работы – исследование влияния легирующих элементов и режимов термообработки на структуру и фазовый состав антифрикционных алюминиевых сплавов.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе были изучены сплавы системы Al–Si–Cu–Sn–Pb–Bi на основе алюминия высокой чистоты. Экспериментальные сплавы был подвергнуты двум режимам термообработки в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100:

1. При температуре 500 °C в течение 6 ч с закалкой в воде и старением по режиму 175 °C, 6 ч (TO-500).

2. При температуре 400 °С в течение 6 ч и охлаждением вместе с печью (TO-400).

Микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Philips SEM-505» с системой рентгеновского микроанализа «Genesis 2000 XMS 60 SEM». Изучение поверхности на наноуровне, а также получение трехмерного изображения исследуемых областей было выполнено на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «Smart SPM<sup>TM</sup>». Отметим, что в данной работе методами СЭМ и СЗМ изучались одни и те же области поверхности. Это было достигнуто за счет расширенных возможностей СЗМ (наличие оптической камеры) и благодаря предложенному способу поиска и идентификации заранее заданной области путем проведения маркеров.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Сравнение двух типов термообработки. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности сплава одинакового химического состава системы A1-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb в трех состояниях – литом, и после различных типов термообработки – TO-400 и TO-500.

Полученное изображение (рис. 1) микроструктуры поверхности сплава свидетельствует о том, что на поверхности присутствуют различные фазовые составляющие. Исследования показали, что основой сплава является алюминиевая матрица, по границам ее зерен выделяется мягкая фаза (олово, свинец), соединение алюминия с медью (Al<sub>2</sub>Cu –  $\Theta$ -фаза) и кремниевая фаза.



в

 тис. 1. Сомичзооражение микроструктуры поверхности сплава системы Al-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb:
 *a* – в литом состоянии; *δ* – после TO-400; *ε* – после TO-500



Рис. 2. СЗМ-изображение, показывающее влияние различных режимов термообработки на микроструктуру поверхности на примере сплава системы Al-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb: *a* – после TO-400; *б* – после TO-500

Установлено, что на СЭМ-изображениях кремний в матрице виден очень плохо (это связано с близостью атомных номеров кремния и алюминия). Дополнительную информацию можно получить, применяя сканирующую зондовую микроскопию (рис. 2).

Анализ изображений показал, что отжиг при температуре 400 °С (с медленным охлаждением) незначительно влияет на характер поверхности. А нагрев до более высокой температуры (500 °С) сильнее изменяет структуру. Основные преобразования связаны с процессами коагуляции и сфероидзации фазовых составляющих. Очевидно, последнее связано с тем, что в процессе нагрева происходит локальное оплавление легкоплавкой составляющей, при котором значительно ускоряются диффузионные процессы, способствующие сфероидизации избыточных фаз. Отметим, что кремниевая фаза начинает сфероидизироваться только при 500 °С, в то время как этот процесс в мягких фазах происходит при значительно меньших температурах (ТО-400). При ТО-400 происходит незначительное растворение меди, в то время как при ТО-500 большая часть меди растворяется в алюминиевом твердом растворе, поэтому количество включений  $\Theta$ -фазы становится меньше, чем в литом состоянии.

Комплексное исследование исходной поверхности сплавов (СЭМ+СЗМ). Дальнейшее изучение термообработанных сплавов было проведено совместно методами СЭМ и СЗМ. Для исследования одних и тех же областей на поверхности образцов наносились метки в виде двух пересекающихся линий. После этого исследуемую область легко было идентифицировать и тем, и другим методом. Область, первоначально исследованная на СЭМ, изучалась затем на СЗМ, так как при перемещении образца «не терялась» информация о расположении исследуемой области.



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение выбранной области поверхности сплава системы 5%Si-4%Cu-2%Pb-2%Bi

На рис. 3–6 в качестве примера даны результаты изучения поверхности сплава системы 5%Si-4%Cu-2%Pb-2%Bi. После нанесения метки-репера на поверхность образца и выбора определенной области были проведены электронно-микроскопические исследования. Результаты представлены ниже: на рис. 3 приводится СЭМ-изображение поверхности (стрелками показаны зоны проведения микроанализа), в табл. 1 – элементный анализ, на рис. 4 – картирование.

Исследуемые	Содержание элементов мас.%						
области	С	0	Al	Cu	Si	Pb	Bi
1	_	_	11,53	_	88,47	_	_
2	—	_	58,15	41,85			
3			15,44		84,56		
4	_	-	58,15	41,85			
5	_	_	20,06	-	79,94	-	_
6	6,49	1,60	0,53	-	0,75	35,34	55,28

Таблица 1. Химический состав поверхности сплава 5%Si-4%Cu-2%Pb-2%Bi









г



Рис. 4. Распределение химических элементов по поверхности (картирование) 5%Si-4%Cu-2%Pb-2%Bi:  $a - Al; \delta - Cu; \epsilon - Si; \epsilon - Pb; \\ \partial - Bi$ 

Далее были проведены СЗМ-исследования той же области поверхности образца. На рис. 5 представлено изображение с видеокамеры СЗМ. Область, ранее исследованная методом СЭМ, выделена квадратом.

Полученное на данном участке СЗМ изображение приведено на рис. 6 с проведенными секущими линиями. Измеренные параметры профилей секущих представлены в табл. 2.

Предложенный подход позволил четко и однозначно определять элементный состав участков поверхности и сравнивать его с топографией. Так, плохо различимые на элек-



Рис. 5. Изображение, полученное с видеокамеры СЗМ (размер выделенной области 100×100 мкм)

тронно-микроскопческом изображении элементы (например, Si на фоне Al – матрицы – рис. 3) очень хорошо видны на изображениях, полученных с использованием зондового микроскопа (рис. 6). Рентгеноспектральный анализ позволил определить элементный состав поверхности в мас.% (табл. 1), а применение метода картирования дало возможность качественно оценить распределение каждого элемента на поверхности (рис. 4).

Таблица 2. Параметры профилей секущих сплава системы 5%Si-4%Cu-2%Pb-2%Bi

№ секущей	1	2	3	4	5	6
Размер неровности, нм	74,2	391,6	68,2	189,7	99,1	391,6



Рис. 6. СЗМ: морфология поверхности сплава системы 5%Si-4%Cu-2%Pb-2%Bi с проведенными секущими (справа 3D изображение)

Заключение. Представлено, что термообработка меняет структуру сплавов. При гомогенизационном отжиге (ТО-400) происходит сфероидизация только мягкой фазовой составляющей и частичное растворение  $\Theta$ -фазы. Термообработка сплавов при режиме ТО-500 приводит еще и к сфероидизации кремниевой фазы. При этом количество включений  $\Theta$ -фазы становится меньше, чем в литом состоянии, что связано с их значительным растворением в алюминиевой матрице при отжиге.

Предложен и успешно применен метод идентификации изучаемой поверхности (нанесение метки-маркера), который позволил методами СЭМ и СЗМ изучать одну и ту же область. Удалось, в частности, установить полное соответствие фазового состава и топографии.

Исследования материалов проведены при поддержке гранта РНФ №14-19-01033. Изготовление материалов и их подготовка для исследований осуществлены за счет гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ НШ-9899.2016.8.

### Список использованных источников

1. Справочник по конструкционным материалам: справ. / Б. Н. Арзамасов [и др.]; под общ. ред. Б. Н. Арзомасова, Т. В. Соловьевой. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 640 с.

Подшипники из алюминиевых сплавов / Н. А. Буше [и др.]. – М.: Транспорт, 1974. – 225 с.
 Исследование микроструктуры и механических свойств экспериментальных антифрикционных сплавов (для монометаллических подшипников скольжения) / Е. Г. Котова [и др.] // Цветные металлы. – 2013. – № 5. – С. 66–72.

4. Фазовый состав и структура алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Si–Sn-Pb / H. A. Белов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117. – № 4. – С. 1–9.

### МОРФОЛОГИЯ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16, ПОЛУЧЕННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ С КОМПОЗИЦИОННОЙ ДОБАВКОЙ ТіС + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Т. И. Зубарь<sup>1</sup>, Т. А. Кузнецова<sup>1</sup>, А. И. Комаров<sup>2</sup>, В. И. Комарова<sup>2</sup>, Е. Н. Мясоедов<sup>3</sup>, В. А. Лапицкая<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, Б. И. Митрин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Объединенный институт машиностроения, Минск, Беларусь <sup>3</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь <sup>4</sup> Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. В статье изучается морфология и трибологические свойства оксидных покрытий, полученных на основе алюминиевого сплава Д16 методом микродугового оксидирования (МДО) с применением силикатно-щелочных электролитов с различной концентрацией композитных наночастиц TiC +  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами атомно-силовой микроскопии. Определены сила и коэффициент трения между ACM-зондом и поверхностью покрытий. Выявлена зависимость трибологических свойств и шероховатости от концентрации добавок в электролите. Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; оксидное покрытие; алюминиевый сплав; электролит; наночастицы; морфология; трибологические свойства; шероховатость.

Введение. Интенсивное развитие современного машино- и приборостроения требует непрерывного совершенствования трибосистем, определяющих надежность и долговечность машин и механизмов. Перспективными материалами для деталей трения являются алюминиевые сплавы благодаря высокой удельной прочности, теплопроводности, устойчивости к коррозии [1]. Однако повышенные коэффициент трения и склонность к схватыванию ограничивают область применения алюминиевых сплавов в трибосопряжениях. Одним из путей решения проблемы является формирование на рабочих поверхностях изделий износостойкого оксидокерамического покрытия методом МДО. При этом с целью повышения физико-механических и трибологических характеристик покрытий их формирование осуществляют в электролитах с добавками дисперсных частиц различной природы [2–4].

Современная микротехника с минимизацией размеров узлов трибосопряжений требует использования методов высокой локальности для исследования характеристик поверхности. Атомно-силовая микроскопия позволяет изучать морфологию и трибологические свойства на микро- и наноуровне при различных скоростях и нагрузках от нано- до микроньютонов, моделируя процесс трения нескольких микрошероховатостей. Комплексная оценка микроструктуры и трибологических свойств дает возможность установить причины изменения коэффициентов трения на различных поверхностях.

Цель данной работы – изучение методами ACM морфологии и трибологических свойств оксидных покрытий на алюминиевом сплаве Д16, полученных в электролитах с различной концентрацией частиц TiC + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методика исследования. Для проведения исследований на алюминиевом сплаве Д16 были сформированы оксидокерамические покрытия с использованием анодно-катодной поляризации в силикатно-щелочном электролите без добавок и с добавками частиц TiC +  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрация которых варьировалась в диапазоне 500–1000 мг/л. Синтез композиционных частиц осуществлялся в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси согласно разработанному способу [5]. Их размер находился в диапазоне 50–80 нм. Оксидирование выполнялось на оборудовании МДО с тиристорным источником питания, обеспечивающим независимую регулировку анодных и катодных значений формирующего напряжения [2].

Исследования микроструктуры покрытий проводились в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе NT-206. Изображения морфологии поверхности были получены кремниевым зондом балочного типа CSC38 с коэффициентом жесткости 0,08 Н/м. Шероховатость  $R_q$  покрытий определялась на четырех различных участках каждого образца. Размер поля сканирования при определении шероховатости –  $20 \times 20$  мкм. Следует отметить, что поверхность покрытия, исследованная в данной работе, не является исходной, а получена в результате полировки образцов при стандартной подготовке таких покрытий для трибологических применений.

Сила и коэффициент трения рассчитывались из угла закручивания консоли под действием латеральных сил при движении острия по поверхности образца. Исследования проводились стандартным V-образным кремниевым зондом NSC11 с коэффициентом жесткости 3 Н/м. Нормальная сила прижатия острия к поверхности в процессе сканирования составила 882 нм. Трибологические параметры также определялись на 4 различных участках каждого образца на полях 20×20 мкм при скорости движения острия относительно поверхности 1,55 мкм/с.

**Результаты и обсуждение.** Результаты измерения толщины покрытия показали, что добавка в электролит композиционных частиц  $TiC + \alpha - Al_2O_3$  приводит к росту этой характеристики в 1,8–2 раза, при этом максимальное значение (340 мкм) достигается при концентрации 750 мг/л (табл. 1).

Покрытие	Электролит (БЭ – базовый электролит)	Концентрация частиц TiC + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/л	Толщина покрытия, мкм
1-15-3	БЭ21	-	165
2T-15	БЭ21+ TiC + $\alpha Al_2O_3$	500	300
3T-15	БЭ21+ TiC + $\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	340
4T-15	БЭ21+ TiC + $\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	312

Таблица 1. Характеристика покрытий

На рис. 1, a-e представлены трехмерные изображения топографии покрытий. Структура поверхности показала общее сходство покрытий с наличием поверхностной пористости и измененного в процессе полировки тонкого поверхностного слоя. Измененный поверхностный слой присутствует на каждом из образцов и в той или иной степени заполняет имеющиеся поры. По микроструктуре беспористой поверхности, полученной в режиме «Torsion», из всей группы образцов можно выделить МДО покрытие, сформированное в электролите с наибольшей (1000 мг/л) концентрацией добавки TiC+ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, *e*). В структуре данного измененного слоя, в отличие от остальных образцов, присутствуют округлые частицы диаметром 100–200 нм. Такая структурированность измененного слоя может объяснять более легкое течение процессов пластического деформирования под действием трибоконтакта по сравнению с другими образцами покрытий, где в структуре измененного слоя зафиксированы только линейные образования шириной 200–300 нм.



Рис. 1. 3D-топографии покрытия: *a* – «1-15-3» (БЭ); *б* – «2T-15» (БЭ + 500 мг/л (TiC + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)); *в* – «3T-15» (БЭ + 750 мг/л (TiC + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)); *г* – «4T-15» (БЭ + 1000 мг/л (TiC + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))

В табл. 2 приведены результаты определения шероховатости покрытий. Согласно этим данным, добавление в базовый электролит частиц  $\text{TiC}+\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  в концентрации 500 мг/л не оказывает существенного влияния на шероховатость. Однако при концентрации 750 мг/л регистрируется резкий скачек  $R_q$ , величина которого возрастает с 42,1±2,0 до 115,3±37,0 нм. Дальнейшее увеличение концентрации практически не влияет на шероховатость поверхности покрытия.

Покрытие	Концентрация частиц TiC+α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/л	Среднеквадратичная шероховатость, $R_q$ , нм
1-15-3	_	41,7±2,0
2T-15	500	42,1±3,8
3T-15	750	115,3±37,0
4T-15	1000	106,3±14,2

Таблица 2. Значения шероховатости покрытий

На рис. 2 представлены результаты определения коэффициента трения в виде диаграммы «коэффициент трения – содержание микрочастиц TiC + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в базовом электролите при оксидировании».

Как следует из результатов АСМ-исследований, (рис. 2), добавление наночастиц TiC +  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к базовому электролиту приводит к снижению силы и коэффициента трения. Так, при оксидировании без добавления частиц, формируется покрытие с наименьшей толщиной, низкой шероховатостью (41,7 нм) и высоким коэффициентом трения ( $k_{\rm fr0} = 0,042$ ). При концентрации TiC +  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равной 500 мг/л, коэффициент трения падает в 1,75 раза, до значения  $k_{\rm fr500} = 0,024$ и продолжает снижаться при увеличении концентрации частиц до 750 мг/л ( $k_{\rm fr0} = 0,013$ ). Но при дальнейшем повышении содержания частиц в растворе электролита (до 1000 мг/л) существенных изменений трибологических свойств не происходит. Этот эффект можно связать с насыщением электролита части-



Рис 2. Диаграмма «коэфициент трения – концентрация частиц  $TiC + \alpha \text{-}Al_2O_3$  в базовом электролите»
цами TiC +  $\alpha Al_2O_3$ . Как было показано в работе [2], введение в электролит наночастиц приводит к интенсификации микроплазменных процессов и сопровождается повышением толщины покрытия и ростом его физико-механических характеристик. Однако, согласно полученным данным (табл. 1), повышение концентрации частиц выше какого-то критического значения уже не вызывает интенсифицирующего воздействия на процесс, что может быть связано с возрастающим эффектом экранирования частицами зон микроплазменных разрядов и затрудненным доступом компонентов электролита в каналы микроплазменных разрядов [3]. В данной работе при концентрациях 500 и 750 мг/л частицы TiC + αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> интенсифицируют процесс, что выражается в существенном увеличении толщины покрытия и резком уменьшении коэффициента трения. Дальнейшее повышение концентрации частиц приводит к некоторому снижению толщины оксидного слоя (табл. 1). Однако, как видно по полученным в данной работе результатам, хотя интенсификация процесса ограничивается концентрацией 750 г/л, увеличение содержания частиц в электролите до 1000 г/л приводит к некоторому снижению коэффициента трения покрытия.

Заключение. В результате ACM-исследований установлено значительное влияние концентрации частиц TiC +  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в базовом электролите на трибологические свойства и шероховатость покрытия, формируемого на сплаве Д16 в процессе микродугового оксидирования. Формирование оксидного слоя в электролите с добавлением 750 мг/л частиц позволяет получить покрытие с шероховатостью в 2,8 раз выше и коэффициентом трения в 3,1 раз ниже, чем у покрытия, сформированного в базовом электролите. Хотя интенсификация процесса ограничивается концентрацией частиц TiC +  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 750 г/л, дальнейшее увеличение их содержания в электролите до 1000 г/л приводит к некоторому снижению коэффициента трения покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке БФФИ (договор Ф15РМ-069).

#### Список использованных источников

1. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство / М. Б. Альтман [и др.] ; под ред. А. Т. Туманова. – М. : Металлургия, 1973. – 408 с.

2. Витязь, П. А. Интенсифицирующее воздействие углеродных наночастиц на формирование микродуговых покрытий на сплавах алюминия / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 5. С. 42–46.

3. Комаров, А. И. Структурообразование и свойства керамических покрытий, формируемых при микродуговом оксидировании сплава АМг6 в электролите с добавками наночастиц TiC / А. И. Комаров // Физика и химия обработки материалов. – 2016. – № 4. – С. 45–51.

4. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов [и др.]. – М. : ЭКОМЕТ, 2005. – 352 с.

5. Композиционный порошок и способ его получения : заявка на пат. 20160246 Респ. Беларусь / А. И. Комаров, В. И. Комарова, Д. В. Орда ; дата публ.: 27.06.16.

# ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ДО И ПОСЛЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Т. И. Муравьева<sup>1</sup>, О. О. Столярова<sup>1,2</sup>, Б. Я. Сачек<sup>1</sup>, А. М. Мезрин<sup>1</sup>, Д. Л. Загорский<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия <sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия <sup>4</sup> Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, Москва, Россия

Аннотация. Работа посвящена изучению поверхности новых антифрикционных многокомпонентных алюминиевых сплавов до и после трибологических испытаний. В исследовании использовалась комбинация методов СЭМ и СЗМ. Установлено влияние режимов термообработки на механические и трибологические свойства экспериментальных сплавов. Высокотемпературная обработка (500 °C, с последующими закалкой и старением) повышает твердость. Отжиг при 400 °C, напротив, приводит к уменьшению твердости и повышению пластичности. Применение метода СЭМ совместно с СЗМ позволило выявить процесс массопереноса на контактной поверхности. Последний вызывает образование пленок вторичных структур. Толщина пленок была измерена методом СЗМ.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия; электронная микроскопия; антифрикционные материалы; трибологические исследования.

Введение. Одной из актуальных проблем в машиностроении является улучшение механических и трибологических свойств материалов, используемых в узлах трения. В качестве таких материалов все чаще применяют алюминиевые сплавы [1, 2]. Целенаправленное легирование алюминиевых сплавов несколькими элементами позволяет варьировать их свойства и добиваться их оптимального (для конкретной задачи) состава. Научной основой оптимизации состава являются фазовые диаграммы многокомпонентных систем [3]. Режимы термообработки оказывают существенное влияние на структуру и фазовый состав сплавов, что, в свою очередь, проводит к изменению их механических и трибологических свойств [4]. Для изучения процессов, происходящих на поверхности сплавов в результате экспериментальных исследований, используются различные методы микроскопии. В данной работе основными методами были электронная и зондовая микроскопия.

Цель работы – изучение влияния режимов термообработки и фазового состава сплавов на механические и трибологические свойства сплавов. Материалы и методы исследования. Объектами исследований служили экспериментальные сплавы системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi, которые были подвергнуты двум режимам термообработки – гомогенизационному отжигу при температуре 400 °C в течение 6 ч и нагреве при температуре 500 °C в течение 6 ч с последующей закалкой и старением.

Трибологические исследования проводились на трибометре T-05 по схеме «ролик – колодка». Испытуемая пара – ролик (Ст. 45 HRc 30–35) – колодка (образцы, выполненные из экспериментальных сплавов) [5]. Условия испытаний: трение без смазки, V=1,0 м/с; P – от 0,5 до 6,4 МПа. В качестве эталонного сплава была выбрана бронза БрО4Ц4С17.

Исследования поверхности проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Philips SEM-505» с системой рентгеновского микроанализа «Genesis 2000 XMS 60 SEM». Зондовая микроскопия проводилась на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «Smart SPM<sup>TM</sup>» в режиме тейпинга, использовался кантилевер fpN10, (резонансная частота – около 250 кГц, радиус кривизны острия – 20 нм).

**Результаты исследования и их обсуждение.** Изучена исходная поверхность как литых, так и термообработанных сплавов. Ниже в качестве примера приведена микроструктура поверхности сплавов с различными режимами термообработки: на рис. 1 – после термообработки при температуре 400 °C и на рис. 2 – после термообработки при 500 °C.

Анализ полученных результатов показывает, что термообработка меняет структуру поверхности. Так, отжиг при 400 °C приводит к сфероидизации только легкоплавких элементов (рис. 1). В тоже же время, термообработка при 500 °C приводит к более сильным изменениям поверхности – все избыточные фазы приобретают глобулярную форму (рис. 2).

Изучение поверхности сплавов после ТО методом СЗМ дополняет результаты исследований электронной микроскопии. Метод позволяет получить информацию о рельефе поверхности (пространственной геометрии расположения отдельных фазовых составляющих поверхности) – см. таблицу.



Рис. 1. Влияние режимов термообработки на микроструктуру поверхности сплава системы Al-6%Sn-2%Pb, отжиг при 400 °C: *а* – литой образец; *б* – после TO





На рис. 3 представлено СЗМ-изображение участка поверхности сплава, приведенного на рис. 2, б. Номера секущих, проведенных на рис. 3 соответствуют номерам фаз на рис. 2, б.

№ участка	Результаты рентгеноспектрального анализа			Результаты сканирующей зондовой микроскопии	
	Содержание элементов, мас.%				
	Al	Si	Sn	параметры профиля секущей, нм	
1	3,53	_	96,47	262,8	
2	1,58	98,42	-	212,5	
3	1,22	0,99	97,79	421,5	
4	1,19	_	98,81	565,2	
5	1,58	91,72	6,70	219,1	

Химический состав и параметры фазовых составляющих сплава					
системы Al-10%Si-20%Sn					



Рис. 3. СЗМ-изображение поверхности сплава системы Al-10%Si-20%Sn: *a* – поверхность с проведенными секущими; *б* – 3D-изображение

Механические и триботехнические исследования. Исследования показали, что термообработка изменила механические свойства сплавов. Например, сплав состава Al-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb в литом состоянии имел твердость 70 кгс/мм<sup>2</sup>, после TO-400 – 50 кгс/мм<sup>2</sup>, а после TO-500 – 130 кгс/мм<sup>2</sup>. Аналогичная тенденция наблюдалась и для других сплавов: высокотемпературная обработка (с последующими закалкой и старением) повышала твердость (из-за частичного растворения меди в алюминиевой матрице), что приводило к уменьшению пластичности. В то же время, низкотемпературная обработка (гомогенизационный отжиг), напротив, приводила к уменьшению твердости, и, как следствие, к повышению пластичности.

Проведенные трибологические испытания показали, что TO-500 ухудшает антифрикционные свойства сплавов. На рис. 4 в качестве примера дан график зависимости интенсивности изнашивания от давления сплава системы Al-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb.

Из графика видно, что сплав ТО-400 близок по своим показателям к эталонному сплаву при  $P \le 3$ МПа. Анализ графика также показывает, что в условиях трения без смазки нагрузочная способность сплава после ТО-500 в интервале небольших давлений p = 0,2-0,5 МПа примерно на полпорядка лучше эталонной бронзы. В то же время, в интервале давлений  $P \ge 0,5$  МПа свойства ухудшаются: интенсивность его изнашивания, так же как и температура в зоне трения существенно возрастает, в то время как бронза сохраняет свою функциональную способность.



Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания сплава системы Al-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb (при TO-400 и TO-500) и эталонной бронзы от давления при нормальных условиях

Исследование поверхности сплавов после трибологических испытаний. Образование пленки вторичных структур. На рис. 5 представлена микроструктура поверхности контактной пары «колодка – ролик» после испытаний при давлении p = 0,5 МПа. Колодка выполнена из сплава системы Al-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb, ролик – из стали Cт45.

Исследования показали, что в результате повышения температуры при увеличении давления в контактной зоне протекают механические и физикохимические процессы. Установлено, что поверхность ролика после испытаний неоднородна по своей структуре и составу по сравнению с исходной поверхностью. На ней появляются области, отличающиеся по составу от материала ролика, на этих областях обнаружены элементы материала колодки. Это объясняется массопереносом химических элементов в зоне контакта, приводящим к формированию пленки вторичных структур (ВС), первоначально играющей защитную роль. Сначала этот процесс развивается на отдельных областях, затем площадь зон образования ВС увеличивается. Кроме того, при повышении давления и температуры пленка насыщается другими элементами и утолщается. На поверхности колодки также начинает формироваться рельеф в виде налипов и наслоений. При дальнейшем увеличении давления и температуры – т. е. при возникновении критических режимов трения – происходит развитие макрорельефа, что может приводить к схватыванию и задиру.

Рентгеноспектральный анализ позволил установить, что темные области на поверхности ролика являются пленками ВС, но электронная микроскопия не позволяет определить толщину этих пленок. Для этих целей был применен метод сканирующей зондовой микроскопии. На рис. 6 приведено изображение с оптической камеры зондового микроскопа двух областей поверхности ролика той же контактной пары, что и на рис. 5.

Исследования проводились на максимально возможной для данного микроскопа площади сканирования 100×100 мкм. Были выбраны области на границе «стальная поверхность ролика – пленка ВС».



Рис. 5. Микроструктура поверхности контактной пары «колодка – ролик» после испытаний при давлении *p* = 0,5 МПа: *a* – поверхность колодки; *б* – поверхность ролика



Рис. 6. Поверхность ролика контактной пары сплава системы A1-5%Si-4%Cu-6%Sn-2%Pb после трибологических испытаний: *a* – область 1; *б* – область 2

На рис. 7 представлено СЗМ-изображение областей поверхности ролика (выделенных на рис. 6 квадратами). Для определения толщины пленки проводились секущие линии, показанные на рис. 7.



Рис. 7. СЗМ-изображение отдельных областей поверхности ролика после трибологических испытаний (справа 3D-изображение): *а* – область 1; *б* – область 2



Рис. 8. Профиль поверхности ролика для двух областей: а – область 1; б – область 2

Изменение профиля поверхностей на границе слоя продемонстрировано на рис. 8. Справа представлено точное численное значение изменения высоты профиля.

Показано, что на первой области толщина слоя составляет около 800 нм, на второй – около 2000 нм. Были проведены исследования нескольких различных областей на плоскости ролика, которые показали, что слой неравномерно распределен на поверхности и существенно различается по толщине.

Заключение. Установлено влияние режимов термообработки на механические и трибологические свойства экспериментальных сплавов. Высокотемпературная обработка (500 °C, с последующими закалкой и старением) повышает твердость. Отжиг при более низкой температуре (400 °C, гомогенизационный отжиг), напротив, приводит к уменьшению твердости и к повышению пластичности. Вследствие этого антифрикционные свойства в первом случае ухудшаются, а во втором – улучшаются.

Установлено, что при повышении давления и температуры в зоне трения протекают механические и физико-химические процессы. Поверхность ролика после испытаний становится неоднородной по структуре и составу по сравнению с исходной. На ней появляются области, отличающиеся по составу от материала ролика, на этих областях обнаружены элементы материала колодки. Это объясняется массопереносом химических элементов в зоне контакта, приводящим к формированию пленки вторичных структур (BC), играющей защитную роль. В процессе трения пленка насыщается другими элементами и утолщается. При дальнейшем увеличении давления на поверхности контактной пары начинает формироваться макрорельеф, что может приводить к схватыванию и задиру.

Работа проведена при поддержке гранта РНФ №14-19-01033.

#### Список использованных источников

1. Сравнение задиростойкости новых антифрикционных алюминиевых сплавов и традиционных антифрикционных бронз / А. Е. Миронов [и др.] // Трение и износ. – 2015. – Т. 36. – № 3. – С. 334–339.

2. Подшипники из алюминиевых сплавов / Н. А. Буше [и др.]. – М. : Транспорт, 1974. – 225 с.

3. Фазовый состав и структура алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Si–Sn-Pb / H. A. Белов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117. – №4. – С. 1–9.

4. Белов, Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов / Н. А. Белов. – М. : Изд. дом МИСиС, 2010. – 510 с.

5. Трибологические и структурные исследования новых антифрикционных материалов на основе алюминия / И. И. Курбаткин [и др.] // Трение и износ. – 2014. – Т. 35. – №2. – С. 127–133.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СМОЛАМИ МЕТОДОМ АСМ

М. Э. Вылегжанина<sup>1</sup>, Т. А. Кузнецова<sup>2</sup>, А. Л. Диденко<sup>1</sup>, Л. А. Мягкова<sup>1</sup>, А. А. Кутин<sup>1</sup>, Т. И. Зубарь<sup>2</sup>, И. В. Гофман<sup>1</sup>, В. М. Светличный<sup>1</sup>, В. В. Кудрявцев<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>2</sup>, Т. Е. Суханова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Методами ACM изучены новые термостойкие материалы – термоэластопласты, полученные на основе сегментного полиэфиримида (СПЭИ), модифицированного путем введения кремнийорганических полисилоксановых сополимеров (MQ-смол). Такие материалы обладают повышенной термоокислительной и термической стабильностью и могут быть использованы в качестве термо- и износостойких покрытий, а также первапорационных мембран для выделения ароматических углеводородов из их смесей. Проведено сравнение механических характеристик СПЭИ на макро- и наноуровнях.

**Ключевые слова:** ACM; сегментные полиэфиримиды; термоэластопласты; кремнийорганические смолы; композиты.

Введение. В настоящее время все большее внимание исследователей привлекают так называемые сегментные сополимеры, основные цепи которых построены так, что в каждое повторяющееся звено входят жесткий и гибкий блоки. Такая химическая структура сополимеров определяет специфику их механических свойств – каучукоподобную эластичность в широкой области температур. Это обстоятельство используется при создании термопластов, обладающих повышенными эластическими свойствами. Особое место в ряду термопластов занимают сегментные ароматические полиимиды (СПЭИ), включающие блоки простых и сложных алифатических эфиров. Варьирование химического строения жестких имидных блоков и гибких полиэфирных блоков и их соотношения в цепях влияют на фазовую организацию, теплостойкость и вязкоупругие свойства полимеров, а модификация сегментных полиэфиримидов кремнийорганическими смолами приводит к получению композитного материала с повышенной термической и термоокислительной стабильностью. Работы, ведущиеся в области синтеза и исследования свойств СПЭИ, представляют интерес для современной науки и техники, нуждающейся в термостойких и высокотеплостойких термоэластопластах.

Цель работы – комплексная диагностика морфологии и локальных механических свойств сегментного СПЭИ на основе резорцинового диангидрида, терминированного 2,4-толуилендизоцианатом сложного полиэфира [поли(1,6гександиол/неопентилгликоль – алт-адипиновой кислоты)], и ароматического диамина 4,4'-бис(4"-аминофенокси)дифенилсульфона и его композиций с MQ-смолой – полисилоксановым сополимером  $[SiO_2]_n[(CH_3)_2(Ph)SiO_{0,5}]_k$  [1]. Исследуемые сегментные СПЭИ относятся к классу термопластичных эластомеров с повышенной теплостойкостью, которые в последнее время разрабатываются в ИВС РАН [2, 3], для получения на их основе износостойких покрытий и первапорационных мембран для выделения ароматических углеводородов из их смесей. В патентной литературе [4, 5] приводятся примеры синтеза сегментных полиэфиримидов и рассматриваются свойства изготовленных из этих полимеров первапорационных мембран, однако сведения о морфологии и ло-кальных механических свойствах поверхностных слоев пленок и мембран из этих полимеров отсутствуют.

Ранее в работе [6] были исследованы композиции на основе сегментного полиэфиримида с MQ-смолой близкого состава методами ACM и наноиндентирования (НИ). Полученные результаты позволили предположить, что имеет место эффект взаимопроникновения фаз.

Экспериментальная часть. Синтез СПЭИ проводили по схеме, изложенной в работе [2]. Были изучены предварительно прогретые до 240 °С пленки СПЭИ и их композиции, полученные путем модификации матричного полимера кремнийорганической смолой различного состава. Исследование топографии поверхности проводили методом ACM на приборе Nanotop NT-206 (Микротестмашины, Беларусь) в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS (Micromasch) с коэффициентом жесткости  $k = 1,5 \div 5,0$  H/м и радиусом кривизны острия < 10 нм. Результаты обрабатывались с помощью программы Surface Explorer (Микротестмашины, Беларусь). Оценивали величину среднеарифметической ( $R_a$ ) и средне-квадратичной ( $R_q$ ) шероховатости поверхности. Количественную оценку механических свойств (микротвердости, модуля упругости, пластичности) пленок выполняли методом наноиндентирования (НИ) с использованием наноиндентора модели 750 Ubi (Hysitron, США) с алмазным наконечником Берковича с радиусом закругления 100 нм при нагрузке 300 мкН.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 представлены АСМ-изображения топографии поверхности пленок образцов исходного СПЭИ. На 3D-изображении свободной поверхности образца СПЭИ (рис. 1, *a*) наблюдается большое количество пор микронных (диаметром 1–2 мкм), субмикронных (0,1–0,4 мкм) и наноразмерных (30–100 нм) диапазонов. Глубина пор (согласно профилю на рис. 1, *г*) составляет 10–20 нм. Образец имеет зернистую морфологию с размерами зерен ~ 50 нм. Поверхность «к подложке» (рис. 1, *д*–3) – рыхлая, с множеством нанопор размерами 50÷100 нм. На поверхности наблюдаются небольшие включения, выступающие над ней на высоту до 8 нм. Величина шероховатости поверхности «к подложке» и составляет  $R_a = 1,7$  нм,  $R_q = 3,0$  нм (свободная поверхность) и  $R_a = 1,1$  нм,  $R_q = 1,5$  нм (поверхность «к подложке»).



Рис. 1. АСМ-изображения свободной поверхности (*a*-*г*) и поверхности «к подложке» (*д*-*з*) пленки исходного СПЭИ: *a*, *д* – 3D-изображения; *б*, *е* – топография поверхности; *в*, *ж* – контраст латеральных сил (torsion); *г*, *з* – профили выделенных участков поверхности

При введении в СПЭИ 1,0 мас.% кремнийорганической смолы (рис. 2) на свободной поверхности поры практически исчезают (рис. 2, *a*–*b*), поверхность становится более плотной, величина шероховатости возрастает до  $R_a = 4,0$  нм,  $R_q = 6,3$  нм, наблюдаются неоднородности неправильной формы, выступающие над поверхностью образца на высоту 15–30 нм (рис. 2, *c*). Характер «зернистой» морфологии сохраняется. Поверхность «к подложке» (рис. 2, *д*–*з*) похожа по характеру морфологии на свободную поверхность, величина шероховатости для нее составляет  $R_a = 5,0$  нм и  $R_q = 6,5$  нм.

При увеличении содержания кремнийорганической смолы в полимере до 7 мас.% (рис. 3) происходят значительные изменения морфологии поверхности. Свободная поверхность образца становится «губчатой», на ней образуются каверны, каналы и поры, проникающие в наноструктурированную полимерную матрицу. Глубина лунок на профиле выделенного участка поверхности



Рис. 2. АСМ-изображения свободной поверхности (*a*-*г*) и поверхности «к подложке» (*д*-3) плёнки композиции СПЭИ +1 мас.% кремнийорганической смолы: *a*, *д* – 3*D*-изображения; б, *e* – топография поверхности; *в*, *ж* – контраст латеральных сил (torsion); *г*, *з* – профили выделенных участков поверхности

достигает 100 нм (рис. 3, *г*). Величина шероховатости вырастает в ~ 10 раз по сравнению с исходным образцом ( $R_a = 18,5$  нм,  $R_q = 22,3$  нм). Нижняя поверхность («к подложке») остается гладкой и содержит, главным образом, нанопоры и технологические несплошности (рис. 3,  $\partial$ -3). Шероховатость для этой поверхности составляет  $R_a = 4,3$  нм,  $R_q = 7,1$  нм.

В образцах с 15 мас.% кремнийорганической смолы (рис. 4) обнаружена четкая картина микрофазового расслоения: включения смолы имеют форму дисков размерами 2–7 мкм (рис. 4, *a*–*в*). На профиле участка поверхности четко видны края диска, глубина которого составляет ~ 12 нм (рис. 4, *г*). Величина шероховатости составляет  $R_a = 2,4$  нм,  $R_q = 3,2$  нм. На поверхности «к подложке» (рис. 4, *d*–*з*) наблюдаются вытянутые образования игольчатой



Рис. 3. АСМ-изображения свободной поверхности (*a*-*г*) и поверхности «к подложке» (*д*-3) пленки композиции СПЭИ+7 мас.% кремнийорганической смолы: *a*, *д* – 3*D*-изображения; *б*, *e* – топография поверхности; *в*, *ж* – контраст латеральных сил (torsion); *г*, *з* – профили выделенных участков поверхности

формы толщиной порядка 100 нм и длиной до 400–500 нм, а также включения неправильной формы субмикронных размеров. Их высота над поверхностью достигает 60 нм (рис. 4, 3). Поверхность более шероховатая ( $R_a = 13,1$  нм,  $R_a = 17,0$  нм).

Анализ механических свойств синтезированных образцов на макроуровне показал, что исходный СПЭИ и его композиции с кремнийорганической смолой образуют прочные эластичные пленки (для исходного полимера прочность  $\sigma_p - 59 \pm 5$  МПа, удлинение при разрыве  $\varepsilon_p - до 215\%$ , модуль упругости *E* при комнатной температуре – 1,21 ± 0,05 ГПа).

При исследовании термоэластопластов методом НИ путем вдавливания индентора в направлении, нормальном к поверхности пленок, значения локального модуля упругости для всех образцов оказались выше (2,79–3,75 ГПа), чем макроскопическое значение модуля упругости исходного СПЭИ, что можно



Рис. 4. АСМ-изображения свободной поверхности (*a*-*г*) и поверхности «к подложке» (*д*-*з*) пленки композиции СПЭИ +15 мас.% кремнийорганической смолы: *a*, *д* – 3D-изображения; *б*, *e* – топография поверхности; *в*, *ж* – контраст латеральных сил (torsion); *г*, *з* – профили выделенных участков поверхности

объяснить упрочнением материала в зоне деформации из-за значительных ограничений пластической релаксации в области наноконтакта при НИ [7]. Для исходного образца СПЭИ значения локального модуля упругости составляют  $E = 3,7 \pm 0,2$  ГПа, микротвердость  $H = 330 \pm 9$  МПа. Введение смолы в СПЭИ в количестве 1,0 мас.% практически не изменяет модуль упругости, но несколько снижает микротвердость, так, для композиции СПЭИ+1,0 мас.% смолы модуль  $E = 3,8 \pm 0,3$  ГПа,  $H = 310 \pm 10$  МПа. Введение смолы в СПЭИ в количествах 7–15 мас.% приводит к снижению значений механических характеристик – для СПЭИ+7 мас.% смолы модуль  $E = 2,8 \pm 0,2$  ГПа,  $H = 284 \pm 9$  МПа, для композиции СПЭИ+15 мас.% смолы модуль  $E = 3,2 \pm 0,2$  ГПа,  $H = 287 \pm 3$  МПа.

Заключение. Методом АСМ обнаружены существенные различия в морфологии поверхности пленок СПЭИ и композиций на их основе, содержащих от 1 до 15 мас.% кремнийорганической смолы. Более того, топография поверхности и характер пористости у верхней (свободной) и нижней (к подложке) поверхностей также значительно различаются. При содержании смолы в композиции более 10 мас.% наблюдается выделение смолы в виде дискообразных доменов, что, по-видимому, приводит к ухудшению механических свойств композиций.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-53-00178, 16-03-00501, и БРФФИ № Ф16Р-142.

#### Список использованных источников

1. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов / Е. В. Егорова [и др.] // Доклады АН. – 2009. – Т. 424. – С. 200.

2. Monodification of the thermoplastics polyheteroarylenes with aliphatic polyethers and polyesters: synthesis and dynamic mechanical properties / A. L. Didenko [et al.] // J. of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies. -2014. - Vol. 8.

3. Dynamic mechanical analysis of multiblock (segmental) polyesterimides/ V. E. Yudin [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, №. 6. – P. 920–927.

4. Polyimide aliphatic polyester copolymers (C-2356): Pat. 4,990,275 US.

5. Separating aromatics from non-aromatics by polyimide-polyester membrane: Pat. 5,670,052 US.

6. Комплексная диагностика морфологии и локальных механических характеристик гибридных материалов на основе мультиблочных (сегментных) ПЭИ и MQ-смол методами ACM и наноиндентирования / Т. Е. Суханова [и др.] // Нанофизика и наноэлектроника: XIX Междунар. симп. Нижний Новгород, 10–14 марта. – 2015. – Труды докладов. – Т.1. – С. 292–295.

7. Динамическое наноиндентирование как метод исследования и харктеризации механических свойств в наноразмерном диапазоне / Ю. И. Головин [и др.] // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 76–78.

## ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ СМЕСЕЙ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

# А. С. Чумаков<sup>1,2</sup>, Аммар Ж. К. Аль-Альвани<sup>1,2</sup>, И. А. Горбачев<sup>1,2</sup>, А. В. Ермаков<sup>1,2,3</sup>, Е. М. Солдатенко<sup>1,2</sup>, А. А. Клецов<sup>1,2</sup>, Е. Г. Глуховской<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

<sup>2</sup> Образовательный научный институт нано- и биосистем, Саратов, Россия <sup>3</sup> Institute of Materials Research and Engineering, A\*STAR, 2 Fusionopolis Way, Singapore

Аннотация. В работе рассмотрены особенности формирования ленгмюровских пленок смесей жидкого кристалла и квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. Показано, что при подборе определенных оптимальных факторов (температура, концентрация, соотношение компонент раствора) возможно получение сплошного монослоя частиц и перенос их на твердую подложку для дальнейшего использования.

**Ключевые слова:** монослои; квантовые точки; технология Ленгмюра–Блоджетт; фотовольтаика.

Введение. В настоящее время активно ведется поиск и получение новых материалов, которые могут быть использованы при изготовлении солнечных батарей. В качестве примера нетривиальных подходов можно привести использование сложных органо-неорганических слоистых структур [1], или структур с очень развитой поверхностью, например, кремниевые подложки (или стеклянные с покрытием ITO) с массивами нанонитей или наноотверстий [2]. Однако структуры с квантовыми точками (QD) оказываются не менее интересными. Этот интерес обусловлен в основном тем, что коллоидные квантовые точки обладают уникальными свойствами, которые подходят для создания солнечных батарей.

В настоящей работе предлагается новый подход для управления свойствами ленгмюровского монослоя (МС) путем варьирования температурой. Этот подход реализуется с включением в состав МС молекул жидкого кристалла (ЖК). В качестве него использовался нематический жидкий кристалл 4'-*n*-октил-4-*n*-цианобифенил (8СВ). Структурная формула молекулы 8СВ представлена на рис. 1. Привлекательность этого класса веществ состоит



Рис. 1. Молекулярная структура 8СВ [3]

в возможности перехода при относительно небольшом изменении температуры материала из состояния изотропной жидкости (с типичной текучестью, сжимаемостью и т. д.) в жидкокристаллическое состояние и состояние твердого тела с характерной упорядоченной кристаллической структурой. Последняя, однако, вполне может управляться с помощью таких факторов, как температура или электрическое поле. Так, способность молекул ЖК поворачиваться под действием электрического поля и при этом существенно изменять оптические свойства среды уже давно используется и лежит в основе работы подавляющего числа современных дисплеев. На основе молекул ЖК могут быть созданы температурные сенсоры и многие другие устройства [4].

Также в силу особенностей строения молекул 8CB (имеется часть с ярко выраженным дипольным моментом и нейтральная часть – углеводородный радикал) они подходят для использования в качестве рабочего вещества в технологии Ленгмюра–Блоджетт для формирования MC и использования в качестве органической матрицы, так как обладают хорошо выраженными амфифильными свойствами. Вместе с тем 8CB имеет фазовые переходы, температура которых близка к комнатной, что позволяет изменять структуру монослоя регулировкой температуры субфазы в небольшом интервале.

Результаты и обсуждение. Во всех экспериментах в качестве субфазы использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением 18 МОм×см, а также растворы жидкого кристалла и квантовых точек в хлороформе, с различным соотношением. Для установки и контроля температуры в Ленгмюровской ванне (KSV Nima LB Trough Medium KN 1003) использовался внешний термостат. Квантовые точки представляли из себя нанокристаллы состава CdSe/CdS/ZnS размером около 8 нм (рис. 2), полученные методом химического синтеза [5] и затем очищенные от избытка стабилизирующей компоненты методом тупиковой фильтрации [6]. Для экспериментов были приготовлены растворы в соотношении QD:8CB 1:1, 1:2, 2:1, 1:4, 4:1. Перед началом экспе-



Рис. 2. ТЕМ-изображение квантовых точек CdSe/CdS/ZnS



Рис. 3. Изотермы сжатия MC8CB при различных температурах субфазы

римента каждый раствор выдерживался 5 мин в ультразвуковой ванне для лучшей гомогенизации. В качестве подложек для переноса монослоев с поверхности воды во всех случаях использовались стеклянные пластины.

На рис. 3 представлены изотермы сжатия для монослоев 8CB при различной температуре. На них можно видеть характерную точку излома (при значении поверхностного давления около 5 мН/м) и следующее после нее плато.

Такое поведение характерно для монослоя 8CB и объясняется перестроением молекул из монослойной структуры в трехслойную [7]. При изменении соотношения и увеличении температуры удается сместить точку излома (рис. 4) или же полностью исключить ее (рис. 5).

В данном случае мы имеем структуру, в которой не происходит перестроение МС в более сложную структуру, поэтому соотношения 2:1 и 4:1 были выбраны для переноса на подложки и дальнейшего изучения методами сканирующей зондовой микроскопии. Изображения, полученные в ходе ACMисследований, показаны на рис. 6 и 7. Можно видеть, что в обоих случаях

SP(mN/m)



20 21 QDs+8CB (2:1) ·33°C 15 · 41°C 10 5 0 40 80 100 0 20 60 MmA(Å)

Рис. 4. Изотермы сжатия MCQD:8CB 1:2 при различных температурах субфазы



Рис. 6. АСМ-изображение пленки ЛБ состава QD:8CB 2:1

Рис. 5. Изотермы сжатия MC QD:8CB 2:1 при повышении температуры



Рис. 7. АСМ-изображение пленки ЛБ состава QD:8CB 4:1

монослой является сплошным, однако при увеличении концентрации квантовых точек можно видеть их агрегаты большего размера, но при этом сама структура монослоя является более совершенной и в ней отсутствуют разрывы, которые можно видеть на рис. 6.

Заключение. Таким образом, в ходе исследований были получены сплошные пленки квантовых точек на поверхности твердых подложек и были определены оптимальные условия для их формирования и переноса. Подобные пленки при нанесении дополнительного верхнего электрода могут быть использованы для построения элементов солнечных батарей.

Исследования проведены при поддержке гранта №14-12-00275 Российского научного фонда и Национального исследовательского Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского.

#### Список использованных источников

1. High-Performance Nanostructured Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells / J. A. Chang [et al.] // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10, № 7. – P. 2609–2612.

2. Erik, G. Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells / G. Erik, P. Yang // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10, № 3. – P. 1082–1087.

3. Mattia, F. P. Molecular organization in freely suspended nano-thick 8CB smectic films. An atomistic simulation / F. P. Mattia, L. Muccioliab, C. Zannoni // Phys. Chem. – 2015. – Vol. 17. – P. 26149–26159.

4. Shin-Tson Wu. Fundamentals of liquid crystal devices / Shin-Tson Wu, Deng-Ke Yang // John Wiley & Sons. – 2006. – 394 p.

5. Polymer-coated fluorescent CdSe-based quantum dots for application in immunoassay / E. S. Speranskaya [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2014. – Vol. 53. – P. 225–231.

6. Purification of non-aqueous solutions of quantum dots CdSe/CdS/ZnS from excess organic substance-stabilizer by use HD-PE membrane / K. I. Kosolapova [et al.] // J. of Physics: Conference series. -2015. -Vol. 643, N 012084. -P. 1–5.

7. Collins, J. Langmuir Blodgett films of arachidic acid and a nematic liquid crystal: Characterization and use in homeotropic alignment / J. Collins, D. Funfschilling, M. Dennin // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 496, № 2. – P. 601–605.

### EVALUATION OF ADHESIVE FORCES AND THE SPECIFIC SURFACE ENERGY OF ZIRCONIA STABILIZED BY YTTRIA WITH ALUMINA ADDITIONS CERAMIC BY AFM METHOD

T. Kuznetsova<sup>1,2</sup>, T. Zubar<sup>1</sup>, T. Zhdanko<sup>2</sup>, S. Chizhik<sup>1,2</sup>, H. Ghaemi<sup>3</sup>, A. Zykova<sup>4</sup>, K. Lobach<sup>4</sup>, S. Sayenko<sup>4</sup>, Y. Svitlychnyi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus
<sup>2</sup> Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
<sup>3</sup> Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland
<sup>4</sup> NSC Kharkov Institute Physics&Technology NASU, Kharkov, Ukraine

Abstract. The adhesive forces and the specific surface energy of ceramic material surfaces are very important for further tribological and biomedical applications of ceramics. Partially stabilized zirconia (zirconium oxide) is popular for manufacturing various medical products.  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  with additions of 5 wt% alumina was produced by slip casting method with a subsequent sintering. Structure and chemical composition of ceramic surface were analysed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The adhesive forces were measured by means of atomic force microscopy (AFM) method. Parameters of specific surface energy show some range of values. Results demonstrate the importance of evaluation not only total surface specific energy but its local parameters in the points of additives concentration on the surface of material.

Keywords: ceramics; composites; AFM; adhesive forces; specific surface energy.

**Introduction.** The material surface properties play the important role in the main processes on biomedical material interfaces [1].

The adhesive forces and the specific surface energy of ceramic products are essential in the processes of products manufacturing, as well as in the operation of the finished surfaces for tribological and biomedical applications. Since it is not possible to measure directly the surface free energy of a solid, its determination is achieved, at present, by many indirect methods. Among other, the methods based on the contact angle measurements for appropriately chosen systems are the most popular [2-4].

Partially stabilized zirconia (zirconium oxide) is used to manufacture various medical products due to its good biocompatibility, high strength, high compression resistance and resistance to crack propagation [5]. In references have been shown that the specific surface energy of zirconia can make superiority for some processes on the surface of ceramic, for example, in reducing bacterial adhesion [6, 7].

One of the main problems of the evaluation of the solid surface free energy is to express the interfacial solid-liquid free energy in the Young's equation as a function of the surface free energy of the solid and of the liquid involved. The influence of different additives such as MgO,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  on the surface free energy of ZrO<sub>2</sub> ceramic was analyzed on the base of tensiometric measurements [8, 9].

Often, there are no alternatives to probe technique in atomic force spectroscopy regime in the case of direct experimental measurements of the adhesion forces between the different phases of the material with a size of several hundred nanometers. Depending on the materials type, special probes are designed with tips made from investigated or coated materials for adhesion measurements [10–14]. However, in the case of problem to estimate not only adhesive forces of a whole surface, but also the adhesion forces of the different phases, probes with standard silicon tips are more preferred due to possibility to provide the required localization. The aim of this study was to evaluate the values of the adhesion forces and the specific surface energy between the different phases on the surface of the ceramic sample of zirconia stabilized by 3 wt % ittria with additions of 5 wt% alumina.

**Materials and Methods.** Zirconia  $ZrO_2$  (3%  $Y_2O_3$ ) (Stanford Materials Corporation, USA), with a size of particles of 0.05 µm and alumina  $Al_2O_3$  (Almatis, Germany) with a size of particles of 0.5 µm were used as initial materials.  $ZrO_2 - 3\% Y_2O_3$  ceramic was produced by slip casting method with a subsequent sintering. Slips were prepared from the powders by adding distilled water and deflocculating agent. As a deflocculating agent DOLAPIX grade FF 7 (Germany) was used. The sample of  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  with additions of 5 wt% alumina was produced from the slips, using casting into plaster moulds. The sample were sintered at a temperature of T = 1600 °C with the rate of heating and cooling about 200 C/h using a laboratory furnace Nabertherm P310 (Germany) equipped with molybdenum disilicide heaters. The method allows to produce dense finely crystalline structure of zirconia with uniformly arranged disperse particles of alumina.

The structure and the chemical composition of the surface were analysed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy using a model Mira Tescan (Oxford). The adhesive forces were measured by means of atomic force microscopy (AFM) method NT-206 (Belarus). For a reliable determination of adhesion forces, when the stiffness of the console allows to feel not only adhesive forces, but also cut off the probe from the surface, probes are used with a V-shaped console type NSC 11 with a hardness of 3.0 N/m («Mikromash», Estonia). The adhesion force  $F_a$  between the silicon tip and the surface of investigated material is defined as the maximum deflection (*Defl*) of the console in the separation of the tip from the surface multiplied by the stiffness of the console k:  $F_a = k \cdot Defl$ .

The specific surface energy (the work of adhesion) was determined according to the theory Deryagin-Muller-Toporov (DMT) for the contact of hard materials by the formula (1) [14]:

$$\gamma = F_a/(2\pi R),\tag{1}$$

where  $F_a$  – the adhesion interaction force between the probe tip and the sample surface, N; R – probe tip radius, m. The measurements were made on air.

The work of adhesion is calculated equal to the specific energy per unit of the contact area required to break the contact tip and the surface under study. To determine the actual area of the contact patch, a TGT-type calibration grating for tip characterization was scanned by the probe (fig. 1).



Fig. 1. AFM images of TGT calibration grating for tip characterization: a – topography regime; b – profile through a single element of the test

**Results and Discussion.** The surface topography and morphology of ZrO<sub>2</sub>

stabilized by  $Y_2O_3$  ceramic with 5 wt%  $Al_2O_3$ were investigated by electron scanning microscope. Fig. 2 demonstrates the surface microstructure of the sample after sintering at temperature 1600 °C, which has a very dense granular structure. Such structure formation was typical for 5% additions of alumina in zirconia-based ceramic stabilized by yttria.

The chemical composition of  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  ceramic with additives of  $Al_2O_3$  were investigated by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy method. The map of the distribution of chemical elements on the surface of the ceramic has shown its homogeneity within the diameter of the exciting electron beam (fig. 3). Only some regions enriched by aluminum have been detected



Fig. 2. Surface microstructure of sample ZrO<sub>2</sub> stabilized by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic with 5 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by SEM, ×30000



Fig. 3. The map of Zr and Al distribution on the ceramic surface: a - microstructure of area; b - the map of Zr distribution with its uniformly distribution; c - the map of Al distribution with its enriched in the left side

on the map of elements distribution (fig. 3, *c*). The EDX spectra were observed and confirmed the presence of content of 5%  $Al_2O_3$  in the sample  $ZrO_2$  (3%  $Y_2O_3$ ). The difference in the element content was determined only with analysis in point (Tab. 1). In fig.4 the points of analysis are shown. The area of ceramic is the same as in fig.2, but fig. 4 shows the sample  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  ceramic with 5 wt%  $Al_2O_3$  using backscattered electrons detector (BSE). The contrast image in BSE regime is created by the averaging of atomic numbers of phases in comparison to their secondary electrons (SE) contrast (fig. 2) due to the relief. Since heavier elements (Zr, Y, Hf) backscatter electrons more strongly than lighter elements (Al), and therefore phases containing Zr appear brighter in the image and phases containing Al appear darker, BSE helps detect areas enriched Al. The point which are enriched with Al are shown in Tab.1 with dark colour. So despite the crystalline inclusions of alumina are uniformly distributed over the volume of the sample, the difference in the chemical composition and in properties exists in local scale.

Spectra	Al	Y	Zr	Hf	0
point 1	1.4	2.7	68.0	1.8	26.2
point 2	13.1	1.8	53.6	0.5	31.0
point 3	3.1	2.3	66.1	1.7	26.8
point 4	1.4	2.3	69.0	1.1	26.2
point 5	7.0	2.3	60.8	1.5	28.4
point 6	15.2	1.7	49.9	1.5	31.8
point 7	7.8	1.9	60.3	1.1	28.8
point 8	18.5	1.5	45.8	1.2	33.1

Table 1. The chemical composition by EDX spectra of the sample ZrO2 stabilized by Y2O3ceramic with 5 wt% Al2O3 according to SEM images fig. 4

These areas were wider extended over the surface of the section (fig. 3, a) due to the plasticity and the alumina content was higher than the total content in the material (fig. 3, c). The sections consist of the areas with very apparent grains of different phases and a smooth surface, where all phases are smeared over plastic component (fig. 3, c). The composition of such zones was enriched by aluminum (up to 18 wt% compared with normal 3 wt%) and depleted by zirconium (45-53 wt% compared with normal 60-69 wt%) (tab. 1, fig. 4). The probability of AFM detecting into this zone is negligible. The single grains, enriched with zirconium and plastic mixed layer, comprising zirconium and aluminum are the main surfaces of the AFM study of the ceramic.



Электронное изображение 1

Fig. 4. Surface microstructure of sample ZrO<sub>2</sub> stabilized by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic with 5 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by SEM with BSE detector

The adhesive forces were measured by means of AFM method. Fig. 5 demonstrates the AFM images of the surface of  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  with 5 wt%  $Al_2O_3$ ceramic with points for adhesive forces evaluation. Fig. 5, *b* obtained in the AFM regime «Torsion» which is more sensitive to different phases and surface layers due to torsion twist of the cantilever under the interacting surface and the probe tip. Among the structural elements of the surface we can choose points which are grains enriched Zr (points 1 and 4) and points which belong to plastically changed surface



Fig. 5. AFM images of the surface of  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  with 5 wt%  $Al_2O_3$  ceramic with points for adhesive forces evaluation: *a* – topography regime; *b* – lateral force regime «Torsion»; points 1 and 4 – obviously from grains enriched Zr; point 5 – from surface layer enriched Al

layer enriched Al (point 5). The specific surface energy (the work of adhesion) was measured by curves of «direct contact - pull off» the probe from the different areas of the surface (fig. 6, a, b). Values of the adhesive forces and the specific surface energy in the different points of the ceramic surface are measured by AFM method and presented in tab. 2. So we can see a significant difference in the adhesion force value between points 4 and 5.

The modification of surface properties by adding different additives into the zirconia ceramic matrix leads to principal changing of specific surface energy parameters (tab. 2). Exactly the adding of alumina leads to decrease of surface energy in ceramic based on  $ZrO_2$ . Some excess (overestimation) of the adhesion forces and surface energy absolute values can be explained by the experimental environment. Usually, these investigations are performed in a controlled environment or atmosphere [15]. Thus the specific surface energy between silicon and mica, measured in [16] using AFM amounted to 110 mJ/ m<sup>2</sup> in water, while in air 215 mJ/m<sup>2</sup> [16]. The values excess can be explained in air by the presence of fluid microquantity on the surfaces and the existence of the capillary effect. On the other hand, even in these simple experimental environment, a distinction between specific surface energy values of different phases in the solid material is possible.



Fig. 6. Experimental results for evaluation of adhesive force by curves of «direct contact - pull off» the probe from the different points of the ceramic surface: a – curves from grain enriched Zr; b – curves from surface layer enriched Al

Area	Point	Deflection of cantilever, nm	Adhesion force, nN	Specific surface energy, mJ/m <sup>2</sup>	Mechanical stress for contact break, MPa
1	1	60,1	180	239	3.98
	2	55,8	167	222	3.07
	3	29,0	87	115	1.92
	4	68,7	206	273	4.56
	5	18,6	56	74	1.23
2	1	15,7	47	63	1.04
	2	38,1	114	151	2.52

Table 2. Adhesive force and specific surface energy in the different points of ceramic surface according to fig. 5, b by AFM method

This phenomenon was previously detected and analyzed by means of tensiometric measurements [8, 9]. Furthermore, different types of additives result in increase of contact angles and decrease of surface free energy. The parameters of specific surface energy measured by AFM method demonstrate some range of values in the points of different phase's concentration. The results of present study demonstrate the importance of evaluation not only total surface free energy, but its local parameters in the points of additives concentration on the surface of material.

**Conclusions.** The results show that the surface properties of  $ZrO_2$  stabilized by 3 wt%  $Y_2O_3$  with 5 wt%  $Al_2O_3$  ceramic are strongly influenced by phase and element composition of ceramics. The properties depend on surface microstructure with crystalline inclusions of alumina uniformly distributed over the volume of the zirconia ceramic. The EDX spectra were detected the presence of content of 5%  $Al_2O_3$  in the  $ZrO_2$  (3%  $Y_2O_3$ ) matrix. The composition of some zones was enriched by aluminum (up to 18 wt% compared with normal 3 wt%) and depleted by zirconium (45–53 wt% compared with normal 60–69 wt%) according to SEM/EDX results. The increase of alumina additives concentration on the surface leads to decrease of the specific surface energy. Generally, the obtained results demonstrate that a combination of ceramic manufacturing and treatment conditions with optimized surface chemistry allows to tailor specific surface energy parameters.

**Acknowledgements.** The study was supported by ImBeing project Grant # FP7-PEOPLE-2013-IRSES- 612593 within the 7th Framework Program of the European Commission.

#### References

1. Miszczak, A. The influence of the roughness of tissue surface on the cultivation process in bioreactor and particularity on the friction forces during the tissue (cartilage) growth / A. Miszczak, K. Wierzcholski, S. Chizhik // Tribologia. -2006. - N = 4. - P. 99-113.

2. Combinational screen of effect of surface energy on fibronectin-mediated osteoblast adhesion, spreading and proliferation / S. B. Kennedy [et al.] // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27, N $_{2}$  20. – P. 3817–3824.

3. Modification of implant material surface properties by means of oxide nano-structured coatings deposition / V. Safonov [et al.] // J. Appl. Surf. Sc. – 2014. – Vol. 310. – P. 174–179.

4. Biocompatibility of dielectric  $Ta_2O_5$  coatings in in vitro tests / N. Donkov [et al.] // J. of Physics: Conference Series. -2010. -Vol. 223. -N 012030.

5. Manicone, P. F. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Lommetti, L. Raffaelli // J. of Dentistry. – 2007. – Vol. 35, № 11. – P. 819–826.

6. Rosenman, T. Wettability modification of nanomaterials by low-energy electron flux / T. Rosenman, I. Torchinsky // Nanoscale Research Letter. – 2009. – Vol. 4, № 10. – P. 1209–1217.

7. Surface properties of titanium and zirconia dental implant materials and their effect on bacterial adhesion / A. S. D. Al-Radha [et al.] // J. of dentistry. – 2012. – Vol. 40, № 2. – P. 146–153.

8. Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents / M. L. Gonzales-Martin [et al.] // J. of Materials Science. – 1999. – Vol. 34, № 23. – P. 5923–5926.

9. Correlation of the hydroxyl bond and wettability characteristics of a magnesia partially stabilized zirconia following  $CO_2$  laser irradiation / L. Hao [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 468. – P. 12–16.

10. Kuznetsova, T.A. Microprobe for determination of adhesion force and the specific surface energy by AFM (in Russian) / T. A. Kuznetsova, N. V. Chizik, T. I. Shiryaeva // Measurement devices and methods. -2013. - Vol. 6, No 1. - P. 41–45.

11. Definition of adhesion force between the surface of the probe and surface of the sample taking into account its nanorelief (in Russian) / A. S. Kravchuk [et al.] // APRIORI. Series: Natural and Technical Sciences. -2014. - N = 2. - P. 13.

12. Tarend, M. V. Investigation wear surfaces of microelectromechanical systems by atomic force microscopy (in Russian) / M. V. Tarend, T. A. Kuznetsova, S. A. Chizhik // Methodological aspects of scanning probe microscopy: 10<sub>th</sub> International Conference, Minsk, Belarus, November 13–16, 2014 / National Academy of Sciences of Belarus, A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute; ed. S. A. Chizhik [et al.]. – Minsk, 2014. – P. 164–170.

13. Liu, H. Investigation of the adhesion, friction, and wear properties of biphenyl thiol self-assembled monolayers by atomic force microscopy / H. Liu, B. Bhushan // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2001. – Vol. 19. – P. 1234–1240.

14. Stifter, T. Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der waals forces in scanning probe microscopy / T. Stifter, O. Marti, B. Bhushan // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 13667–13673.

15. Drelich, J. Determination of solid surface tension from particle-substrate pull-off forces measured with the atomic force microscope / J. Drelich, G. Tormoen, E. Beach // J. of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 280. – P. 484–497.

16. Leite, F. L. Mapping of adhesion forces on soil minerals in air and water by atomic force spectroscopy (AFS) / F. L. Leite, A. Riul Jr., P. S. P. Herrmann // J. Adhes. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 17. – P. 2141–2156.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ С ВЫЯВЛЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАЗ В РЕЖИМЕ ЛАТЕРАЛЬНЫХ СИЛ АСМ

# Т. А. Кузнецова<sup>1</sup>, Т. И. Зубарь<sup>1</sup>, К. А. Судиловская<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, А. Л. Диденко<sup>2</sup>, В. М. Светличный<sup>2</sup>, М. Э. Вылегжанина<sup>2</sup>, Т. Е. Суханова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии (ACM) исследована микроструктура поверхности термоэластопластов с учетом выявления различных фаз по контрасту изображения латеральных сил. Термоэластопласты получены модифицикацией полиимидов (ПИ) путем введения в элементарное звено полимера различных алифатических макромономеров сложных и простых эфиро, терминированных 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ). Контроль за фазами, распределенными по поверхности пленок, позволит направленно формировать поверхностные свойства таких материалов при их синтезе для трибологических применений.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия (ACM); термоэластопласты; фазы; латеральные силы.

**Введение.** ПИ пленки могут с успехом применяться как в качестве диэлектрических слоев, так и в виде конструкционных деталей микросистемной техники. При этом именно поверхностные свойства ПИ пленок играют определяющую роль в возможности функционирования таких деталей. Атомносиловая микроскопия является незаменимым исследовательским инструментом для таких объектов и позволяет оценить не только микрогеометрию их поверхности, но и выявить распределение по поверхности различных фаз материала. Контроль за фазами, распределенными по поверхности пленок, позволит направленно формировать поверхностные свойства таких материалов при их синтезе для трибологических применений.

Цель данной работы – исследование поверхности полимерных термоэластопластов с выявлением различных фаз в режиме латеральных сил атомносилового микроскопа.

Методика эксперимента. Пленочные образцы ПИ получали при использовании сложных диангидридов, содержащих в своей структуре алифатические макромономеры сложных и простых эфиров, терминированных изоцианатными группами, с различными диаминами (табл. 1). Для образцов 1218, 1236, 1204, 1233 использовали диангидрид одного состава. Из них образцы 1236 и 1233 включали диангидрид с молекулярной массой 2300, а образцы 1218 и 1204 содержали в своем составе диангидрид с большей молекулярной массой (2700). Для модификации образцов 1218 и 1236 использован более простой и короткий диамин, обозначаемый как СОДп, а для образцов 1204 и 1233 более длинный и сложный диамин СОДп – Р – СОДп. Образцы 1258-1 и 1258-2 содержат диангидриды и диамины другого состава по сравнению с полиимидами группы 1, обозначаемые ПМ-2700 ТДИ – ПМ и ПФ соответственно. Молекулярная масса данного диангидрида (2700) совпадает с молекулярной массой диангидрида группы 1 в образцах 1218 и 1204.

Номер	Номер образца	Обозначение полимеров, используемых	Тоннолория	
группы		Диангидрид	Диамин	технология
1	1218	Р - 2700 ТДИ – Р	COДn	Одностадийная
	1236	Р - 2300 ТДИ – Р	Р - 2300 ТДИ – Р СОДп	
	1204	Р - 2700 ТДИ – Р	СОДп – Р – СОДп	
	1233	Р - 2300 ТДИ – Р	СОДп – Р – СОДп	
2	1258-1	ПМ - 2700 ТДИ – ПМ	ПФ	Одностадийная
	1258-2	ПМ - 2700 ТДИ – ПМ	ПФ	Двухстадийная

Таблица 1. Описание пленок полиимидов, исследованных в работе

Различие между образцами группы 2 в том, что образец 1258-1 получали по одностадийной технологии, а образец 1258-2 – по двухстадийной. Одностадийная технология предполагает получение пленки сразу же из раствора полимера, содержащего амидокислотные и имидные звенья, поливом на стеклянную подложку с термической обработкой для завершения процесса имидизации. Двухстадийная технология заключается в промежуточном получении полиамидокислоты и последующем добавлении остальных компонентов. Образцы первой группы получены по одностадийной технологии. Количество исследованных поверхностей было удвоено, так как исследования проводили с двух сторон пленки: и на поверхности, обращенной к стеклу в момент формирования (замкнутой), и на свободной поверхности.

Морфологию поверхности пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе HT-206 (Беларусь) в контактном режиме с использованием стандартных кремниевых кантилеверов CSC38 балочного типа с жесткостью 0,08 H/м и NSC11 V-образного типа с коэффициентом жесткости 3 H/м производства «Микромаш» (Эстония). Радиус кривизны острия зондов согласно паспорту составлял менее 10 нм.

**Результаты и их обсуждение.** В ходе проведенных исследований установлено, что «свободная» и «замкнутая» поверхность исследованных ПИ пленок может быть как схожей морфологии (рис. 1, a,  $\delta$ ), так и кардинально отличаться (рис. 1, s, c). При этом значения шероховатости у поверхностей схожей морфологии могут различаться в разы, а у различных по микроструктуре поверхностей иметь близкие значения (табл. 2). Из всех исследованных поверх-



Рис. 1. Трехмерные ACM-изображения топографии полиимидных пленок, модифицированных диамином СОДп: *а* и *б* – «замкнутая» и «свободная» поверхности пленки 1218, поле 5×5 мкм; *в* и *г* – «замкнутая» и «свободная» поверхности пленки 1236, поле 10×10 мкм

ностей значения шероховатости на противоположных сторонах одной пленки существенно отличались у образцов 1204, 1218, 1258-1, 1258-2. Малая разница в значениях шероховатости на противоположных сторонах была у образцов 1233 и 1236. Существенное различие в значениях шероховатости на разных сторонах пленки можно объяснить как большим рельефом свободной поверхности из-за газовыделения и формирования пористости на свободной поверхности при синтезе, так и фазовым расслоением полимеров. «Замкнутая» поверхность пленки, более гладкая, прилегавшая к стеклу при синтезе, является лучшим объектом для выявления различных фаз в пленке с использованием режима латеральных сил «Torsion».

Образец		Шероховатость, нм			
		Поле 20×20 мкм	Поле 10×10 мкм	Поле 5×5 мкм	
1218	«Замкнутая» поверхность	30,33	38,71	24,61	
	«Свободная» поверхность	43,56	77,32	79,11	
1236	«Замкнутая» поверхность	12,88	10,74	4,12	
	«Свободная» поверхность	12,37	13,62	13,22	
1204	«Замкнутая» поверхность	6,73	6,29	5,91	
	«Свободная» поверхность	32,51	29,88	27,54	
1233	«Замкнутая» поверхность	11,98	9,46	7,34	
	«Свободная» поверхность	10,31	5,43	4,10	
1258-1	«Замкнутая» поверхность	61,65	57,40	49,69	
	«Свободная» поверхность	132,16	158,93	183,52	
1258-2	«Замкнутая» поверхность	152,67	92,14	52,02	
	«Свободная» поверхность	203,45	96,47	134,71	

Таблица 2. Результаты измерений шероховатости полиимидных пленок

Связывая значения шероховатости с интенсивностью кристаллизации и фазовым расслоением, одновременно контролируя по виду морфологии причину повышенного значения шероховатости поверхности (пористость или развитость кристаллитов), а фазовое расслоение определяя по наличию контрастных фаз в режиме «Torsion», можно предположить следующее влияние компонентов ПИ пленок. Диангидрид большей молекулярной массы (Р - 2700 ТДИ – Р) обеспечивает повышенную (в три раза) шероховатость поверхностей при прочих условиях по сравнению с диангидридом с меньшей молекулярной массой (Р - 2300 ТДИ – Р). Использование диамина ПФ вместо СОДп и СОДп – Р – СОДп дополнительно повышает шероховатость в два-три раза. Двухстадийная технология дополнительно способствует росту шероховатости в сравнении с одностадийной. Однако здесь рост шероховатости связан с увеличением кристаллитов, а не с фазовым расслоением.

Так как образец 1218 обладает большей шероховатостью поверхности, чем 1236, можно сделать вывод о том, что диангидрид с большей массой приводит к увеличению шероховатости. Образец 1218 состоит из кристаллитов приблизительно одинакового контраста с обеих сторон пленки. Замкнутая поверхность содержит кристаллиты, среди которых есть с гранями и контрастные по отношению к другим. Таким образом, при более простом диамине за «другие» фазы отвечает диангидрид, и там, где его молекулярная масса больше, кристаллы развиты лучше.

В образцах 1204 и 1233 контрастные фазы в пленке объясняются присутствием диамина СОДп – Р–СОДп. Различная молярная масса диангидридов влияет на протяженность контрастных «белых фаз» (с большим углом закручивания консоли и большим различием в свойствах с матрицей). Там, где молекулярная масса больше (2700), фазы протяженные и разветвленные,



Рис. 2. АСМ-изображения поверхности, близкой к подложке, пленки полимера 1204 на основе диангидрида Р-2700 ТДИ – Р и диамина СОДп – Р – СОДп: *а* – топография, поле 20×20 мкм; *б* – профиль поверхности; *в* – топография, поле 6×6 мкм; *г* – режим «Torsion», поле 6×6 мкм

размером 1-3 мкм; в образцах, где молярная масса диангидрида меньше (2300) – округлые диаметром 200 нм. Различие в значениях шероховатости на свободной и замкнутой поверхностях пленки 1204, полученной из диангидрида с большей молекулярной массой и более сложного диамина, составляет пять раз, что указывает на возможное значительное фазовое расслоение по толщине образца. Это фазовое расслоение подтверждается сравнением АСМ-изображений в режиме латеральных сил обеих сторон пленки, где на замкнутой поверхности, прилегающей к стеклу, обнаружены равномерно распределенные фазы, выступающие на 30-50 мкм и имеющие резкий контраст с остальной поверхностью (рис. 2). Противоположная сторона этой же пленки равномерно покрыта порами с диаметром 100-400 нм, и контрастные фазы на фоне пор не выявляются. В образце 1233 замкнутая сторона содержит риски, направленные параллельно друг другу, и связанные, вероятно, с наследием стеклянной подложки. Пористость на ней выражена слабее, чем на свободной поверхности 1204: поры того же диаметра, но количество их значительно ниже. Свободная поверхность содержит округлые включения выступающих фаз диаметром 200-400 нм, равномерно рассеянные по поверхности. В режиме латеральных сил («Torsion») эти выступающие фазы также имеют значительный контраст, что говорит о существенном различии в их свойствах. Свободная поверхность образца 1233 состоит из зерен – кристаллитов.

В образцах 1218 и 1236 с простым диамином СОДп контраст фаз не выявлен. Образец 1258 одностадийный, имеет на свободной поверхности микроструктуру, состоящую из переплетенных волокон, диаметром около 0,5–1 мкм, а 1258 двухстадийный имеет в микроструктуре сплошные «плато» размером около 2 мкм среди волокон.

Заключение. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности модифицированных полиимидных пленок термоэластопластов, выявлено наличие различных фаз в режиме контраста латеральных сил. Установлено влияние компонентов полиимидных пленок на шероховатость поверхности и наличие контрастных фаз. Использование диангидридного компонента большей молекулярной массы (Р-2700 ТДИ – Р) обеспечивает большую (в три раза) шероховатость поверхностей при прочих равных условиях по сравнению с диангидридом меньшей молекулярной массы (Р-2300 ТДИ – Р). Использование диамина ПФ вместо СОДп и СОДп – Р – СОДп дополнительно повышает шероховатость в два-три раза. Двухстадийная технология дополнительно способствует росту шероховатости в сравнении с одностадийной. Здесь рост шероховатости связан с увеличением размера кристаллитов, а не с фазовым расслоением.

Установлена связь между наличием контрастных фаз и присутствием диамина СОДп – Р–СОДп. Различная молекулярная масса диангидридов влияет на протяженность контрастных фаз. Там, где молекулярная масса диангидрида больше (2700), фазы протяженные и разветвленные. В пленках, где при прочих равных условиях молекулярная масса диангидрида меньше (2300), эти фазы округлые. У большинства исследованных полиимидных пленок шероховатость на свободных поверхностях, образованных при формировании методом полива, значительно выше шероховатости замкнутых поверхностей, прилегающих к стеклянной подложке. Это указывает на возможность управления шероховатостью поверхности при использовании технологии полива, что может повлиять на трибологические свойства изделий из данных полиимидных пленок.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-53-00178 и БРФФИ № Ф16Р-142.

#### Список использованных источников

1. Modification of the thermoplastic polyheteroarylenes with aliphatic polyethers and polyesters: synthesis and dynamic mechanical properties / A. L. Didenko [et al.] // J. of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies. – 2014. – Vol. 8. P. 31–40. – Published at: http:// www.scientific-publications.net.

2. Комплексная диагностика морфологии и локальных механических характеристик гибридных материалов на основе мультиблочных (сегментных) ПЭИ и МQ-смол методами ACM и наноиндентирования / Т. Е. Суханова [и др.] // XIX Междунар. симп. «Нанофизика и наноэлектроника» : труды (сб. докл.), Н. Новгород, 10–14 марта 2015 г. – Н. Новгород, 2015. – Т. 1. – С. 292–295.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Zr–Si–N МЕТОДОМ АСМ

Т. А. Кузнецова<sup>1,2</sup>, Т. И. Зубарь<sup>1</sup>, С. Н. Магонов (мл)<sup>2</sup>, С. А. Чижик<sup>1,2</sup>, Б. Варшхолинский<sup>3</sup>, О. Лупицка<sup>3</sup>, А. С. Куприн<sup>4</sup>, В. Д. Овчаренко<sup>4</sup>, Г. Н. Толмачёва<sup>4</sup>, В. С. Голтвяница<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло-и массообмена имени А. В. Лыкова, Минск, Беларусь
<sup>2</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
<sup>3</sup> Кошалинский технологический университет, Кошалин, Польша
<sup>4</sup> ННЦ Харьковский физико-технический институт НАН Украины, Харьков, Украина
<sup>5</sup> ООО «Риал», Запорожье, Украина

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии исследованы микроструктура поверхностии коэффициент трения вакуумно-дуговых покрытий системы Zr–Si–N в диапазоне содержания Si 0–2,8 мас.%.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия (ACM); износостойкие покрытия; Zr–Si–N; нанокомпозит; поверхность; микроструктура; сила трения; коэффициент трения.

Введение. Последние десятилетия покрытия из нитридов переходных металлов, обладающие высокой твердостью и превосходной стойкостью к износу, широко используются для режущих инструментов и трибологических поверхностей. Среди них особое место занимают покрытия ZrN, имеющие благоприятное сочетание механических свойств в условиях, требующих более высокой термической стойкости по сравнению с TiN покрытием [1]. Добавление третьего элемента в нитридные системы расширяет их функциональные свойства за счет изменения механики поведения материала под действием эксплуатационной нагрузки. Изменение механики происходит из-за структурной перестройки, когда при достижении некоторой граничной концентрации тведый раствор замещения в нитридах переходных металлов превращается в нанокомпозит. Эта нанокомпозитная структура состоит из нанозерен кубического нитрида металла (Ti, Zr, Al...) и аморфной матрицы нитрида кремния. Таким элементом для нитридных систем является Si. Считается, что образование аморфной матрицы в системах Zr-Si-N происходит при концентрациях кремния более 2 ат.% [2]. Технологические режимы синтеза покрытий оказывают влияние на смещение данной концентрационной границы. Большинство работ по Zr-Si-N покрытиям, содержащим кремний в количестве 2-3 мас.% (около 6 ат.%), сосредоточено на микроструктуре и механических свойствах покрытий. Тем не менее существует недостаток детальных исследований о влиянии различного содержания Si в области концентраций 2-3 мас.% на трибологические свойства пленочной структуры Zr-Si-N. Особенно это касается режима истинного скольжения без повреждения поверхностных слоев
покрытия. Отсюда исследование влияния содержания Si на изменение микроструктуры и коэффициента трения поверхности покрытий Zr–Si–N является актуальной задачей.

Цель данной работы – оценка изменения морфологии, сил и коэффициентов трения на поверхности покрытий системы Zr–Si–N в диапазоне содержания Si 0–2,8 мас.% с использованием ACM.

**Методика эксперимента.** Покрытия ZrN и Zr–Si–N толщиной ~3 мкм осаждали вакуумно-дуговым методом без фильтрации плазмы на установке «Булат-3T» в среде азота при давлении 2 Па с применением катодов из Zr (99,9%) и Zr–(6 мас.%)Si, соответственно. Катод Zr–(6 мас.%)Si был изготовлен методом вакуумно-дуговой плавки в среде аргона. В качестве подложек использовали образцы из стали марки X18H10T размером 20×10×1,5 мм.

Морфологию поверхности пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе (ACM) НТ-206 (Беларусь) в контактном режиме с использованием стандартных кремниевых кантилеверов *CSC38* балочного типа с радиусом кривизны острия менее 10 нм с жесткостью 0,08 Н/м производства «Микромаш» (Эстония). Шероховатость методом АСМ исследовали на полях 5×5 мкм. Дополнительно поверхность оценивали с применением сканирующей электронной микроскопии. Состав покрытий измеряли методом энерго-дисперсионного анализа на приборе *Jeol ISM-7800 F*.

Силу и коэффициент трения определяли с использованием ACM при сканировании поверхности стандартным *V*-образным кремниевым зондом *NSC11* с коэффициентом жесткости консоли 3 Н/м на полях 20×20 мкм при скорости движения острия относительно поверхности 1,55 мкм/с.

Результаты и их обсуждение. Микроструктура поверхности покрытия Zr–Si–N как без добавок Si, так и с Si имеет классическую структуру, характерную для вакуумных покрытий. Поверхность покрытий представляет собой вогнутые ячейки с микрокапельной фазой. Количество ее изменяется в пределах нескольких процентов от всей площади покрытия. Капельная фаза представлена в двух формах: плоская, с поверхностью, параллельной покрытию, и правильная сферическая. При исследовании трибологических свойств классическими методами с применением микротрибометров эта микрокапельная фаза деформируется, превращается в слой вторичных структур и участвует в процессе трения.

Если стоит задача оценить трение собственно покрытий ZrN или Zr–Si–N, делать это следует, не повреждая капельную фазу. ACM позволяет применять нагрузки в диапазоне от нано- до микроньютонов, не деформируя при этом подложки и не разрушая материал поверхности, и реализовывать истинное скольжение. Таким образом, ACM моделирует нагрузку, оптимальную для трибологических применений, не деформируя при этом подложки и, позволяет определять коэффициент трения именно поверхности покрытия.

Согласно разной микроструктуре, две формы микрокапель в покрытиях Zr–Si–N являются материалами различного химического состава. Сферические



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности покрытий Zr–Si–N с различным количеством Si:  $a, \ 6 - 0 \ \%; \ e, \ 2 - 2,2 \ \text{мac.}\%; \ \partial, \ e - 2,8 \ \text{мac.}\%$ 

микрокапли имеют правильную геометрическую форму. Вокруг микрокапель этого типа существуют правильные круги на поверхности покрытия. Второй тип капель имеет микроструктуру поверхности, идентичную микроструктуре покрытия и судя по границе, имеют с ним прочную механическую связь. Промежуточные формы таких микрокапель встречаются в виде «гребней» (границ) или с большим или меньшим количеством материала покрытия, пока не образуется округлый островок второго слоя. Подобные отличия формы микрокапель в вакуумно-дуговых покрытиях ZrN, осажденных при давлениях азота от 0,2 до 6,65 Па, наблюдали авторы работы [3].

Третьим и основным элементом Zr–Si–N микроструктуры является собственно поверхность покрытия. Здесь существенное отличие зафиксировано между ZrN, Zr–Si–N с 2,2 мас.% Si и Zr–Si–N с 2,8 мас.% Si. Для первой формы характерны прямые грани и ребра (рис. 1, a,  $\delta$ ). Вторая форма имеет вид вогнутых ячеек. Третья форма ближе к выступающим зернам. Разные формы микроструктур означают различные фазы и нуждаются в продолжение исследований с использованием рентгеновской дифракции для определения фаз.

С добавлением Si содержание Zr в Zr–Si–N покрытий уменьшается, а содержание N возрастает от 9,58 мас.% до 12,12 мас.% по сравнению с ZrN покрытием. Содержание азота в ZrN покрытия уменьшается в плоских микрокаплях и увеличивается в сферических. Таким образом, сферические микрокапли обогащены фазой азота. С добавлением кремния эта тенденция не изменяется. Содержание Si остается постоянным в плоских каплях и немного уменьшается в сферических по сравнению с собственно покрытием.

Разный химический состав и разные фазы на поверхности влияют на силы и коэффициент трения, определенный для данных покрытий с использованием ACM (рис. 2). Наименьшее значение  $K_{\rm rp}$  определено для покрытия Zr–Si–N с добавлением 2,8 мас.% Si. По виду микроструктуры поверхности с отсутствием четких границ зерен и нестабильности положения зонда при сканировании, данный вид топографии (рис. 1, *e*) и низкий коэффициент трения (рис. 2)



Рис. 2. Зависимость коэфициента трения покрытия Zr-Si-N от содержания Si

можно связать с аморфизацией покрытия, что, несомненно, требует подтверждения рентгенофазовым анализом.

Заключение. С использованием АСМ была исследована микроструктура Zr–Si–N покрытия. Было выявлено влияние содержания Si в диапазоне от 2,2 до 2,8 мас.% на микроструктуру собственно покрытия. Установлено, что добавка Si и увеличение его содержания до 2,8 мас.% приводит к изменению морфологии от структур с прямыми гранями и ребрами до округлых выступающих зерен. Такая трансформация структуры может быть связана с аморфизацией покрытия, что и определяет наименьшее значение  $K_{\rm Tp}$  для покрытия Zr–Si–N с добавлением 2,8 мас.% Si.

В работе использованы результаты, полученные в рамках госбюджетной темы «Эффективные теплофизические процессы и технологии 2.6», а также гранта 7PR-PEOPLE-2013-IRSES-612593 7-й Рамочной программы, подпрограмма Марии Кюри.

#### Список использованных источников

1. Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr–Si–N hard films / K. Yalamanchilia [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 258, № 15. – P. 1100–1107.

2. Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr–Si–N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system / H. Choia [et al.] // Surface and Coatings Technology. -2014. – Vol. 259, Part C, N $_{2}$  25. – P. 707–713.

3. Структура и механические свойства покрытий ZrN, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги / В. М. Хороших [и др.] // ФИП. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 45–56.

## МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИСТИРОЛА В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА

### А. В. Смирнов, В. С. Аткин, И. А. Горбачёв, А. И. Гребенников, И. В. Синёв, В. В. Симаков

Национальный исследовательский саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

Аннотация. Методами сканирующей зондовой микроскопии (C3M) исследовалась морфология поверхности тонкой пленки полистирола, модифицированной плазмой высокочастотного магнетронного разряда. Анализ C3M-изображений обработанной поверхности позволил выявить морфологию поверхности пленки. Структура пленки представляла собой множество микродоменов, организованных в цепочки с шириной и длиной в среднем 0,21 мкм и 1,8 мкм соответственно. Их возникновение связано с микрофазным расслоением в результате центрифугирования.

Ключевые слова: тонкие пленки; полистирол; обработка в плазме.

Введение. Полимерные тонкие пленки находят применение в различных областях медицины, нано- и биотехнологий, сенсорных технологиях [1–3]. Однако недостаточная поверхностная энергия вносит существенные ограничения в применение этих пленок [4]. Например, для медико-биологических полимеров свойства поверхности необходимо модифицировать, чтобы достичь хороших показателей клеточной адгезии, роста, пролиферации и сделать их пригодными для тканевой инженерии и покрытий для каркасов на поверхности имплантов [5]. Модификация полимерных пленок и введение в их состав функциональных групп позволяют значительно расширить спектр их применения. Обработка поверхности полимеров в низкотемпературной плазме позволяет существенно изменять морфологию поверхности и влиять на ее шероховатость. Шероховатость – важный параметр, от которого зависит смачиваемость и адгезионная способность. Возможность управлять этим параметром позволит подбирать свойства поверхности, необходимые для конкретного применения [6, 7].

Методика эксперимента. Тонкие пленки полистирола получались методом центрифугирования. Скорость вращения подложки составляла 1500 об/мин. В качестве подложек использовались круглые пластины монокристаллического кремния диаметром 40 мм. Пластины были предварительно проскрайбированы для последующего разделения. Полистирол (ПС) переводился в жидкое состояние путем растворения в четыреххлористом углероде(CCl<sub>4</sub>). Соотношение компонентов смеси составляло CCl<sub>4</sub>:ПС=98:2. Нанесение смеси на вращающуюся подложку происходило в герметичной камере в атмосфере насыщенных паров растворителя. Толщина полученных пленок оценивалась по сколу образца при его наблюдении методом сканирующей электронной микроскопии и составила  $160\pm20$  нм. Модификация поверхности тонких пленок полистирола осуществлялась в камере вакуумной установки Orion-40T (VTC, Южная Корея). Пластины с нанесенной пленкой полистирола располагались на мишени магнетрона в зоне эрозии. Высокочастотный (ВЧ) разряд зажигался в атмосфере аргона, для чего в камеру напускался аргон с расходом 100 мл/мин, и на мишень подавалось ВЧ-смещение. Мощность составляла 100 Вт, давление в камере –  $2\times10^{-1}$  Па. Обработка осуществлялась в течение 1, 5, 10, 20, 30 с. Исследование морфологии поверхности обработанных в плазме тонких пленок полистирола проходило с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra(NT-MDT, Россия) методом атомно-силовой микроскопии (ACM). Изображения поверхности полистирола получались в полуконтактном режиме с помощью кремниевого зонда NSG-10. Область сканирования составляла 5×5 мкм. Обработка изображений проводилась с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены СЗМ-изображения поверхности пленки полистирола до и после обработки в плазме. Видно, что в результате обработки в плазме в течение 1 с (рис. 1,  $\delta$ ) поверхность равномерно протравливается по всей площади. При увеличении времени травления до 5 с (рис. 1,  $\epsilon$ ) на поверхности пленки наблюдаются очертания продольных периодических структур. Травление в течение 10 с (рис. 1,  $\epsilon$ ) позволяет выявить структуру объема пленки, состоящей из стержней неправильной формы с шириной и длиной в среднем 0,21 и 1,8 мкм соответственно. Увеличение времени травления до 20 с уменьшает ширину стержней до 0,19 мкм и позволяет выявить их структуру (рис. 1,  $\delta$ ). Структура стержней представляет собой частицы неправильной формы, близкой к сферической, со средним размером порядка 0,18 мкм, которые соединены последовательно. В результате травления в течение 30 с остаются только частицы неправильной формы (рис. 1,  $\epsilon$ ).

На рис. 2 представлена зависимость показателя шероховатости ( $R_a$ ) от времени обработки в плазме. Показатель шероховатости для пленки без обработки равен 4,69 нм. После обработки в течение 1 с этот показатель незначительно увеличивается до 5,4 нм. Для образцов, обработанных в течение 5 и 10 с,  $R_a$  равно 15,1 и 65,9 нм, соответственно. Видно, что характер зависимости меняется, и существенно увеличивается скорость травления образцов. Для образцов, обработанных в течение 20 и 30 с, показатели шероховатости равны 86,5 и 55,2 нм соответственно. При этом показатель шероховатости при увеличении времени травления с 20 до 30 с снижается. Таким образом, на графике зависимости шероховатости пленки от времени травления наблюдается максимум. Снижение шероховатости с увеличением времени травления можно объяснить двумя способами. Уменьшение толщины пленки полистирола приводит к смещению максимума потери энергии бомбардирующих ионов вглубь пленки вплоть до подложки. Так как коэффициент распыления кремния меньше коэффициента распыления полистирола, то это приводит к уменьшению скорости травления пленки и снижению ее шероховатости. Альтернативно,



Рис. 1. СЗМ-изображения поверхности тонких пленок полистирола до обработки (*a*) и после обработки в плазме ВЧ разряда в течение 1 (*б*); 5 (*в*); 10 (*c*); 20 (*d*); 30 (*e*) секунд

можно предположить, что бомбардировка подложки приводит к ее нагреву. Температура подложки от времени будет в первом приближении описываться законом  $T(t) = (T_1 - T_0)(1 - \exp(-t / \tau)) + T_0$ , где  $T_0$  – начальная температура образца,  $T_1$  – предельная температура образца,  $\tau$  – характерное время процесса нагрева. При малых временах травления  $t << \tau$  температура пленки остается малой, при увеличении времени травления температура пленки возрастает и достигает температуры, при которой начинается размягчение полимера. Это приводит к уплотнению пленки и снижению ее шероховатости.

Формирование при травлении пленки полистирола специфической морфологии поверхности можно объяснить тем, что в результате нанесения методом центрифугирования раствор полимера претерпевает микрофазное расслоение с образованием микродоменной структуры, представленной доменами со средним размером порядка 0,18 мкм, связанных в цепочки произвольной формы. Быстрое удаление растворителя в результате высыхания во время вра-



Рис. 2. Зависимость показателя шероховатости от времени травления

щения подложки позволяет зафиксировать такую структуру. При травлении в плазме сначала вытравливается обладающая меньшей плотностью «матрица», затем более плотный материал цепочек и в конце остаются обладающие наибольшей плотностью частицы.

Таким образом, показано, при обработке пленки полистирола в аргоновой плазме существенно меняется морфология поверхности и происходит увеличение ее шероховатости более чем в 20 раз. При практическом применении таких пленок, когда необходимо получение максимально развитой поверхности, следует выбирать оптимальное время обработки, соответствующее максимуму шероховатости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00633 мол\_а и при поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4), гранта № 16.708.2016/ДААД (персональный номер 91604516) программы «Михаил Ломоносов» совместной программы Министерства образования и науки РФ и Немецкой службы академических обменов.

#### Список использованных источников

1. Tsui, O. K. C. Polymer thin films / O. K. Tsui // World Scientific. - 2008. - T. 1. - 301 p.

2. Osada, Y. Polymer sensors and actuators / Y. Osada, D. E. De Rossi // Springer Science & Business Media. -2013. -420 p.

3. Шереметьев, С. В. Использование функциональных полимеров в медицине / С. В. Шереметьев, Е. М. Штейнберг. – Казань: СибАК, 2012. – 145 с.

4. Flamm, D. L. Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: the treatment and etching of polymers / D. L. Flamm, O. Auciello // Elsevier. -2012. -544 p.

5. Plasma surface modification of biomedical polymers: influence on cell-material interaction / T. Jacobs [et al.] // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2012. – T. 32. – № 5. – P. 1039–1073.

6. van Kooten, T. G. Plasma-treated polystyrene surfaces: model surfaces for studying cellbiomaterial interactions / T. G. van Kooten, H. T. Spijker, H. J. Busscher // Biomaterials. –  $2004 - T. 25 - N_{\rm P} 10. - P. 1735-1747$ .

7. Plasma-treated polystyrene film that enhances binding efficiency for sensitive and label-free protein biosensing / B. Guo [et al.] //Applied Surface Science. – 2015. – T. 345. – P. 379–386.

## ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР: ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

# С. А. Филатов, С. А. Чижик, Е. В. Батырев, Г. С. Кучинский, М. Н. Долгих, О. С. Филатова, Е. И. Юринок

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Метрологическое обеспечение зондовых методов измерений является необходимым условием развития современных способов характеризации наноструктур, наноматериалов и наноиндустрии в целом. Разработанные в последние годы в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова (ИТМО) методики выполнения измерений прошли валидацию в БелГИМ и могут быть использованы в исследовательской практике. В тоже время необходимо создание новых стандартных образцов, методик выполнения измерений и сертифицированных лабораторий для обеспечения единства измерений характеристик поверхности и свойств материалов методами сканирующей электронной и атомносиловой микроскопии.

Ключевые слова: зондовая микроскопия; обеспечение единства измерений.

Введение. Специфической особенностью нанотехнологий является их междисциплинарный характер, что во многом определяет единство подходов при создании метрологического обеспечения сканирующей электронной и атомносиловой микроскопии. Основные задачи этого научного направления включают разработку методов и средств обеспечения единства, достоверности и прослеживаемости измерений геометрических, механических, оптических, электрических, магнитных, физико-химических и других параметров наноструктурированных объектов и материалов. Решаемые задачи включают разработку стандартизованных методик измерений, поверки, калибровки и испытаний средств измерений физико-химических параметров и свойств наноструктурированных объектов и материалов, исследование механизмов взаимодействия первичных преобразователей измерительной информации с наноструктурированными объектами и материалами. В связи с растущими потребностями общества в современных технологиях биоинженерии наноразмерных систем необходима разработка количественных методов оценки физико-химических и медико-биологических свойств биоматериалов и изделий из них, включая разработку метрологического обеспечения производства специальных биосовместимых наноматериалов для клинической и медицинской диагностики, разработку новых методов и методик диагностики полупроводниковых, магнитных и углеродных наноструктур [1–5].

Развитие метрологического обеспечения сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии невозможно без модернизации и совершенствования существующих эталонных средств измерений путем значительного повышения точности характеристик воспроизведения и передачи единиц величин, используемых в области нанотехнологий, и создания новых эталонных измерительно-технологических комплексов, необходимых для обеспечения единства измерений в области нанотехнологий, что требует разработки методов создания и аттестации стандартных образцов веществ и наноматериалов, а также эталонных мер и тест-объектов для калибровки средств измерений.

Организация комплексных работ по обеспечению единства измерений включает разработку комплекса нормативно-технических документов по обеспечению единства измерений и их гармонизации с международными требованиями и нуждается в активном участии в международных сличениях эталонов в сфере нанотехнологий и наноматериалов, а также в обеспечении международного признания измерительных и калибровочных возможностей национальной системы измерений.

В современной практике при выполнении исследований методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии измерения проводятся на пределе разрешающей способности измерительной техники, что увеличивает вероятность ошибки, особенно связанной с человеческим фактором. В связи с этим одной из первоочередных задач становится стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий. Во многом это определяет необходимость создания аттестованных и стандартизованных методик измерений, калибровки и поверки средств измерений, применяемых в нанотехнологиях; формирования инфраструктуры обеспечения безопасности, которая должна предусматривать использование как систем добровольной сертификации, так и обязательное подтверждение соответствия, где это продиктовано требованиями обеспечения безопасности человека и окружающей среды. В то же время большинство методов исследований нанообъектов – растровая электронная, сканирующая зондовая микроскопия, оптическая конфокальная и флуоресцентная микроскопия, микоэлементный анализ и рентгеновская спектрометрия – требуют калибровки средств измерений по стандартным образцам состава, структуры, свойств с известными геометрическими характеристиками. Целью современного этапа работ в этой области является разработка методической базы и технических средств для изучения, контроля и сертификации методами растровой электронной микроскопии и микроанализа высокого разрешения наноразмерных углеродных и неуглеродных материалов и композитов на их основе.

Методика эксперимента. При проведении работ использовалось уникальное научное оборудование ИТМО, в том числе растровый электронный микроскоп *Supra55 (Carl Zeiss)*, атомно-силовые микроскопы HT-206 и измерительные комплексы на их основе. В результате выполнения заданий государственных программ и программ Союзного государства разработаны технические требования к методикам исследований пространственных характеристик наноматериалов и наноструктур, методики измерений теплофизических характеристик наноматериалов и наноструктур, проведены лабораторные испытания и метрологическая экспертиза методик.

Для обеспечения единства выполнения работ с наиболее распространенными наноматериалами промышленного назначения разработаны методики измерений пространственных характеристик наноматериалов и наноструктур, проведены лабораторные испытания и метрологическая экспертиза методик, разработаны пояснительные записки и технические задания к проектам государственных стандартов «Методика определения параметров наноразмерных углеродных и неуглеродных материалов и композитов на их основе, с применением микроскопов электронных растровых измерительных» и «Методика определения элементного состава наноразмерных углеродных и неуглеродных материалов и композитов на их основе, с применением микроскопов электронных растровых измерительных». Созданы методики выполнения измерений удельной теплоемкости и теплопроводности наноматериалов и нанокомпозитов на их основе измерителем теплоемкости ИТ-с-400 и измерителем теплопроводности ИТ-400. В области обеспечения единства измерений геометрии поверхности разработаны методики выполнения измерений линейных размеров наноматериалов и наноструктур с помощью растрового электронного микроскопа Supra55 при работе с InLense и SE (BSE) детекторами и при работе с STEM детектором.

**Результаты и их обсуждение.** Разработанные методики выполнения измерений теплофизических характеристик распространяются на наноматериалы и нанокомпозиты и устанавливают методы определения удельной теплоемкости и теплопроводности в интервале температур от –100 до +400 °C (от 173 до 673 K).

Методики для электронного растрового микросокпа Supra55 распространяются на наноматериалы и нанокомпозиты, включающие наночастицы (наночастицы металлические, наночастицы оксидов, наночастицы бескислородных керамик), квантовые точки, нанопорошки (нанопорошки металлов, оксидов, ультрадисперсные алмазы), наностержни, нановолокна, нанопроволоки, углеродное нановолокно, углеродные нанотрубки, неорганические нанотрубки, нанопластины, наноструктурный материал металлический и керамический, нанокомпозиты, наноразмерные тонкие пленки или покрытия, электрод-электролитные наноразмерные структуры, нанокластеры, мицеллы, фуллерены, наноструктурные материалы металлические и керамические, нанокомпозиты (металло-матричные, керамоматричные, полимер-матричные), наноразмерные тонкие пленки, и устанавливает метод определения линейных размеров наноматериалов и наноструктур с помощью растрового электронного микроскопа Supra55 при работе с STEM, InLense и SE (BSE) детекторами.

Были также разработаны технические требования к настроечному образцу для выполнения фазового анализа углеродных наноматериалов и к настроеч-

ному образцу для определения элементного состава наноматериалов, созданы методики определения элементного состава наноматериалов и наноструктур, проведены лабораторные испытания и метрологическая экспертиза методик.

Для выполнения работ по элементному анализу разработаны методики определения фазового состава углеродных наноматериалов и наноструктур, проведены лабораторные испытания и метрологическая экспертиза методик.

В рамках проводимых исследований разработана эскизная конструкторская документация технического прототипа настроечного образца для определения фазового состава углеродных наноматериалов, изготовлен технический прототип настроечного образца для определения фазового состава углеродных наноматериалов, проведены лабораторные испытания, изготовлены технические прототипы настроечных образцов для определения элементного состава наноматериалов и фазового состава углеродных наноматериалов.

В области обеспечения измерений по исследованию наноструктурированных материалов разработана методика выполнения измерений по определению фазового состава углеродных наноматериалов и наноструктур по размерам пор 0,35–150 нм методом Хорвата–Кавазое и методика выполнения измерений по определению фазового состава углеродных наноматериалов и наноструктур по размерам пор 0,2–10 нм методом Дубинина–Астахова.

Заключение. Разработанные в соответствии с ГОСТ 8.010 экспериментальные методики выполнения измерений и предложенные теоретические основы принципов измерения параметров объектов на наноуровне с использованием сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии подтвердили соответствие современным требованиям наноиндустрии и хорошо согласуются с имеющимися данными. Необходимо создание гармонизированной системы стандартных образцов состава, структуры и свойств наноразмерных материалов, развитие фундаментальных исследований механизмов взаимодействия зондов измерительных систем с объектом изучения; разработка новых алгоритмов измерений и соответствующего математического обеспечения, учитывающего влияние взаимодействия рабочего средства измерений с объектом.

#### Список использованных источников

1. Уайтхауз, Д. Метрология поверхностей. Принципы, промышленные приборы, методы / Д. Уайтхауз. – Долгопрудный : Национальный дом. Интеллект, 2009. – 472 с.

2. Postek, M. T. Nanometer – Scale Metrology / M. T. Postek // Proc. of SPIE. – 2002. – Vol. 4608. – P. 84–96.

3. Тодуа, П. А. Метрология в нанотехнологии / П. А. Тодуа // Российские нанотехнологии, 2007. – Т. 2, № 1–2. – С. 61–69.

4. Метрологическое обеспечение измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазоне и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию / П. А. Тодуа [и др.] // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 38–44; № 2. – С. 24–39; № 3. – С. 25–32.

5. Первые российские стандарты в нанотехнологиях / В. П. Гавриленко [и др.] // Известия РАН. Сер. физ. – 2009. – Т. 73, № 4.– С. 454–462.

# Секция 2

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

УДК 543.456:544.023.22

#### АСМ-АНАЛИЗ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

#### И. В. Парибок

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. В статье рассмотрен ряд методологических аспектов определения толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт с помощью атомно-силовой микроскопии. Проанализирована возможность использования различных подходов при исследовании тонкопленочных покрытий на основе поверхностно-активных веществ и неорганических микро- и наночастиц.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра-Блоджетт; атомно-силовая микроскопия.

Введение. Важной особенностью метода Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) является возможность контролировать толщину формируемых покрытий, варьируя условия их выделения. Точное определение данного параметра является первостепенной задачей при исследовании ЛБ-пленок. В литературе описан ряд методов, которые могут быть использованы для анализа толщины монои мультислоев ЛБ (эллипсометрия, рентгеновская дифрактометрия, интерферометрия и др.) [1]. Следует отметить, что большинство из них не позволяют провести прямое измерение толщины пленки, а для расчета искомого параметра требуется знание различных физических характеристик материала покрытия [2]. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) как один из наиболее экспрессных и точных методов исследования нанорельефа поверхности в настоящее время очень широко используется при изучении тонких пленок [3, 4]. Цель данной работы – описание методологических аспектов применения АСМ для анализа толщины ЛБ-пленок.

Экспериментальная часть. Поли-N-винилкарбазол (ПВК, Aldrich, M<sub>w</sub> = 1 100 000) и поли-4-винилпиридин (ПВП, Aldrich, M<sub>w</sub> = 73 000) были использованы без дополнительной очистки.

Золи SiO<sub>2</sub> синтезировали по методу Штобера [5], центрифугированием отделяли дисперсную фазу и редиспергировали ее в абсолютном этаноле. Дисперсию наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, стабилизированных олеиновой кислотой и олеиламином, синтезировали, как описано в работе [6]. Для удаления избытка поверхностно-активных веществ наночастицы осаждали этанолом, отделяли осадок центрифугированием и редиспергировали его в гексане.

Кремниевые подложки очищали и гидрофилизировали в смеси концентрированной  $H_2SO_4$  и 30%-ной  $H_2O_2$  в соотношении 7:3 (v/v) при температуре ~70 °C в течение 10–15 мин с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой.

Для записи изотерм сжатия и выделения ЛБ-пленок использовали специализированные автоматизированные установки LT-103 производства ОДО «Микротестмашины» (г. Гомель, Беларусь) и KSV Minitrough производства KSV Instruments Ltd (г. Хельсинки, Финляндия).

Для формирования ленгмюровских пленок полимеров аликвоту 1 мг/мл раствора соответствующего вещества в хлороформе наносили на поверхность дистиллированной воды, ожидали ~5–10 мин для испарения растворителя, после чего осуществляли процесс сжатия монослоя со скоростью 0,4 мм/с (ширина ЛБ-ванны – 13,7 см). Золи SiO<sub>2</sub> перед нанесением на водную поверхность также разбавляли хлороформом. Дисперсию наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> использовали без разбавления.

Перенос ленгмюровских пленок на поверхность твердых подложек и полимерных штампов осуществляли различными способами: традиционным «вертикальным» ЛБ-методом, горизонтальным осаждением, а также методом Ленгмюра–Шеффера. Поверхностное давление, при котором проводили выделение, подбирали индивидуально для каждого вещества по данным изотерм сжатия.

Микроструктурированные ЛБ-пленки формировали с помощью микроконтактной печати (МКП) по методике, описанной ранее [7].

АСМ-анализ толщины всех покрытий осуществляли с помощью атомносилового микроскопа MultiMode Nanoscope IIIa (Veeco, США). АСМ-изображения получали в контактном или полуконтактном режимах, используя кантилеверы из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (константа упругости 0,12 H/м) или Si (константа упругости 40 H/м, резонансная частота ~300 кГц) соответственно. Обработку (вычитание поверхности среднего наклона и усреднение по строкам) и анализ АСМизображений проводили с применением специализированного программного обеспечения Nanoscope 5.31r1.

Результаты и обсуждение. Все исследованные полимеры и частицы могут образовывать ленгмюровские пленки, что доказывают соответствующие изотермы сжатия (рис. 1): для ПВК и ПВП они записаны в координатах «поверхностное давление-площадь на молекулу» (л-А), а для пленок неорганических субмикро- и наночастиц – в координатах «поверхностное давление–площадь ЛБ-ванны» (л-S).

При сокращении с помощью подвижного барьера площади ЛБ-ванны, занимаемой молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ) или неорга-



Рис. 1.  $\pi$ -А-изотермы синтетических полимеров: (1) – ПВП; (2) – ПВК; и  $\pi$ -S-изотермы частиц: (3) – SiO<sub>2</sub>; (4) – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

ническими частицами, плотность их упаковки в пленке увеличивается, что сопровождается ростом значения  $\pi$ . Ленгмюровские пленки, сформированные и выделенные на твердые подложки при малых значениях поверхностного давления, соответствующих жидкорастянутому фазовому состоянию, являются неплотно упакованными и имеют в своей структуре множество естественных дефектов. Для ACM-анализа таких образцов могут быть использованы как контактный, так и полуконтактный режимы (в зависимости от величины адгезии ЛБ-пленки к поверхности). Толщина пленки определяется по профилю поперечного сечения через естественные дефекты, при этом никакой дополнительной модификации образцов не требуется (рис. 2, *a*).

В структуре жидкоконденсированных и «твердых» пленок обнаружить естественные дефекты значительно сложнее. Для корректной оценки их толщины необходимо удалить часть покрытия, т. е. создать искусственный дефект. Это можно сделать вручную, с помощью острого предмета (рис. 2, *б*). В данном



Рис. 2. Различные способы оценки толщины покрытий и соответствующие АСМ-данные для ЛБ-пленок: a – частиц SiO<sub>2</sub>;  $\delta$  – частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; e – ПВК; e – ПВП

случае обнаружить соответствующий участок с помощью специализированной видеосистемы и провести точное позиционирование ACM-зонда в заданной области можно, только если покрытие не является оптически прозрачным (например, ЛБ-пленки неорганических частиц). В ином случае предпочтительнее использовать микротрибометр, чтобы впоследствии осуществлять сканирование поверхности образца вблизи трека износа.

В контактном режиме искусственный дефект в структуре пленки можно создать непосредственно самим АСМ-зондом, сканируя небольшой участок поверхности (~400×400 нм) при силе воздействия иглы на образец не менее 10 нН. При этом предполагается, что покрытие на месте сформированного таким образом дефекта удаляется полностью (до подложки). Метод наиболее приемлем при работе с мономолекулярными (однослойными) ЛБ-пленками низко- и высокомолекулярных ПАВ (рис. 2, в). При работе с мультимолекулярными пленками, во-первых, трудно определить, насколько полно удален материал пленки в требуемой области. Во-вторых, для создания дефекта в мультислое требуется пропорционально увеличивать время сканирования при больших нагрузках, что приводит к быстрому износу зонда и сказывается на качестве получаемых АСМ-изображений. Кроме того, в некоторых случаях наблюдается повышенная устойчивость пленки к механическому воздействию, обусловленная либо высокой адгезией покрытия к подложке, либо протеканием процессов реорганизации во время сканирования. Это может затруднять создание искусственных дефектов даже в ЛБ-монослоях.

Указанных недостатков лишен АСМ-метод определения толщины микроструктурированных ЛБ-пленок, формируемых за счет совмещения технологии ЛБ и микроконтактной печати [8]. С помощью МКП могут быть получены микроструктурированные (от англ. «patterned») покрытия, представляющие собой чередующиеся с определенным шагом «свободные» и занятые ЛБ-пленкой участки (рис. 2, г). Безусловно, что их создание требует более существенных материально-временных затрат по сравнению с выделением однородных (неструктурированных) моно- и мультимолекулярных ЛБ-пленок. Однако АСМанализ толщины таких покрытий (как через профиль поперченного сечения, так и с использованием функции Bearing) наиболее простой и максимально корректный по сравнению с описанными выше подходами.

Заключение. Проведен сравнительный анализ различных подходов, используемых для определения толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт методом ACM. Показано, что общепринятые подходы оценки данного параметра по глубине естественного или искусственно сформированного дефекта не являются универсальными. При отсутствии сквозных дефектов в структуре покрытия и невозможности нарушить его целостность за счет сканирования при больших нагрузках, предложено использовать способ, заключающийся в ACM-анализе толщины микроструктурированных ЛБ-пленок, создаваемых за счет совмещения технологии ЛБ и микроконтактной печати.

#### Список использованных источников

1. Petty, M. C. Langmuir-Blodgett films: an introduction / M. C. Petty. – Cambridge University Press, 1996. – 234 p.

2. Langmuir-Blodgett films / ed.: G. Roberts, - New York: Springer Science+Business Media, 1990. - 425 p.

3. Qi, Y. Investigation of organic films by atomic force microscopy: Structural, nanotribological and electrical properties / Y. Qi // Surface Science Reports – 2011. – Vol. 66, Is. 11–12. – P. 379–393.

4. Hong, X. Facile measurement of polymer film thickness ranging from nanometer to micrometer scale using atomic force microscopy / X. Hong, Y. Gan, Y. Wang // Surface and Interface Analysis. – 2011. – Vol. 43, Is. 10. – P. 1299–1303.

5. Stober, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stober, A. Fink, E. Bohn // J. of Colloid and Interface Science. – 1968. – Vol. 26. – P. 62–69.

6. Magnetocubosomes for the delivery and controlled release of the rapeutics / C. Montis [et al.] // J. of Colloid and Interface Science. -2015. - Vol. 449. - P. 317–326.

7. Особенности формирования микроструктурированных пленок синтетических и природных высокомолекулярных соединений / И. В. Парибок [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 2. – С. 53–57.

8. Микроструктурированные покрытия на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт для направленной фиксации бактерий *Escherichia coli* / И. В. Парибок [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 2. – С. 41–44.

# СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

# Т. С. Сазанова<sup>1</sup>, К. В. Отвагина<sup>1, 2</sup>, А. Е. Мочалова<sup>2</sup>, И. В. Воротынцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия <sup>2</sup> Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Аннотация. Методом атомно-силовой микроскопии изучена структура поверхности непористых полимерных мембран. Последние представляют собой однородные по структуре пленочные материалы на основе блок- и привитых сополимеров хитозана с акрилонитрилом. С помощью методов математической статистики произведена оценка распределения структурных единиц (зерен) поверхности по размерам путем аппроксимирования гистограмм с помощью сглаживающих кривых. Качество аппроксимации оценивалось при помощи критерия согласия Пирсона. Проведен сравнительный анализ результатов, полученных методом атомно-силовой микроскопии с результатами физико-механических испытаний. Показано влияние вида структурной модификации (блок-, привитая сополимеризация) на топографию поверхности и физические свойства изученных полимеров.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия; непористые полимерные мембраны; распределение структурных единиц поверхности по размерам; хитозан.

**Введение.** В настоящее время интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Эти процессы характеризуются низкой стоимостью, простым аппаратурным оформлением, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов. Мембраны успешно используют в процессах выделения водорода из других газов, обогащения азотом, а также для очистки природного газа. Основными характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность в условиях эксплуатации.

Для изготовления мембран чаще всего используют полимерные материалы в виду больших возможностей по управлению их свойствами и структурой путем небольших химических модификаций и изменений технологических параметров в ходе процесса изготовления.

На основе определения топографических особенностей и статистического закона распределения структурных единиц поверхности полимерной мембраны появляется возможность моделирования процесса разделения газовых смесей через нее, что является важной задачей. Для изучения поверхности полимерных мембран имеется целый ряд методов [1–3], включающих как физические исследования, так и методики, основанные на особенностях работы мембраны в разных условиях и средах. Каждый из методов имеет свои достоинства, недостатки и область применения.

В изучении полимерных поверхностей важное место занимает метод атомно-силовой микроскопии (ACM). Этот метод позволяет изучать поверхности без предварительной обработки и специальной пробоподготовки, т. е. полимерная мембрана не претерпевает структурных преобразований, и в неизменном состоянии. Этот метод обладает высоким разрешением, точностью и воспроизводимостью. Кроме того, результаты ACM-сканирования представляются в цифровом формате, что позволяет обрабатывать их с помощью методов математической статистики [4], что и было реализовано в настоящей работе.

Экспериментальная часть. В качестве объектов для изучения была выбрана серия из двух полимерных мембран на основе блок- и привитого сополимера хитозана с акрилонитрилом (ХТЗ-б-АН и ХТЗ-п-АН соответственно) [5]. Сополимеры получены и охарактеризованы согласно описанным методикам [6, 7].

Структуру поверхности сополимеров (до и после эксплуатации в качестве газоразделительной мембраны при давлении 9,8·10<sup>4</sup> Па) изучали методом ACM на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) с динамическим диапазоном  $30 \times 30 \times 5$  мкм<sup>3</sup>. Так как исследуемые полимерные пленки имеют слабосвязанную структуру поверхности, сканирование осуществляли в полуконтактном режиме кремниевыми вибрационными кантилеверами POINTPROBE FMR-20 (NanoWorld Innovative Technologies, CША) с коэффициентом жесткости 1,3 H/м и типичным радиусом кривизны острия не более 8 нм (гарантировано – не более 12 нм), высота иглы – от 10 до 15 мкм. Кантилевер был подобран с учетом мягкости структуры полимерных поверхностей. Эксперименты проводили на воздухе при температуре ( $25 \pm 1$ ) °C. Чувствительность зонда и точность сканера атомно-силового микроскопа позволили получить изображения поверхности с латеральным разрешением до 0,2 нм и вертикальным – до 0,01 нм.

Пробоподготовку осуществляли следующим образом. Фрагмент полимерной пленки закрепляли на поверхности предметного столика с помощью двухстороннего углеродного скотча. Перед сканированием обрабатывали их этиловым спиртом для удаления возможных инородных частиц окружающей среды.

В процессе сканирования применяли опцию автоматического исправления линейных помех. Цифровая визуализация результатов измерения состояла в представлении рельефа в виде топографической карты (высота отображается цветом) и трехмерных изображений. Обработка полученных АСМ-изображений и их количественный анализ осуществлялась с помощью инструментов программного обеспечения SPM Manager ver. 4.02, применялась коррекция естественного наклона. Физико-механические свойства образцов, а именно, значения разрушающего напряжения (σ), определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Zwick Roell, Германия).

Химическую природу поверхности образцов изучали методом измерения краевого угла смачивания дийодметаном. На поверхность образца наносили каплю тестовой жидкости и после достижения равновесного состояния определяли ее диаметр и высоту.

Результаты и их обсуждение. Структура поверхности изученных полимерных образцов не является плотно упакованной, что позволяет видеть индивидуальные структурные единицы (зерна), формирующие пленку (рис. 1, 2). Причем эти зерна до процесса газоразделения имеют эллипсоидную форму (рис. 1), а после – сферическую (рис. 2). Кроме того, следует отметить, что на поверхности сополимера XT3-п-АН после газоразделения отчетливо просматривается макрорельеф поверхности (рис. 2,  $\delta$ ). Этот же вывод можно сделать и по полученным параметрам шероховатости (табл. 1):  $R_a$  (средняя арифметическая шероховатость) и  $R_z$  (высота неровностей профиля). Рост значения параметра  $R_z$  свидетельствует о наличие значительных перепадов рельефа на поверхности.



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок сополимеров до процесса газоразделения: a - XT3-б-АН;  $\delta - XT3$ -п-АН



Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок сополимеров после процесса газоразделения: *a* – XT3-б-AH; б – XT3-п-AH

Образец	XT3-б-АН <sub>до</sub>	ХТЗ-б-АН <sub>после</sub>	XT3-п-АН <sub>до</sub>	ХТЗ-п-АН <sub>после</sub>
$R_a$ , нм	$13,11 \pm 0,01$	$11,47 \pm 0,01$	$16,03 \pm 0,01$	$28,59 \pm 0,01$
<i>R<sub>z</sub></i> , нм	$60,14 \pm 0,02$	$64,54 \pm 0,02$	$88,06\pm0,02$	$115,73 \pm 0,02$

Таблица 1. Высотные параметры шероховатости

Зернистая структура поверхности образцов, по-видимому, связана с определенной ориентацией фрагментов макроцепи при формировании пленки. Поверхность образцов хорошо смачивается неполярной тестовой жидкостью, что свидетельствует о ее гидрофобности. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемый микрорельеф образуется за счет ориентирования фрагментов синтетического полимера (акрилонитрила) к поверхности, а хитозана в объем пленки.

С помощью инструментов программного обеспечения микроскопа по микропрофилям поверхности были определены поперечные размеры зерен (объем выборки – 80), причем, для образцов до газоразделения – в двух направлениях (сопряженные диаметры эллипсоидов), а после – в одном направлении (диаметры сфер). Для возможности сравнения размеров зерен до и после газоразделения их диаметры были пересчитаны в площади эллипса и круга. Полученные данные о размерах (площадях) структурных единиц поверхности были статистически обработаны с целью нахождения вида закона распределения.

Полученные выборки были представлены в виде вариационного, а затем в виде интервального ряда, для которого были определены следующие параметры: среднее арифметическое, мода, медиана, коэффициенты асимметрии и эксцесса. Оценка этих параметров привела к выводу, что все четыре распределения экспериментальных данных имеют умеренную правостороннюю асимметрию, поэтому было выдвинуто две гипотезы относительно формы сглаживающей кривой: нормальный (НР) и логнормальный (ЛР) законы распределения. Для оценки согласия выдвинутых гипотез с экспериментальной выборкой применялся критерий Пирсона ( $\chi^2$ ) на уровне значимости 0,05 [5, 8]. Критерий подтверждает гипотезу о виде распределения с надежностью не менее 0,95, если наблюдаемое значение статистики Пирсона ( $\chi^2$ ) не попадает в критическую область, т. е.  $\chi^2 < \chi^2_{\rm Kp}$ . Следует отметить, что в случае, если на выбранном уровне значимости можно принять несколько гипотез, предпочтение отдается наиболее надежной, т. е. с наиболее отдаленным значением критерия статистики от критической границы. Результаты представлены в табл. 2.

Критерий	ХТЗ-б-АН <sub>до</sub>	ХТЗ-б-АН <sub>после</sub>	XT3-п-АН <sub>до</sub>	XT3-п-АН <sub>после</sub>
$\chi^2_{\kappa p}$	9,4877	9,4877	9,4877	9,4877
$\chi^2_{HP}$	9,1823	5,8356	6,3243	33,3098
$\chi^2_{ m JIP}$	10,1526	7,5559	18,6213	7,7240

Таблица 2. Критерий согласия Пирсона

На основе критериальной оценки можно сделать вывод, что при описании экспериментальной выборки в случае образцов XT3-б-AH<sub>до</sub>, XT3-б-AH<sub>после</sub> и XT3-п-AH<sub>до</sub> предпочтительнее применять нормальный закон распределения, в случае образца XT3-п-AH<sub>после</sub> – логнормальный закон распределения (рис. 3, 4, см. цв. вклейку).

Видно, что размеры зерен на поверхности полимеров до газоразделения имеют максимум примерно в одном диапазоне (~  $830 \cdot 10^2$  нм<sup>2</sup>), в то время как после газоразделения наблюдаются существенные различия в размерах структурных единиц (у блок-сополимера максимум приходится на  $265,8 \cdot 10^2$  нм<sup>2</sup>, у привитого сополимера —  $40,4 \cdot 10^2$  нм<sup>2</sup>). Это свидетельствует о том, что структура привитого сополимера менее устойчива в условиях эксплуатации, чем структура блок-сополимера.

Этот вывод также был подтвержден результатами физико-механических испытаний. Разрушающее напряжение в случае блок-сополимера достигло значения 104 МПа, в случае привитого сополимера – 60 МПа.

Заключение. Методом АСМ получены и проанализированы серии изображений поверхности непористых полимерных мембран на основе блок- и привитых сополимеров хитозана с акрилонитрилом.

Показано, что вид структурной модификации существенно влияет на эксплуатационные свойства получаемого сополимера хитозана с акрилонитрилом. Более устойчивым в эксплуатации является блок-сополимер.

Таким образом, метод ACM позволил качественно и количественно описать структуру поверхности полимерных мембран с различной структурной организацией молекул, что, в свою очередь, подтверждает важность роли этого метода в подобных исследованиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-10057).

#### Список использованных источников

1. Neck-size distributions of through-pores in polymer membranes / C. Agarwal [et al.] // J. of Membrane Science. – 2012. – Vol. 415–416, № 1. – P. 608–615.

2. Мембраны и мембранные технологии / под ред. А. Б. Ярославцева. – М. : Научный мир, 2013. – 612 с.

3. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М. : Мир, 1999. – 513 с.

4. Preparation and characterization of facilitated transport membranes composed of chitosanstyrene and chitosan-acrylonitrile copolymers modified by methylimidazolium based ionic liquids for  $CO_2$  separation from  $CH_4$  and  $N_2 / K.V.$  Otvagina [et al.] // Membranes. – 2016. – Vol. 6 (2).

5. Изучение гибридных полимерных мембран с помощью атомно-силовой микроскопии: топографический анализ поверхности и оценка распределения размеров пор / Т. С. Сазанова [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 166–175.

6. Мочалова, А. Е. Получение привитых и блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами, их структура и свойства / А. Е. Мочалова [и др.] // ВМС. – 2015. – Серия Б, Т. 57, № 2. – С. 99–112.

7. Привитая полимеризация акрилотнитрила и метакрилата на хитозан в присутствии комплексов кобальта (III) / И. А. Баранов [и др.] // ВМС. – 2012. – Серия Б, Т. 54, № 3. – С. 498–505.

8. Ханукаева, Д. Ю. Исследование ультрафильтрационных мембран с помощью ACM: особенности распределения размеров пор / Д. Ю. Ханукаева, А. Н. Филиппов, А. В. Бильдюкевич // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 37–46.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

#### А. В. Васюков<sup>1</sup>, С. М. Ткачев<sup>2</sup>, П. М. Поляшкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Полоцкий государственный университет, Новополоцк, Беларусь <sup>2</sup> ОАО «Нафтан», Новополоцк, Беларусь

Аннотация. Результаты атомно-силовой микроскопии микрорельефа поверхности кокса и продуктов его прокаливания, карбонизации и графитирования свидетельствуют об изменении под действием высоких температур структуры кластеров тороидального вида. В коксе они сформировались за счет поликондесации компонентов нефтяных остатков, в том числе асфальто-смолистых веществ. Показано, что тороидальные образования, характерные для сырого кокса, имеют диаметр на уровне 40–50 нм. В процессе прокалки и карбонизации их размер уменьшается соответственно до 25–30 и 8–12 нм. Графитирование подвергнутых предварительной карбонизации образцов сопровождается переходом некоторого количества углерода в кристаллическое состояние (графит) в виде тороидальных образований диаметром 8–14 нм и регулярно расположенных пор, имеющих примерно такие же размеры.

**Ключевые слова:** сырой кокс; прокаленный кокс; карбонизация; графитирование; атомно-силовая микроскопия; элементы структуры; строение; тороидальные кластеры.

Введение. Нефтяной кокс является многотоннажным продуктом нефтеперерабатывающей промышленности. В зависимости от состава и свойств, его широко используют не только в качестве топлива, но и в цветной и черной металлургии, химической промышленности, ядерной энергетике, авиационной и ракетной технике и др. Нефтяной кокс получают путем термической обработки нефтяных остатков при температурах 460–510 °C. При этом протекает комплекс химических превращений, входящих в их состав соединений. Помимо реакций крекинга компоненты нефтяных остатков подвергаются реакциям уплотнения и поликонденсации, дегидрированию, дегидроциклизации и деалкилированию, вследствие чего образуются вторичные асфальтены, характеризующиеся высокой степенью ароматичности. Термополиконденсация асфальтенов приводит сначала к образованию карбенов, карбоидов, а затем и кокса.

В промышленных условиях для получения кокса наиболее широко используется процесс замедленного коксования нефтяных остатков. Получаемый при этом продукт является сырым или непрокаленным коксом, содержащим значительное количество (от 7 до 18%) летучих веществ и гетероатомных (сера, азот, кислород, металлы) включений. Его элементный состав следующий (%): С – 91,0÷99,5; Н – 0,035÷4,000; S – 0,5÷8,0; (N+O) – 1,3÷3,8; остальное – металлы.

Нефтяной кокс может являться сырьем для производства целого ряда углеродных материалов, для получения которых он подвергается облагораживанию, чаще всего связанному с термическим воздействием. В общем виде стадии облагораживания можно представить следующей схемой: сырой кокс  $\rightarrow$  прокаленный кокс (прокаливание при 500–1000 °C – удаляются летучие вещества и частично за счет термодеструкции гетероатомов происходит образование кристаллитов)  $\rightarrow$  карбонизация (температура около 1400 °C – трансформация кристаллитов)  $\rightarrow$  графитирование (2200–2800 °C – кристаллизация). В процессе термической обработки кокса протекают не только химические превращения, но и структурные изменения в нем.

Методическая часть. Цель данной работы – изучение изменений микрорельефа поверхности различных углеродных материалов в ряду: сырой кокс, углеродный материал из не прокаленного кокса (после стадии карбонизации), углеродный графит. Углеродные материалы изготавливали методом прессования и последующего обжига при температуре 1000–1400 °С массы, состоящей из измельченного и непрокаленного или прокаленного нефтяного кокса в смеси с каменноугольным пеком (около 30–32%). Для изучения структуры объектов исследования использован метод сканирующей зондовой микроскопии (атомно-силовой микроскоп NT-206). При подготовке образцов углеродных материалов к сканированию выполнена шлифовка и полировка их поверхности до зеркального блеска (14 класс чистоты поверхности), т. е. изучению подвергались слои вещества, не лежащие изначально на его поверхности.

Основная часть. Сырой нефтяной кокс является сложной дисперсной системой, в которой дисперсионная среда состоит из сросшихся кристаллических образований (кристаллитов) разных размеров и степени упорядоченности, а дисперсная фаза, заполняющая пространство между кристаллитами, – газообразная или высоковязкая жидкая фаза, из которой формируются адсорбционносольватные слои и сольватокомплексы. На рис. 1 представлены 3D-изображения сырого нефтяного кокса, а также профиль его поверхности по полю сканирования 0,96×0,96 мкм. На скане 3D хорошо просматриваются фрактальные структуры, имеющие тороидальный характер. Профиль скана характеризует размер кластеров, из которых парно расположенные пики, вероятно, представляют разрез тороидального образования. Они имеют диаметр около 40–50 нм и высоту более 4 нм.

Эти значения хорошо коррелируют с размерами нефтяных смолисто-асфальтеновых структурных элементов тороидального вида одного из наиболее низких уровней дисперсных формирований, обнаруженных в битумах и нефтяных остатках и описанных в работах [1, 2]. Таким образом, можно сделать предположение, что в условиях процесса коксования нефтяных остатков при протекании различных химических реакций молекулы веществ, входящих в асфальто-смолистые комплексы, поликонденсируются и необратимо переходят в твердое агрегатное состояние. При этом структурные элементы, пред-



Рис. 1. Микрорельеф поверхности сырого нефтяного кокса (3D-изображение и профиль поверхности с полем сканирования 0,96×0,96 мкм)

ставляющие из себя тороидальные образования диаметром около 40–50 нм, изменяются в размерах незначительно, а кокс содержит относительно много атомов водорода, серы, азота и др. Они, помимо летучих веществ, частично удаляются в процессе прокаливания сырого кокса при 500–1000 °С, при этом происходит образование кристаллитов. На рис. 2 и 3 представлен микрорельеф поверхности углеродных материалов, полученных в процессе карбонизации прессованной смеси, состоящей из измельченного непрокаленного (рис. 2) или прокаленного (рис. 3) нефтяного кокса и каменноугольного пека.



Рис. 2. Микрорельеф поверхности углеродного материала из непрокаленного кокса (3D-изображение и профиль поверхности с полем сканирования 1,1×1,1 мкм)

Как видно из данных снимков, форма фрактальных кластеров у образцов, полученных из непрокаленного и прокаленного нефтяного кокса, практически не меняется и также представлена тороидальными образованиями. Однако они существенно отличаются размерами, которые приведены в таблице. По-видимому, в процессе прокалки кокса в нем протекают не только химические реакции, но и структурные изменения, которые приводят к возникновению и упорядочению графитоподобых слоев. В результате этого размеры X:524.4nm Y:524.4nm Z:77.0nm [0.7:1] Ra: 6.5nm Rq: 8.3nm



Рис. 3. Микрорельеф поверхности углеродного материала из прокаленного кокса (3D-изображение и профиль поверхности с полем сканирования 0,524×0,524 мкм)

тороподобных кластеров уменьшаются и достигают 8–12 нм. Однако наряду с упорядоченными областями на рис. 2 и 3 явно видны фрагменты поверхности с неупорядоченным углеродом, который соединяет кристаллы друг с другом.

В процессе еще более жесткого термического воздействия (2200–2800 °С), наблюдаемого на стадии графитирования, происходят внутримолекулярные изменения, направленные в сторону повышения доли упорядоченного углерода за счет его неупорядоченной части. В результате этого (рис. 4) микрорельеф поверхности электродного графита приобретает более равномерное строение. При этом протекающие процессы приводят к деформации структуры, что сопровождается образованием значительного количества микропор.

	Шероховатость поверхности нефтяного кокса					
Материал	<i>R</i> <sub>a</sub> , нм		<i>R</i> <sub>q</sub> , нм		Средняя ширина	Средняя высота
	Скан	Гистограмма скана	Скан	Гистограмма скана	кластера, нм	кластера, нм
Сырой кокс	2,9	1,6	3,7	1,9	40-50	4,0
Углеродный материал из непрокаленного кокса	5,4	5,6	7,1	7,4	25-30	1,6–2,0
Углеродный материал из прокаленного кокса	6,5	4,7	8,3	5,8	8–12	1,7–1,8

Распределение ширины, высоты кластеров и шероховатости поверхности образцов углеродных материалов



Рис. 4. Микрорельеф поверхности электродного графита (3D-изображение и профиль поверхности с полем сканирования 1,0×1,0 мкм)

Размеры кристаллов в электродном графите соизмеримы с размерами углеродных кластеров, зафиксированных у прокаленного кокса, подвергнутого карбонизации, и составляют 8–14 нм.

Заключение. Результаты атомно-силовой микроскопии микрорельефа поверхности кокса и продуктов его прокаливания, карбонизации и графитирования свидетельствуют об изменении под действием высоких температур структуры углеродсодержащих кластеров тороидального вида. В коксе они сформировались за счет поликондесации компонентов нефтяных остатков, в том числе асфальто-смолистых веществ. Показано, что тороидальные образования, характерные для сырого кокса, имеют диаметр на уровне 40-50 нм. В процессе прокалки и карбонизации кокса происходит удаление из него большей части неуглеродных элементов (атомов водорода, серы, кислорода, азота и др.), при этом частицы тороидального вида подвергаются уплотнению, вследствие чего их размер уменьшается соответственно до 25–30 и 8–12 нм. Графитирование подвергнутых предварительной карбонизации образцов сопровождается переходом некоторого количества углерода в кристаллическое состояние (графит). В результате этого на его поверхности выявлены тороидальные образования тороидального характера диаметром 8-14 нм и регулярно расположенные поры, имеющие примерно такие же размеры.

#### Список использованных источников

1. Ткачёв, С. М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов / С. М. Ткачёв // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 4. – С. 150–156.

2. Ткачёв, С. М. Самоорганизация надмолекулярных структур смолисто-асфальтеновых веществ / С. М. Ткачёв // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. Промышленность. – 2007. – № 8. – С. 2–14.

## ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСАХАРИДСОДЕРЖАЩИХ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК

# А. Н. Красковский<sup>1</sup>, В. И. Куликовская<sup>1</sup>, Е. А. Грачева<sup>1</sup>, В. А. Добыш<sup>1</sup>, Динь Тхи Тху Тхуй<sup>2</sup>, Лиу Ван Чинь<sup>2</sup>, Ле Тхи Май Хыонг<sup>3</sup>, В. Е. Агабеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Институт химии природных соединений ВАНТ, Ханой, Вьетнам <sup>3</sup> Институт технологии радиоактивных и редких элементов, Ханой, Вьетнам

Аннотация. Методом послойного осаждения сформированы моно- и мультислойные пленки, содержащие полигексаметиленгуанидин, хитозан, диметилхитозан и карбоксиметилцеллюлозу. Морфологию полученных покрытий изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM), а краевой угол смачивания определяли методом неподвижной капли. Показана возможность создания полисахаридсодержащих мультислойных покрытий с гладкой однородной бездефектной поверхностью (показатель шероховатости <0,5 нм). Установлено, что все сформированные моно- и мультислойные пленки являются гидрофильными: краевой угол смачивания < 40 град.

**Ключевые слова:** тонкие пленки; полисахариды; полигексаметиленгуанидин; ACM; шероховатость; угол смачивания.

**Введение.** В настоящее время защита различных материалов и изделий от биообрастания является актуальной задачей, так как ежегодные потери от биоповреждений в ряде промышленно развитых стран исчисляются миллиардами долларов [1]. При этом около 40% от общего числа биологических повреждений приходится на долю микроорганизмов.

Во всем мире активно проводятся научно-исследовательские работы по получению пленок с антибактериальным эффектом, пригодных для защиты различных поверхностей от биообрастания [2–7]. Можно выделить два основных подхода к созданию таких покрытий [2]. Первый заключается в получении мультислойных пленок, содержащих различные биоциды, которые могут быть либо прочно связаны с поверхностью, тем самым защищая ее от бактерий, либо обладать способностью высвобождения в окружающую среду. Для защиты поверхностей от биообрастания их модифицируют поликатионами (полиаллиламин гидрохлорид, поливиниламин, полидиаллилдиметиламмоний гидрохлорид, полиэтиленимин, хитозан), придавая им положительный заряд, так как при контакте с такой поверхностью бактерии погибают [2]. Аминсодержащие полимеры оказывают биоцидное действие за счет взаимодействия с клеточными мембранами, вызывая распад и агглютинацию клеток или стимулируя поглощение микроорганизмов макрофагами. Антибактериальный эффект таких покрытий намного более длителен по сравнению с пленками, из которых биоцид высвобождается. Второй подход при создании покрытий, препятствующих размножению бактерий и формированию биопленок, заключается в изменении влияющих на адгезию бактерий физических свойств поверхностей (смачиваемости, шероховатости и др.) [2]. Так, неровности поверхности материала обычно способствуют бактериальной адгезии и образованию биопленок [8, 9].

Цель данной работы – формирование ультратонких покрытий на основе амин- и амидсодержащих полиэлектролитов (хитозан, диметилхитозан, полигексаметиленгуанидин), изучение морфологии их поверхности и определение краевого угла смачивания.

Материалы и методы. Ультратонкие пленки формировали методом послойного осаждения путем чередующейся адсорбции полиэлектролитов из их растворов с концентрацией 1–2 мг/мл на поверхности гидрофильного кремния и высушивали на воздухе в течение 24 ч [10]. В качестве компонентов пленок использовали хитозан средней молекулярной массы (Хит, Мv ~ 8·10<sup>5</sup>), диметилхитозан (ДМХит), полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Растворы Хит и ДМХит готовили в 2%-ной уксусной кислоте, а ПГМГ и КМЦ – в дистиллированной воде.

Изучение морфологии поверхности пленок атомно-силовой микроскопией (ACM) проводили на воздухе в режиме прерывистого контакта на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode III (Veeco, USA). Условия сканирования: скорость 1 Гц, кантилевер из кремния, допированного фосфором, с резонансной частотой 294–360 кГц и коэффициентом жесткости 20–80 Н/м. Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения «Nanoscope 5.31rl».

Шероховатость поверхности (Rms) рассчитывали по формуле:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum Zi^2}{n}},$$

где Zi – высота по оси Z в данной точке, n – число точек на изображении размером 5×5 мкм.

Краевой угол смачивания ( $\Theta$ ) пленок определяли методом неподвижной капли по диаметру (d) и высоте (h) капли дистиллированной воды объемом 5 мкл, нанесенной на образец [11]. Изображение капель воды на поверхности исследуемых образцов получали с помощью цифровой оптической камеры DIGI MICROSCOPE.

Результаты и их обсуждение. Монослои положительно заряженных амини амидсодержащих полиэлектролитов имеют гладкую бездефектную поверхность, показатель шероховатости которой составляет  $\leq 0,4$  нм (рис. 1, *a*–*e*, таблица). При дальнейшей адсорбции на монослоях противоиона (отрицательно заряженного полисахарида карбоксиметилцеллюлозы) существенного изменения морфологии поверхности не наблюдается: бислойные системы также являются однородными и бездефектными (рис. 1, *г*–*e*). Значение *Rms* для таких пленок не превышает 0,5 нм (таблица).





Пленка	Показатель шероховатости <i>Rms</i> , нм	Краевой угол смачивания, град.
Хит	0,3±0,1	25,7±4,2
Хит/КМЦ	0,5±0,1	25,4±2,0
(Хит/КМЦ) <sub>4</sub> /Хит	1,0±0,1	32,1±2,2
(Хит/КМЦ) <sub>9</sub> /Хит	0,6±0,1	32,4±3,3
ДМХит	0,4±0,1	22,0±2,1
ДМХит/КМЦ	0,3±0,1	10,2±3,3
(ДМХит/КМЦ) <sub>4</sub> /ДМХит	0,4±0,1	16,3±2,6
(ДМХит/КМЦ)9/ДМХит	0,4±0,1	20,7±4,2
ΠΓΜΓ	0,3±0,1	39,1±1,4
ПГМГ/КМЦ	0,3±0,1	36,1±1,8
$(\Pi\Gamma M\Gamma/KMII)_4/\Pi\Gamma M\Gamma$	0,2±0,1	30,8±2,4
(ПГМГ/КМЦ)9/ПГМГ	0,3±0,1	28,0±1,8

Значения показателя шероховатости и краевого угла смачивания для монои мультислойных полисахаридсодержащих пленок

При чередующейся адсорбции диметилхитозана или полигексаметиленгуанидина с карбоксиметилцеллюлозой в процессе формирования мультислойных систем (ДМХит/КМЦ)<sub>n</sub>/ДМХит и (ПГМГ/КМЦ)<sub>n</sub>/ПГМГ ( $n \le 9$ ) существенного изменения морфологии поверхности не происходит (рис. 2, б, в, д, е): пленки остаются однородными бездефектными и, как и для бислоев, показатель их шероховатости *Rms* не превышает 0,5 нм (таблица). В то же время морфология поверхности пленок, полученных на основе хитозана и карбоксиметилцеллюлозы, зависит от числа адсорбированных бислоев. Для бислойной системы Хит/КМЦ наблюдалось формирование интерполиэлектролитных комплексов между макромолекулами хитозана и карбоксиметилцеллюлозы в виде небольших «нитей», в то время как комплексы ДМХит и ПГПГ с КМЦ имеют округлую форму (рис. 1, г-е). Мультислойная пленка (Хит/КМЦ),/ Хит имеет «сетчатую» структуру, образованную из «нитей» высотой не более 5 нм (рис. 2, *a*). При этом показатель шероховатости *Rms* по сравнению с бислойной системой увеличивается в 2 раза и достигает величины 1,0±0,1 нм (таблица). При дальнейшей адсорбции компонентов и формировании мультислоев (Хит/КМЦ)<sub>о</sub>/Хит поверхность пленки сглаживается и она снова становится однородной, а показатель шероховатости уменьшается практически в 2 раза с 1,0 нм (при *n*=4) до 0,6 нм (при *n*=9). Формирование сетчатой структуры для пленок (Хит/КМЦ)<sub>4</sub>/Хит, возможно, связано с тем, что хитозан адсорбировали из раствора в 2%-ной СН<sub>3</sub>СООН. Величина рН раствора, из которого адсорбируется хитозан, может оказывать влияние на предыдущий сформированный слой КМЦ. В кислой среде (pH 2,6) снижается степень ионизации карбоксильных групп КМЦ, что может приводить к неравномерному распределению зарядов по поверхности и, следовательно, к формированию неоднородно распределенных интерполиэлектролитных комплексов КМЦ/Хит.




Склонность пленок, в состав которых входит КМЦ и аминсодержащий полимер, к формированию сетчатых структур в присутствии уксусной кислоты также была отмечена в работе [12], в которой было показано, что однородная и гладкая пленка (полиэтиленимин/КМЦ)<sub>4</sub>/полиэтиленимин, сформированная адсорбцией компонентов из водных растворов в присутствии паров уксусной кислоты, претерпевала реорганизацию с образованием микросетки. Следует отметить, что для пленок большей толщины (полиэтиленимин/КМЦ)<sub>9</sub>/полиэтиленимин такая реорганизация под действием паров CH<sub>3</sub>COOH не наблюдается [12], что также находится в соответствии с полученными нами данными о том, что поверхность пленки (Хит/КМЦ)<sub>9</sub>/Хит является однородной и не имеет сетчатой структуры.

Известно, что гидрофобность поверхности субстратов является одним из важных свойств, оказывающих влияние на процесс бактериальной адгезии [13]. Так, в ряде работ [14–16] было показано, что гидрофильные материалы более устойчивы к бактериальной адгезии по сравнению с гидрофобными. Для сформированных нами моно- и мультислойных пленок краевые углы смачивания находятся в диапазоне 10–40 град, т. е. все полученные моно- и мультислойные полисахаридсодержащие покрытия являются гидрофильными. На краевой угол смачивания оказывает влияние также шероховатость поверхности. Однако для всех изученных пленок она не превышает 1 нм. Следовательно, гидрофильность или гидрофобность полученных покрытий будет определяться свойствами входящих в состав компонентов, в частности, полиэлектролита, формирующего верхний слой. Следует отметить, что менее гидрофильными являются пленки, в состав которых входит полигексаметиленгуанидин, являющийся в отличие от хитозана и диметилхитозана разветвленным полимером.

Заключение. Методом послойного осаждения можно формировать однородные бездефектные пленки (показатель шероховатости <0,5 нм) с числом слоев не менее 9,5 путем чередующейся адсорбции диметилхитозана или ПГМГ с карбоксиметилцеллюлозой. Показано, что при использовании в качестве поликатиона хитозана морфология поверхности зависит от числа бислоев, при этом показатель шероховатости не превышает 1,0 нм. Все сформированные полисахаридсодержащие покрытия являются гидрофильными ( $\Theta$ =10–40 град).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X15B-002 от 04.05.2015) и Вьетнамской академии наук и технологий (грант VAST.HTQT. BELARUS.04/15-16).

#### Список использованных источников

1. Терентьев, В. И. / Борьба с коррозией в системах водоснабжения / В. И. Терентьев, С. В. Караван, Н. М. Павловец. – СПб. : Проспект Науки, 2007. – 336 с.

2. Zhu, X. Layer-by-layer assemblies for antibacterial applications / X. Zhu, X. Jun Loh // Biomater. Sci. – 2015. – Vol. 3 – P. 1505–1518.

3. Bao, H. Antioxidant and Antimicrobial Properties of Chitosan-PE Bi-Layer Films by Incorporating Oregano Essential Oil / H. Bao, Y. Jiang, J. Liu // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 469 – P. 140–147.

4. An antibacterial surface coating composed of PAH/SiO<sub>2</sub> nanostructurated films by layer by layer / A. Urrutia [et al.] // Status Solidi C. – 2010. – Vol. 7, № 11–12. – P. 2774–2777.

5. Antibacterial multilayer films fabricated by layer-by-layer immobilizing lysozyme and gold nanoparticles on nanofibers / B. Zhou [et al.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2014. – Vol. 116. – P. 432–438.

6. Layer-by-layer deposition of antimicrobial polymers on cellulosic fibers: a new strategy to develop bioactive textiles / A. P. Gomes [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. – 2013. – Vol. 24, Is. 11. – P. 1005–1010.

7. Self-defensive antibacterial layer-by-layer hydrogel coatings with pH-triggered hydrophobicity / Y. Lu [et al.] // Biomaterials. – 2015. – Vol. 45. – P. 64–71.

8. Scheuerman, T. Effects of Substratum Topography on Bacterial Adhesion / T. Scheuerman // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – Vol. 208. – P. 23–33.

9. Katsikogianni, M. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions / M. Katsikogianni, Y. F. Missirlis // Eur. Cell. Mater. - 2004. - Vol. 8. - P. 37-57.

10. Hileuskaya, K. Formation and Properties of Protamine/Pectin LbL-Coatings / K. Hileuskaya, V. E. Agabekov // Physics Procedia. – 2013. – Vol. 40. – P. 84–92.

11. Сергейченко, А. В. Программное обеспечение для определения свободной поверхностной энергии твердых тел/ А. В. Сергейченко, Г. Б. Лисовская, С. А. Чижик // Материалы 2-й Междунар. научн.-технич. конф. Приборостроение, Минск, 11–13 ноября, 2009 г. / БНТУ; редкол.: Р. И. Воробей [и др.]. – Минск, 2009. – С. 225–226.

12. Парибок, И. В. АСМ-исследование морфологии поверхности мультислоев полиэтиленимин/карбоксиметилцеллюлоза» / И. В. Парибок, В. Е. Агабеков // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. XI Междунар. конф., Минск, 21–24 октября 2014 г / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. – Минск, 2014. – С. 118–123.

13. Wiencek, K. M. Effects of substratum wettability and molecular topography on the initial adhesion of bacteria to chemically defined substrata / K. M. Wiencek, M. Fletcher. // Biofouling. – 1997. – Vol. 11. – P. 293–311.

14. Polyelectrolyte Multilayers: A Versatile Tool for Preparing Antimicrobial Coatings / L. Séon [et al.] // Langmuir. – 2015. – Vol. 31 (47) – P. 12856–12872.

15. Fletcher, M. The effects of proteins on bacterial attachment to polystyrene / M. Fletcher // J. Gen. Microbiol. – 1976. – Vol. 94, № 2. – P. 400–404.

16. Bridgett, M. J. Control of staphylococcal adhesion to polystyrene surfaces by polymer surface modification with surfactants / M. J. Bridgett // Biomaterials. – 1992. – Vol. 13. – P. 411–416.

### ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ БИСЛОЯ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕДНОГО КОМПЛЕКСА 2,4-ГЕНЕЙКОЗАНДИОНА

#### А. Е. Соломянский, Е. И. Дубатовка, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. На кремниевой подложке за счет синхронного формирования чередующихся монослоев стеариновой кислоты (СК) и медного комплекса 2,4-генейкозандиона (ГДСи) получен бислой Ленгмюра–Блоджетт СК/ГДСи с гладкой однородной поверхностью (показатель шероховатости  $R_{ms} \sim 0,4$  нм) толщиной ~4,3 нм.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт; стеариновая кислота; медный комплекс 2,4-генейкозандиона; атомно-силовая микроскопия; морфология; микротрибометр.

Введение. Моно- и мультислойные покрытия из низкомолекулярных органических амфифильных веществ, полученные на твердой поверхности методом Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ), представляют интерес для широкого спектра технических применений, таких как создание ультратонких защитных, просветляющих, фотохромных и пассивирующих покрытий, получение активных сенсорных слоев [1, 2]. В частности, моно- и мультислои дикетонов и высших жирных кислот могут быть использованы в качестве защитных и смазочных покрытий в узлах трения микроэлектромеханических систем [2, 3]. Ограничения метода ЛБ связаны с конструкционными особенностями коммерческих установок ЛБ, не позволяющих синхронно формировать на твердой поверхности и гибкой полимерной основе чередующиеся монослои двух различных амфифильных соединений [4]. Для устранения данного недостатка разработано устройство, позволяющее получать покрытия с помощью «рулонных» технологий за счет согласованного движения вращающегося цилиндра, разделяющего ванну ЛБ на два отсека, и линейных барьеров [4, 5].

Цель данной работы – формирование бислоя ЛБ, содержащего стеариновую кислоту (СК) и медный комплекс 2,4-генейкозандиона (ГДСи), изучение морфологии его поверхности и трибологических свойств.

Экспериментальная часть. Монослои СК, ГДСи и бислой СК/ГДСи получали на кремниевых подложках прямоугольной формы площадью ~ 2 см<sup>2</sup>, вырезанных из пластин монокристаллического кремния с ориентацией <100>, которые предварительно гидрофилизировали кипячением при 70 °С в течение 15 мин в смеси  $H_2O:NH_3:H_2O:H_2O_2$  в соотношении по объему 5:1:1 соответственно. Затем обработанный кремний промывали дистиллированной водой и высушивали в токе азота.

Для регистрации изотерм «поверхностное давление ( $\pi$ ) – площадь на молекулу (A)» ленгмюровских слоев СК, ГДСи и формирования из них пленок ЛБ методом горизонтального осаждения [4] при  $\pi \sim 30$  мН/м использовали установку LT –103 (ОДО »Микротестмашины», Беларусь) [2].

Получение бислоя СК/ГДСи с помощью «рулонных» технологий осуществляли на установке LT 201 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) [4, 5] следующим образом: на вращающийся цилиндр – барьер (ВБ), который одновременно служит для разделения ванны ЛБ на два отсека, закрепляли кремниевую подложку, фиксировали его между линейно перемещающимися барьерами и заполняли рабочий объем ванны дистиллированной водой. Затем на ее поверхность в отсеки слева (отсек А) и справа (отсек Б) от ВБ наносили пипетдозатором по 100 мкл 0,5 мМ растворов СК и ГДСи в хлороформе. Затем ленгмюровские слои СК и ГДСи сжимали при помощи линейных барьеров (рис. 1).

При достижении  $\pi \sim 30$  мН/м автоматически запускался ВБ. В процессе вращения ВБ происходило формирование покрытия СК/ГДСи на кремнии, при этом датчики поверхностного натяжения контролировали поверхностное давление, которое поддерживалось в диапазоне от 22 до 34 мН/м за счет сжатия ленгмюровских слоев СК и ГДСи линейными барьерами [4, 5]. Скорость вращения ВБ 0,1 оборота в минуту. Направление движения ВБ – против часовой стрелки. Скорость сжатия ленгмюровских слоев СК и ГДСи составляла 0,4 мм/с. Бислой СК/ГДСи формируется за 1 оборот ВБ [5].

Триботехнические испытания образцов проводили на микротрибометре возвратно-поступательного типа RPT-02 (ИММС НАН Беларуси) [6]. Условия тестирования: приложенная нагрузка 0,5 H, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм, длина хода индентора – 3 мм, его линейная скорость – 4 мм/с. Разрушение оксидного слоя кремниевой подложки при коэффициенте трения ~ 0,4 являлось граничным условием проведения эксперимента [3].

Морфологию бислоя СК/ГДСи исследовали методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIID (Veeco, США). Условия сканирования: контактный режим, кантилевер из нитрида



Рис. 1. Схема получения бислоя СК/ГДСи с помощью «рулонных» технологий

кремния с константой жесткости 0,32 Н/м, скорость сканирования – 1–5 Гц, опорное значение силы взаимодействия – 1–10 нН, плотность информации составляла 512×512 точек. Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения «Nanoscope 5.31rl». Толщину бислоя СК/ГДСи оценивали по профилю сечения поверхности по дефекту в структуре покрытия, который был создан искусственно стальным шариком – индентором микротрибометра. Шероховатость поверхности образца ( $R_{ms}$ ) рассчитывали по формуле:

$$R_{\rm ms} = \sqrt{\frac{\sum Zi^2}{n}},$$

где Zi – высота по оси Z в данной точке, n – число точек на изображении размером 20×20 мкм.

**Результаты и их обсуждение.** Формирование бислоя СК/ГДСи возможно при поверхностном давлении от 22 до 40 мН/м, когда ленгмюровские слои СК и ГДСи находятся в фазовом состоянии «твердая» пленка (рис. 2).

О переносе СК и ГДСи на кремний из обоих отсеков при формировании бислоя СК/ГДСи свидетельствует изменение в них поверхностных давлений (рис. 3), которое обусловлено, с одной стороны, расходованием веществ за счет переноса на подложку, и, с другой стороны, поддержанием поверхностного давления в диапазоне от 22 до 34 мН/м при сжатии ленгмюровских слоев СК и ГДСи линейными барьерами.

Толщина монослоев СК и ГДСи не превышает 2,5 нм [3, 7], в случае покрытия СК/ГДСи она составляет ~ 4,3 нм, причем показатель шероховатости его поверхности ( $R_{\rm ms}$ ) ~ 0,4 нм, что также подтверждает формирование гладкой и однородной бислойной пленки с помощью «рулонных» технологий (рис. 4).



Рис. 2. Изотермы сжатия монослоев на водной поверхности – зависимость поверхностного давления от площади на молекулу для 1 – СК, 2 – ГДСи



Рис. 3. Изменение поверхностных давлений в процессе переноса СК и ГДСи на кремниевую подложку из двух отсеков (А и Б)



Рис. 4. АСМ-изображения и профиль поперечного сечения бислоя СК/ГДСи с искусственным дефектом в его структуре



Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: *I* – немодифицированная кремниевая поверхность; *2* – монослой ГДСи; *3* – монослой СК; *4* – бислой СК/ГДСи

При нагрузке 0,5 Н монослои ГДСи, СК и бислой СК/ГДСи удаляются из зоны контакта поверхностей после ~260, 415 и 750 циклов скольжения соответственно (рис. 5), при этом немодифицированная кремниевая подложка изнашивается после первого цикла скольжения (рис. 5, кривая *1*). Увеличение износоустойчивости покрытия СК/ГДСи, возможно, связано с большим количеством вещества в узле трения по сравнению с монослоями СК и ГДСи [3].

Заключение. Показана возможность получения бислоя ЛБ за счет синхронного выделения на кремниевую подложку чередующихся монослоев СК, ГДСи. Разработанный способ формирования мультислойных пленок ЛБ может быть использован для создания защитных и смазочных покрытий в прецизионных узлах трения и микроэлектромеханических системах.

#### Список использованных источников

1. Hao, J. Self-Assembled Structures Properties and Applications in Solution and on Surfaces / J. Hao – London: CRC Press, 2010. – 236 p.

2. Соломянский, А. Е. Трибологические свойства моно- и мультислойных органических пленок / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение: сб. науч. ст. по материалам I Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь–Россия–Украина», Беларусь, Минск, 22–25 апреля 2008 г. / редкол. : П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2009. – С. 140–146.

3. Соломянский, А. Е. Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт дикетонов и жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Журн. прикладной химии. – 2012. – Т. 85, Вып. 9. – С. 1539–1544.

4. Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений: МПК (2006) В05С 3/00 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский, С. А. Чижик, А. А. Суслов, В. В. Чикунов; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – № 15411; дата публ.: 04.12.2008. 5. Соломянский А. Е. Формирование и оптические свойства светорассеивающих покрытий на основе частиц диоксида титана / А. Е. Соломянский, В. С. Безрученко, В. Е. Агабеков // ДАН НАН Беларуси – 2014. – Т. 58, № 5. – С. 69–72.

6. Комков, О. Ю. Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // Трение и износ. – 2003. – Т. 24.– № 6. – С. 642–648.

7. Образование β-дикетонатных металлокомплексов в ленгмюровских пленках / Г. К. Жавнерко [и др.] // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 3. – С. 507–511.

### ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРЫ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

### С. М. Ткачев<sup>1</sup>, А. В. Васюков<sup>2</sup>, Н. П. Суховило<sup>2</sup>, П. М. Поляшкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ОАО «Нафтан», Новополоцк, Беларусь <sup>2</sup> УО «Полоцкий государственный университет», Новополоцк, Беларусь

Аннотация. Результаты оптической и атомно-силовой микроскопии микрорельефа поверхности гудрона, нефтяных битумов и кокса свидетельствуют о наличии в их структурах близких по строению многоуровневых, самоподобных, иерархических кластеров тороидального вида, формирующихся из асфальтосмолистых веществ. Показано, что тороидальные образования асфальто-смолистых веществ с размерами 15–20 (толщина) на 40–50 (диаметр) нм существуют у нефтяного остатка даже при температурах процесса его коксования (450–510 °C).

Ключевые слова: гудрон; битум; кокс; оптическая и атомно-силовая микроскопия; элементы структуры; асфальтены; строение; тороидальные кластеры.

**Введение.** При переработке нефти образуются остатки ее атмосферной и вакуумной перегонки (мазуты и гудроны), а также остатки термических (термический крекинг, висбрекинг, приролиз) и термокаталитических (каталитический крекинг) процессов. Ранее они вовлекались в котельное топливо. Однако на современной стадии развития нефтепереработки рациональным является получение из них более ценной и дорогостоящей продукции. В настоящее время они достаточно часто используются для получения нефтяных битумов и коксов.

Нефтяные битумы и сырье, из которого их получают, состоят из высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений. Углеводородные компоненты представлены в основном циклоалканами, алканами, аренами и углеводородами смешанного гибридного строения. Гетероатомные соединения (вещества, которые помимо углерода и водорода содержат атомы серы, азота, кислорода, металлов и т. д.) в нефти и нефтяных остатках в значительной степени концентрируются в смолах и асфальтенах. Битумы и нефтяные остатки при низких температурах, как правило, находятся в твердом, а при нагреве переходят в вязкопластичное и жидкое состояние.

Нефтяные коксы представляют собой пористую твердую неплавкую и нерастворимую углеродсодержащую массу от темно-серого до черного цвета. Они состоят из высококонденсированных высокоароматизированных полициклических углеводородов с небольшим содержанием водорода, а также других органических и гетероатомных фрагментов.

Нефтяные остатки, коксы и битумы при хранении, получении и применении представляют из себя сложные дисперсные системы. Поэтому, рассматривая технологические аспекты их производства и применения, необходимо иметь представление как о химических превращениях, претерпеваемых компонентами нефтяных остатков в процессе их получения, так и о строении этих веществ. Наиболее наглядным методом для этих целей является микроскопия. В данной работе представлены результаты оптической и атомно-силовой микроскопии поверхности гудрона и продуктов его переработки: дорожного (БНД-90/130), строительного (БН-70/30) битумов производства ОАО «Нафтан» и нефтяного непрокаленного кокса (Испания).

Методическая часть. Цель данной работы – исследование мезоструктуры (т. е. структуры, формирующейся в результате взаимодействия дисперсных частиц и их кластеров) гудрона, нефтяных битумов, полученных из одного и того же сырья, и нефтяного кокса. Для изучения структуры объектов исследования использованы методы оптической и сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе NT-206. Анализируемые образцы для оптической микроскопии подготавливались путем термодеформационного травления [1, 2]. В качестве объекта исследования использовались гудрон и продукты, полученные из него путем окисления кислородом воздуха (битумы БНД 90/130 и БН 90/10), также кокс, образующийся в процессе замедленного коксования гудрона при температурах 450–510 °C. Основные свойства гудрона и битумов приводятся в таблице.

Образец	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Пенетрация при 25 °C, 0,1 мм	Растяжимость при 25 °C, см
<ol> <li>Остаток вакуумной перегонки мазута – гудрон</li> </ol>	34	_	_	_
2. Окисленный дорожный битум марки БНД 90/130	44	-17	130	68
3. Строительный битум марки БН 90/10	123	5	9	3

Свойства нефтяных би	итумов и гудрона (ОАО	«Нафтан», Беларусь)
----------------------	-----------------------	---------------------

При подготовке образца кокса к сканированию была выполнена шлифовка и полировка его поверхности до зеркального блеска (14 класс чистоты поверхности). При этом поверхностный слой механически снимался, вскрывая более глубоко лежащие области. На основании этого можно утверждать, что обнаруживаемые у нефтяного кокса фрактальные микроструктуры формируются во всем объеме твердого тела.

Результаты и обсуждение. Основным структурным компонентом нефтяных остатков и полученных из них продуктов являются асфальтены – твердые органические вещества, нерастворимые в низших алканах. Они в нефти вместе с некоторыми смолами образуют первичные дисперсные частицы, которые сольватируются смолами и полициклическими ароматическими углеводородами. Только при сверхнизких концентрациях (менее 0.01 мас.%) в смеси с углеводородами асфальтены могут находиться в молекулярном или слабо ассоциированном состоянии. Как свидетельствуют результаты, представленные в работе [3], образование мицелл асфальтенов начинается уже при их концентрации в нефтяной основе на уровне 0.015 мас.%. При концентрациях асфальтенов в нефтяных системах выше 0,5-0,6 мас.% мицеллы приобретают вид стержня либо везикулы. При более высоких концентрациях они формируют дисперсные структуры нескольких уровней. На рис. 1 представлен микрорельеф поверхности гудрона, на котором четко просматриваются субдисперсные структуры (имеющие размеры 5-50 мкм, в частности, в виде гофрированных участков), образованные смолисто-асфальтеновыми веществами.

Представляет интерес, что же происходит с данными структурами в процессе окисления нефтяных остатков кислородом воздуха и под действием высоких температур.

При окислении нефтяных остатков (гудрона) кислородом воздуха при температурах 230–270 °C их компоненты окисляются, подвергаются поликонденсации и реакциям уплотнения. Это приводит к качественным изменениям состава исходного сырья, увеличению в нем доли высокомолекулярных продуктов высокой степени ароматичности, в частности, асфальтенов, и, как следствие, к изменению консистенции нефтяного остатка с получением нового про-



Рис. 1. Микрорельеф поверхности гудрона (ОАО «Нафтан»): *а* – оптическая микроскопия, увеличение 200 крат; *б* – атомно-силовая микроскопия

дукта – битума. Наиболее реакционноспособными являются смолы и углеводородные компоненты (масла). В процессе окисления они превращаются в основном по двум направлениям:

Углеводороды Смолы — Асфальтогеновые кислоты Асфальтены

Анализ микрорельефа позволяет утверждать, что в гудроне и дорожном битуме (рис. 1 и 2, a,  $\delta$ ) на поверхности смолистой матрицы формируются как минимум два вида субдисперсных образований – гофры (участки с поперечными волнообразными складками, которые в зарубежной литературе называются «пчелками» [4]) и глобулы (мелкодисперсные округлые частички). Результаты атомно-силовой микроскопии подтверждают, что гофровые



Рис. 2. Гофровая (*a*, *б*) и зернистая (*s*, *г*) структура окисленных битумов (ОАО «Нафтан», Беларусь): *a*, *s* – оптическая микроскопия (увеличение ×200); *б*, *г* – атомно-силовая микроскопия; *a*, *б* – битум БНД 90/130; *в*, *г* – битум БН 90/10

структуры – это объемные объекты, ребра которых имеют выпуклую форму [5, 6]. При более глубоком окислении структура битума меняется и для строительного битума (БН-90/10) уже характерна только глобулярное строение (рис. 2, в, г). В работе [6] на основании данных атомно-силовой микроскопии было сделано предположение о том, что гофровая структура (рис. 1 и 2,  $a, \delta$ ), наблюдаемая у нефтяных остатков и битумов, образуется из параллельно расположенных агрегатов смолисто-асфальтеновых частиц, имеющих форму тора с внешним диаметром от 1 до 1,5 мкм и толщиной кольцевой части 0,3-0,5 мкм. Согласно приведенным в вышеназванной работе данным, асфальто-смолистые вещества имеют многоуровневую, самоподобную, иерархическую структуру (фрактальную). В ее основе, начиная от мицелл и заканчивая макрочастицами, лежат смолисто-асфальтеновые структурные элементы тороидального вида. Наиболее мелкие из них – частицы со средними размерами 15–20 (толщина) на 40-50 (диаметр) нм. Фрактальная структура образуется за счет сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между подобными дисперсными частицами на каждом иерархическом уровне. Расчет для элементов структур, образующихся в битумах и нефтяных остатках, показывает фрактальную размерность в среднем от 2,65 до 2,75. Следует отметить, что расчетная фрактальная размерность, определенная нами для самоподобных объемных фигур в виде «идеального тора», имеет величину 2,68. Это говорит также в пользу гипотезы о тороидальном многоуровневом строении дисперсных образований нефтяных остатков и битумов.

При термическом воздействии компоненты гудрона помимо реакций крекинга подвергаются реакциям уплотнения и конденсации. В результате чего одним из продуктов термических процессов переработки нефтяных остатков является кокс. Общая схема превращения компонентов нефтяных остатков в кокс выглядит следующим образом.

Углеводороды — Смолы — Асфальтены — Карбены — Карбоиды — Кокс

Нефтяной кокс является сложной дисперсной системой, в которой дисперсионная среда состоит из сросшихся кристаллических образований (кристаллитов) разных размеров и упорядоченности, а дисперсная фаза, заполняющая пространство между кристаллитами – непрерывная газообразная или высоковязкая жидкая фаза, из которой формируются адсорбционно-сольватные слои и сольватокомплексы. На рис. 3 представлены 2D и 3D-изображения нефтяного кокса. Уже на 2D скане (рис. 3, *a*) видны фрактальные структуры. Наиболее отчетливо их тороидальный характер просматривается на изображении 3D (рис. 3,  $\delta$ ). Кластеры-зубчики имеют диаметр около 50 нм и высоту более 4 нм, из которых парнорасположенные представляют профиль тороидального образования.

Эти значения хорошо коррелируют с размерами ранее упомянутых смолистоасфальтеновых структурных элементов тороидального вида одного наиболее





низкого уровня образования дисперсных частиц, обнаруженных в битумах и нефтяных остатках [5, 6].

По-видимому, на формирование многоуровневой, самоподобной, иерархической структуры при получении битумов и кокса из гудрона влияет температура и вязкость среды, в которой протекают химические превращения. При разогреве гудрона снижается вязкость, повышается его внутренняя энергия и интенсивность броуновского движения частиц, что способствует распаду макроэлементов дисперсной системы до уровней тороидальных образований с такой силой MMB, которая превышает энергию внешних воздействий. Как показывают результаты атомно-силовой микроскопии поверхности кокса, тороидальные образования асфальто-смолистых веществ с размерами 15–20 (толщина) на 40–50 (диаметр) нм существуют у нефтяного остатка даже при температурах процесса его коксования (450–510 °C). Образование кластеров асфальтосмолистых веществ тороидального вида, возможно, обусловлено, с одной стороны, формой их исходной дисперсной частицы (мицелла в виде везикулы), а с другой – тем, что тор – это одна из наиболее энергетически выгодных пространственных структур (с наименьшей внутренней энергией) вещества. Кроме того, формированию торообразных кластеров могут способствовать конвекционные токи жидкой или газообразной фазы, образующиеся при формировании структуры битумов и кокса.

Заключение. Приведенные сведения о химических превращениях, протекающих в нефтяных остатках в процессе термоокислительного и термического воздействия, при получении битумов и кокса, позволяют сделать вывод о концентрации в них при этом асфальтосмолистых веществ. Результаты оптической и атомно-силовой микроскопии микрорельефа поверхности гудрона, нефтяных битумов и кокса свидетельствуют о наличии в их структурах близких по строению многоуровневых, самоподобных, иерархических кластеров тороидального вида, формирующихся из асфальтосмолистых веществ.

Показано, что тороидальные образования асфальтосмолистых веществ с размерами 15–20 (толщина) на 40–50 (диаметр) нм существуют у нефтяного остатка даже при температурах процесса его коксования (450–510 °C).

Высказано предположение, что образование кластеров асфальтосмолистых веществ тороидального вида, возможно, обусловлено, с одной стороны, формой их исходной дисперсной частицы (мицелла в виде везикулы), а с другой – тем, что тор – это одна из наиболее энергетически выгодных пространственных структур.

#### Список использованных источников

1. Суховило, Н. П. Изучение надмолекулярной структуры дорожных битумов / Н. П. Суховило, С. М. Ткачёв, Н. В. Ощепкова // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2004. – № 4. – С. 62–68.

2. Суховило, Н. П. Влияние способа получения на мезоструктуру нефтяных битумов / Н. П. Суховило, С. М. Ткачёв, Н. В. Ощепкова // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2006. – №10. – С. 164–169.

3. Priyanto, S. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent / S. Priyanto, G. Ali Mansoori, A. Suwono // Chem. Engineer. Sc. – 2001. – Vol. 56. – P. 6933–6939.

4. Masson, J.-F. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy / J.-F. Masson, V. Leblond, J. Margeson //J. of Microscopy. – 2006. – Vol. 211, pt. 1. – P. 17–29.

5. Ткачёв, С. М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов / С. М. Ткачёв // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 4. – С. 150–156.

6. Ткачёв, С. М. Самоорганизация надмолекулярных структур смолисто-асфальтеновых веществ / С. М. Ткачёв // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. Промышленность. – 2007. – №8. – С. 2–14.

# Секция 3

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

УДК 616-006.6-076:611-018.1]:57.086.3

### ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АСМ-ДИАГНОСТИКИ ОНКОЛОГИЧЕСКОЙ ПАТОЛОГИИ НА КЛЕТОЧНОМ УРОВНЕ

### М. Н. Стародубцева<sup>1</sup>, Е. Э. Константинова<sup>2</sup>, И. Е. Стародубцев<sup>1</sup>, Н. С. Кужель<sup>2</sup>, Д. Р. Петренёв<sup>3</sup>, Н. И. Егоренков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь <sup>2</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>3</sup> Институт радиобиологии НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

Аннотация. На базе получаемых с помощью методов атомно-силовой микроскопии набора параметров физико-механических свойств поверхности клеток можно создать физико-механический образ клеточной поверхности, являющийся обобщенной характеристикой состояния клетки. В работе изучены физикомеханические образы поверхности фибробластов кожи человека и эпителиальных раковых клеток линий A549, HEP-2c и MCF-7. Определен комплекс основных ACM-параметров, входящих в физико-механический образ клеточной поверхности клеток: локальный модуль упругости, силы трения скольжения и силы адгезии между острием ACM-зонда и поверхностью клетки, фрактальная размерность карт сил трения скольжения, зависимости фрактальной размерности от коэффициента масштабирования по оси Z. Выявлено различие физико-механических образов разных типов и подтипов раковых клеток, а также раковых и нераковых клеток.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; физико-механические свойства; клеточная поверхность; фибробласт; раковая клетка.

Введение. В последние годы наблюдается быстрый рост объема публикаций, посвященных работам по АСМ-изучению физико-механических характеристик клеток человека и животных, включая раковые клетки [1–5]. Повышенный интерес исследователей к АСМ-анализу клеток объясняется как освоением производства АСМ во многих странах, включая Республику Беларусь (ОДО «Микротестмашины», г. Гомель), так и простотой подготовки клеток к АСМ-исследованиям. Переход клетки в патологическое состояние, включая канцерогенез, сопровождается изменением многих свойств клетки, включая рельеф ее поверхности и физико-механические свойства поверхностного слоя. На основе ACM-данных можно создать физико-механический образ клетки, в который входит совокупность параметров, характеризующих структурные и механические свойства ее поверхностного слоя, а также геометрические характеристики клеточной поверхности, что позволит проводить диагностику состояния клетки, установление патологии клетки. В перспективе ACM можно рассматривать как простой и недорогой метод массовой диагностики ряда заболеваний человека (включая онкологические заболевания) на клеточном уровне.

Цель исследования – выявление различий физико-механических образов поверхности нормальных и раковых клеток и разработка теоретических подходов и практических рекомендаций для диагностики раковых клеток с помощью методов ACM.

Материалы и методы. АСМ-исследования клеток проводили на атомносиловом микроскопе «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме сканирования с использованием CSC38 игл-зондов («MicroMash»): уровни A и B, k = 0.01 - 0.08 H/м. Изучение температурных зависимостей АСМ-параметров клеток проводили в диапазоне температур от 20 до 90 °C, используя входящую в комплект прибора «НТ-206» термоплатформу ТТ-01. Средняя скорость нагрева образцов составляла около 0,5 °C в минуту. Скорость (частота) сканирования – 0,2–0,5 Гц. Нагрузку на АСМ консоль поддерживали на уровне 1,2–1,6 нН. Сканирование проводили при стандартных комнатных условиях: влажность 55  $\pm$  10% и температура 22  $\pm$  5 °C. Записывали изображения рельефа (топографию) и карты латеральных сил на участках площадью 1–9 мкм<sup>2</sup>. В работе использованы культуры первичных фибробластов кожи человека, культуры эпителиальных клеток карцином легкого (A549), гортани (HEP-2c) и груди (MCF-7). Культуры клеток выращивали на специально подготовленных стеклах размером 1 мм × 1 мм. После обработки клеток глутаровым альдегидом (0,5% водно-солевой раствор) препараты клеток высушивали на воздухе при комнатной температуре. Оценку локальных модуля упругости (E) и сил адгезии (Fa) осуществляли методом силовой спектроскопии. Оценку параметров сил трения между острием АСМ-зонда и поверхностью клетки осуществляли методом микроскопии латеральных сил. ACM-изображения обрабатывали с помощью программы «SurfaceXplore 1.3.11» («МикроТестМашины», Беларусь). Оценку фрактальной размерности АСМ-изображений проводили с помощью разработанного программного комплекса.

Результаты и их обсуждение. В физико-механический образ клеточной поверхности в работе включали следующие ACM-параметры: локальный модуль упругости (E), силу адгезии (Fа), силу трения и параметры ее зависимости от температуры (T), фрактальную размерность карт латеральных сил и ее зависимость от коэффициента масштабирования оси Z. Одновременно анализировали и геометрические параметры адгезированных на стеклянной

поверхности клеток: средние диаметры, оцененные в двух взаимоперпендикулярных направлениях, высоту, отношение диаметров (которое характеризует такое свойство клеток как полярность), отношение диаметров к высоте (которое характеризует свойство клеток как степень распластываемости). Является очевидным, что при использовании метода силовой статической спектроскопии кроме определения модуля упругости целесообразно определять и силу адгезии. Физико-механические свойства клеток определяются структурой кортикального цитоскелета, которая может быть количественно оценена с помощью фрактальной размерности карт латеральных сил. Кроме того, физико-механические свойства поверхностного слоя клеток существенно зависят от температуры окружающей среды, а характер их температурных зависимостей определяется типом и состоянием клетки. Вследствие этого диагностику клеток необходимо дополнить анализом температурных зависимостей изучаемых свойств. Наиболее информативным для диагностики является включение в набор АСМ-параметров, описывающих физико-механический образ клеточной поверхности, зависимости параметров сил трения скольжения между острием АСМ-зонда и поверхностью клетки от температуры ( $F_{TD} = \phi(T)$ ), а также зависимости фрактальной размерности карт латеральных сил поверхности клетки от коэффициента масштабирования оси  $Z(DF = \phi(t))$ .

На рисунке представлены реконструированные ACM-изображения фиксированных глутаровым альдегидом фибробластов кожи человека и раковых эпителиальных клеток линий A549, HEP-2c и MCF-7. Клетки различаются геометрическими параметрами (диаметрами, оценнеными в двух взаимоперпендикулярных направлениях: D1 и D2, высотой – h). Степень расплатываемости клеток (параметр D1/h и D2/h) и коэффициент ассиметрии формы клеток, адгезированных к стеклянным поверхностям (степень полярности: параметр D1/D2) уменьшается в ряду клеток: ФБ, HEP-2c, A549/MCF-7.

Изученные типы клеток различаются физико-механическими параметрами, такими как модуль упругости, силы адгезии и трения, а также зависимостями  $DF = \varphi(t)$  и  $F_{TD} = \varphi(T)$ . Фрактальная размерность карт латеральных сил для коэффициента масштабирования оси Z уменьшается в ряду: ФБ, А549/МСГ-7, НЕР-2с, а для коэффициента масштабирования t<0,1: ФБ, МСF-7, НЕР-2с/А549. В температурной области 20-30 °C силы трения скольжения между острием АСМ-зонда и поверхностью раковых эпителиальных клеток линий МСF-7 и НЕр-2с меньше сил трения, характерных для фибробластов (p = 0.05 и p = 0.008соответственно, *t*-критерий для зависимых выборок). При этом силы трения для клеток MCF-7 практически равны силам трения для HEp-2c клеток (p = 0,25, *t*-критерий для зависимых выборок). В температурной области 40–80 °C силы трения для MCF-7 клеток больше (p = 0,002, *t*-критерий для зависимых выборок), а для HEp-2c клеток меньше (p = 0,001, *t*-критерий для зависимых выборок) сил трения, характерных для фибробластов. Оцененный при комнатной температуре локальный модуль упругости уменьшается в ряду типов клеток: ФБ, MCF-7, A549/HEP-2c. В то же время сила адгезии при этих же условиях уменьшается в ряду: ФБ, А549, НЕР-2с/МСF-7.





Реконструированные топографические АСМ-изображения: *а* – фибробласта; *б* – раковых эпителиальных клеток линий А549; *в* – HEP-2c; *г* – MCF-7

Результаты анализа физико-механических и геометрических параметров отдельных клеток линии А549 позволили выявить неоднородность популяции клеток этой линии (существование двух подтипов – подтип 1 и подип 2). Как оказалось, эти два типа клеток одной популяции различаются и по другим свойствам, оцениваемых АСМ-методами. Так, клетки различаются по геометрическим свойствам (см. рисунок,  $\delta$ ).

Клетки подтипа 1 имеют большие размеры, степень поляризации и степень распластываемости в сравнении с этими параметрами для клеток подтипа 2. Два подтипа клеток A549 различаются также зависимостями  $DF = \varphi(t)$  и  $F_{\rm Tp} = \varphi(T)$ . Так, в температурной области 20–30 °C средние значения силы трения для микромасштабных участков поверхности обоих подтипов A549 клеток для каждой температурной точки меньше (p = 0,008 для 2 подтипа и p = 0,096 для 1 подтипа, *t*-критерий для зависимых выборок) сил трения, характерных для фибробластов. В температурной области 40–80 °C силы трения существенно различаются для двух подтипов A549 клеток: для 1 подтипа силы трения выше (p = 0,002, *t*-критерий для зависимых выборок), а для 2 подтипа – ниже сил трения (p = 0,001, *t*-критерий для зависимых выборок), характерных для фибробластов.

Заключение. Определен комплекс АСМ-параметров, входящих в физикомеханический образ клеточной поверхности клеток: локальные модули упругости (E), силы трения скольжения ( $F_{\rm rp}$  и  $\sigma_{\rm rp}$ ) и силы адгезии ( $F_{\rm a}$ ) между острием ACM-зонда и поверхностью клетки, DF карт сил трения скольжения и карт рельефа поверхности клетки, зависимости  $DF = \varphi(t)$ , контур, средний диаметр, высота и др. Выявлено различие физико-механических образов разных типов и подтипов раковых клеток, а также раковых и нераковых клеток. На примере раковых клеток А549 показано, что даже различные популяции (подтипы) одного и того же типа раковых клеток могут существенно отличаться по микромеханическим свойствам. Показано, что по микромеханическим свойствам раковые клетки MCF-7 схожи с раковыми клетками A549 1-го подтипа, а раковые клетки НЕр-2с – раковыми клетками 2-го подтипа. Получаемые с помощью АСМ параметры клеток могут использоваться для контроля однородности культуры клеток. Введенный в работе физико-механический образ клеточной поверхности и полученные экспериментальные результаты исследования этого образа для клеток раковых линий можно использовать не только для диагностики онкологической патологии, но и анализа эффективности влияния различных лекарственных средств и других факторов на культуры клеток, включая раковые клетки, *in vitro* при разработке новых терапевтических методов борьбы с онкологическими заболеваниями.

Авторы благодарят Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку.

#### Список использованных источников

1. Starodubtseva, M. N. Thermo-mechanical properties of the cell surface assessed by atomic force microscopy / M. N. Starodubtseva, N. I. Yegorenkov, I. A. Nikitina // Micron. – 2012. – Vol. 43, № 12. – P. 1232–1238.

2. Redox regulation of morphology, cell stiffness, and lectin-induced aggregation of human platelets / E. V. Shamova [et al.] // Biophys. J. – 2011. – Vol. 40, № 2. – P. 195–208.

3. Cell surface as a fractal: normal and cancerous cervical cells demonstrate different fractal behavior of surface adhesion maps at the nanoscale / M. E. Dokukin [et al.] // Phys. Rev. Lett. -2011. - Vol. 107, No 2. - P. 028101.

4. Cancer cell detection in tissue sections using AFM / M. Lekka [et al.]. // Arch. Biochem. Biophys. – 2012. – Vol. 518, № 2. – P. 151–156.

5. Characterizing deformability and surface friction of cancer cells / S. Byun [et al.]. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2013. – Vol. 110, № 19. – P. 7580–7585.

### АСМ-МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ ЗА ЛЕЧЕНИЕМ ИНДУЦИРОВАННОГО ОСТЕОАРТРОЗА У ЖИВОТНЫХ

М. И. Игнатовский<sup>1</sup>, Д. Б. Карев<sup>2</sup>, Б. Д. Карев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь <sup>2</sup> Гродненский государственный медицинский университет, Гродно, Беларусь <sup>3</sup> Городская клиническая больница скорой медицинской помощи г. Гродно, Гродно, Беларусь

Аннотация. На примере кроликов выполнено моделирование остеоартроза и апробация терапии обогащенной тромбоцитами плазмой. Выполнены исследования результатов терапии поверхности хрящей тазобедренного сустава методом атомно-силовой микроскопии (ACM). Показана эффективность применения методики лечения при помощи естественных биологических сред. Ключевые слова: остеоартроз; атомно-силовая микроскопия; обогащенная тромбоцитами плазма.

Введение. В последние годы сформировалась концепция «болезнь-модифицирующей терапии» суставов, предусматривающая применение хондропротекторов, препаратов, позволяющих контролировать симптомы остеоартроза (остеоартрита), приостанавливать его прогрессирование и осуществлять структурное модифицирование хряща [1–3]. Основные хондропротекторы – это биологические и синтетические аналоги естественных компонентов хряща. После инъекции они ненадолго задерживаются в полости сустава и не могут самостоятельно поддерживать реологические параметры суставной жидкости в течение длительного времени. Огромным недостатком препаратов этой группы является высокая цена, ограничивающая возможность их широкого и методичного применения. Параллельно с созданием синтетических препаратов проводятся исследования, позволяющие судить о целесообразности использования естественных биологических сред человеческого организма, в частности, плазмы, обогащенной тромбоцитами, в лечении остеоартроза [4–6].

Основополагающим в оценке эффективности препарата (метода) является экспериментальное исследование, проводимое на животных с исследованием морфологии и физико-механических свойств хряща, подтверждающих регенераторные возможности средства. Анализ литературных данных свидетельствует о широкой возможности атомно-силовой микроскопии (ACM) в объективной оценке субмикро- и наноструктур биологической ткани [7–10]. В связи с этим было целесообразно отработать методики атомно-силовой микроскопии хрящевой ткани применительно к оценке дегенеративно-дистрофических изменений поверхности гиалинового хряща [11].

Материалы и методы. Моделирование остеоартроза и исследование терапии обогащенной тромбоцитами плазмой (PRP) проведено с соблюдением



Рис. 1. Забор 9 мл крови из краевой вены уха кролика

требований гуманного обращения с экспериментальными животными и соответствует рекомендациям конвенции Совета Европы по охране позвоночных животных, используемых в экспериментальных и других научных целях. Для опыта были взяты десять кроликов обоего пола породы шиншилла массой 2400– 3500 г. С целью получения PRP, у каждого животного под анестезией, непосредственно перед началом эксперимента осуществляли забор 9 мл крови из краевой вены уха в шприц, содержащий

1 мл стерильного 2 %-ного раствора цитрата натрия, затем полученную смесь центрифугировали при факторе разделения 450 g 15 мин при температуре от +18 до +22 °C (рис. 1). После центрифугирования из слоя плазмы, богатого тромбоцитами, при помощи шприца и инъекционной иглы осуществляли забор до 0,6–0,7 мл PRP. Полученный PRP содержит факторы роста, концентрация которых в 4–6 раз превышает физиологическую, что объясняет ее влияние на процесс регенерации. У пяти животных, после экспериментального индуцирования остеоартроза при помощи введения иглой для спинномозговой пункции в коленный сустав, под надколенник 0,5 мл 10 % взвеси хирургического талька на физиологическом растворе, проводили интраартикулярную терапию PRP. Пяти животным после введения талька в полость сустава лечение не проводили, оценивали по макропрепарату естественный процесс регенерации.

Изображения поверхности препарата получали при помощи оптического микроскопа «Місго 200Т-01», оснащенного цифровой видеокамерой, в отраженном свете. Изучение морфологии и физико-механических свойств поверхности препарата выполняли с использованием ACM NT-206 в статическом режиме сканирования кремниевым кантилевером CSC 38. Для обработки и визуализации экспериментальных данных использовали программное обеспечение © Surface-Explorer (ОДО «Микротестмашины») и nanoImages (НИЦПР ИТМО НАН Беларуси).

**Результаты и их обсуждение.** Степень развития остеоартроза и регенерацию хряща на фоне вводимой PRP проводили на основании сравнения макропрепаратов кроликов двух групп (рис. 2).

Взятые мыщелков бедра кроликов препараты хрящевой ткани для исследования при помощи атомно-силового микроскопа готовили по методике, ранее примененной нами для исследований биологической ткани человека. На рис. 3 приведены АСМ-изображения поверхности хряща после моделирования остеоартроза и терапии. На АСМ-изображениях поверхности хрящевой ткани с искусственно вызванным остеоартрозом обнаруживаются повреждения, разрывы целостности, расположенные непосредственно на ровных участках поверхности. На участках хряща, подвергнутых лечению, также обнаруживаются участки деструкции, однако их размер значительно меньше.



Рис. 2. Изображение макропрепарата мыщелков бедра кроликов после: *а* – моделирования остеоартроза; *б* – проведенного лечения PRP



Рис. 3. АСМ-изображения хряща: *а* и *в* – после моделирования остеоартроза; *б* и *г* – после проведенного лечения PRP

Выявлены количественные закономерности изменения размера наношероховатости поверхности гиалинового хряща в результате моделирования остеоартроза и примененного лечения плазмой, обогащенной тромбоцитами (см. таблицу). Изменение параметров шероховатости поверхности гиалинового хряща кролика в ходе искусственно смоделированной болезни отличаются от способа, которым изменяется морфология поверхности хряща людей с естественным генезисом и большей длительностью течения остеоартроза. Если значение среднего арифметического отклонения высот профиля растет незначительно под воздействием искусственного остеоартроза, то заметно увеличиваются наибольшие высоты неровностей поверхности, видимо, за счет появившихся повреждений и разрывов целостности, расположенных непосредственно на ровных участках поверхности.

Исследованные образцы	<i>R</i> a, нм	<i>R</i> m, нм	Sm, нм	S, нм
Не деструктированные	63,6±2,5	485±27	2501±87	2005±104
Смоделированы стеоартрозом	78,2±7,3	1134±87	3059±53	2536±76
После проведенного лечения	72,1±4,4	546±46	1734±25	1054±28

Параметры наношероховатости участков поверхности гиалинового хряща при апертуре окна сканирования от 9×9 до 3×3 мкм<sup>2</sup>: MEAN ± STD

Выполнены измерения модуля упругости поверхности гиалинового хряща кролика при помощи ACM. На рис. 4 представлен график зависимости модуля упругости от глубины внедрения индентора в поверхность хряща кролика. Для здорового хряща диапазон значений модуля упругости на глубине 150 нм составляет от 1,95 до 0,64 МПа; для деструктированного – от 1,6 до 0,7 МПа и для подвергшегося терапии – от 1,7 до 0,7 МПа.



Рис. 4. Зависимость модуля упругости от глубины индентирования хряща: здорового (жирная линия); деструктированного (штриховая) и подвергнутого терапии (тонкая)

Заключение. На АСМ-изображениях поверхности хрящевой ткани с искусственно вызванным остеоартрозом обнаруживаются повреждения, разрывы целостности, расположенные непосредственно на ровных участках поверхности. На участках хряща, подвергнутых лечению, также обнаруживаются участки деструкции, однако их размер значительно меньше. В случае моделирования болезни среднее арифметическое отклонение высот профиля незначительно растет, но ощутимо увеличиваются наибольшие высоты неровностей поверхности, видимо, за счет появившихся повреждений и разрывов целостности, расположенных непосредственно на гладких участках поверхности. Изменения упругих свойств поверхности гиалинового хряща под воздействием моделированного остеоартроза приводит к падению значения модуля упругости в приповерхностных слоях на 18 % с 1,95 до 1,6 МПа.

Применение обогащенной тромбоцитами плазмы для лечения индуцированного остеоартроза показало, что на наноуровне наблюдается уменьшение числа повреждений гиалинового хряща и незначительное снижение среднего арифметического отклонения высот профиля, а также значительное снижение размеров наибольшей высоты неровностей. Значение модуля упругости поднимается на 5% до 1,7 МПа.

#### Список использованных источников

1. Алексеева, Л. И. Перспективы хондропротективной терапии остеоартроза / Л. И. Алексеева // Научно-практическая ревматология. – 2003. – № 4. – С. 83–86.

2. Glucosamine, chondroitin sulfate, and the two in combination for painful knee osteoarthritis / D. O. Clegg [et al.] // N. Engl. J. Med. – 2006. – № 354. – P. 795–808.

3. Grimaud, E. Recent advances in tgf-beta effects on chondrocyte metabolism. Potential therapeutic roles of tgf-beta in cartilage disorders / E. Grimaud, D. Heymann, F. Redini // Cytokine growth factor rev. -2002. -N 13. -P. 241–257.

4. Schmidt, M. B. A review of the effects of insulin-like growth factor and platelet derived growth factor on in vivo cartilage healing and repair / M. B. Schmidt, E. H. Chen, S. E. Lynch // Osteoarthr Cartil. -2006. - N = 14. - P. 403-412.

5. Regeneration of hyaline articular cartilage with irradiated transforming growth factor betalproducing fibroblasts / SU Song [et al.] // Tissue Eng. -2004.  $-N_{2}$  10. -P. 665–672.

6. Wojtowicz, A. Comparison of efficiency of platelet rich plasma, hematopoietic stem cells and bone marrow in augmentation of mandibular bone defects / A. Wojtowicz // NY State Dent J.  $-2007. - N_{\odot} 73. - P. 41-45.$ 

7. Кузнецова, Т. Г. Определение механических свойств клеточных поверхностей / Т. Г. Кузнецова, М. Н. Стародубцева, Н. И. Егоренков // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. VII Междунар. семинар. – Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2006. – С. 153–157.

8. Чижик, С. А. Структура и упругие свойства хряща на микро- и наноуровне / С. А. Чижик, А. В. Трушко, К. Вежхольский // Рос. журн. биомеханики. – 2008. – № 2 (40). – С. 13–22.

9. Дрозд, Е. С. Экспериментальная оценка локальных упругих характеристик биологических клеток методами контактной механики: автореф. ... дис. канд. физ.-мат.. наук: 01.02.08 – биомеханика / Е. С. Дрозд; БНТУ. – Минск, 2011. – 24 с.

10. Wilusz, R. E. Immunofluorescence-guided atomic force microscopy to measure the micromechanical properties of the pericellular matrix of porcine articular cartilage / R. E. Wilusz, L. E. DeFrate, F. Guilak // J. R. Soc. Interface. – 2012. – Vol. 9. – P. 2997–3007.

11. Оценка дегенеративно-дистрофических изменений поверхности гиалинового хряща на субмикронном и наноуровне / Д. Б. Карев [и др.] // Хирургия. Восточная Европа. – 2014. – № 4 (12). – С. 388–395.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАНЫ ЭРИТРОЦИТОВ И ТРОМБОЦИТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

### Г. Б. Мельникова<sup>1</sup>, Н. С. Кужель<sup>1</sup>, Т. Н. Толстая<sup>1</sup>, О. Н. Шишко<sup>2</sup>, Е. Э. Константинова<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

Аннотация. Методом атомно-силовой микроскопии проведен анализ изменений морфологических и локальных механических свойств мембран эритроцитов и тромбоцитов пациентов с острым коронарным синдромом и сахарным диабетом 2-го типа после инкубирования клеток крови в диапазоне температур 42–47 °C с интервалом 2 °C длительностью 40 и 60 мин.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия; эритроциты; тромбоциты; модуль упругости; сила адгезии; инкубирование при высоких температурах.

Введение. В литературе известно большое количество работ, в которых представлены результаты исследований влияния температурного фактора (t > 50 °C) на структуру и форму мембран эритроцитов практически здоровых людей. Показано, что в результате инкубирования при высоких температурах нарушается деформируемость [1], способность к обратимой агрегации и осмотическая резистентность эритроцитов. Это обусловлено денатурацией мембранных белков [2], а также гемолизом [3]. Исследователями [4] проанализирована термочувствиетльность эритроцитов различного «возраста». Менее всего устойчивы к воздействию температурного фактора клетки «среднего возраста» (время жизни в системе гемоциркуляции 2 месяца). Нарушение свойств мембран клеток обусловлено различными патологическими состояниями, однако установить изменения мембранных характеристик обычными широко используемыми методами не всегда представляется возможным. Таким образом, анализ свойств мембран клеток крови (эритроцитов и тромбоцитов) при воздействии различных температур и длительности инкубирования, а также установление характерных для таких воздействий изменений представляется интересным. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) – один из перспективных методов исследования механических свойств мембран биологических клеток на наноуровне. Использование данного метода позволяет на ранних стадиях нарушений функционального состояния клеток, в частности, эритроцитов и тромбоцитов оценить изменения структуры и упругих характеристик их мембран. Цель работы – с использованием метода АСМ изучить изменения механических свойств мембран эритроцитов и тромбоцитов после инкубирования клеток при температурах от 42 до 47 °C в течение 40 и 60 мин.

**Материалы и методы.** В работе использованы клетки крови пациентов с острым коронарным синдромом (ОКС) и сахарным диабетом 2-го типа (СД2). Средний возраст пациентов с ОКС составил 61,9 ± 4,9, СД2 – 55,6 ± 5,2 года.

Эритроциты для исследований выделяли из стабилизированной К<sub>3</sub>ЭДТА венозной крови пациентов, фиксировали 0,5%-ным раствором глутарового альдегида и наносили на подложки из слюды. Для выделения тромбоцитов венозную кровь стабилизировали 3,8%-ным раствором цитрата натрия. Методика выделения и фиксации тромбоцитов описана в работе [5].

После приготовления контрольных образцов кровь инкубировали при температуре 42–47 °C с интервалом 2 °C в течение 40 и 60 мин. После окончания каждого из периодов инкубирования выделяли эритроциты и тромбоциты, фиксировали 0,5 %-ным раствором глутарового альдегида и высушивали в течение 2 ч на подложках из слюды в условиях комнатной температуры.

Изменение упругих характеристик клеточных мембран оценивали путем измерения модуля упругости по модели Герца на атомно-силовом микроскопе NT-206 с использованием стандартных кремниевых зондов NSC 11, жесткость – 3 Н/м («MikroMash»). Силу адгезии рассчитывали на основании измеренных значений отрыва острия зонда от поверхности образца по модели Джонсона-Кенделла-Робертса.

Результаты и их обсуждение. Изучение зависимости необратимых изменений спектров флуоресценции клеточных мембран от температуры позволило авторам [6] установить два структурных перехода: первый – при температурах от 42 до 50 °C ( $t_{1/2} = 46 \pm 1$  °C), второй – выше 52 °C. Аналогичные изменения получены нами по результатам АСМ-исследований. В результате изучения морфологии мембран эритроцитов и тромбоцитов при температуре ниже 45 °C изменений морфологических и механических свойств мембран тромбоцитов и эритроцитов не установлено.

При увеличении температуры инкубирования до 47 °C и длительности 40 мин в структуре мембран эритроцитов происходят изменения. Для эритроцитов характерно изменение формы. В исходных образцах клеток как правило встречаются дискоциты, после инкубирования при 47 °C в течение 60 мин происходит изменение формы клеток, пояляются эхиноциты (рис. 1).

Такие клетки имеют форму шара с многочисленными выростами и визуализируются во всех исследуемых образцах после инкубирования крови при 47 °C в течение 60 мин.

Авторами работы [6] показано, что причиной образования эхиноцитов, помимо снижения воспроизводства молекул АТФ в клетке при старении эритроцита, является усиленное образование вещества лизолецитина в плазме крови человека, и повышенное содержание в ней жирных кислот. Указанные факторы изменяют соотношение поверхности внутреннего и внешнего слоев мембраны эритроцита за счет увеличения поверхности ее внешнего слоя, что и ведет к появлению выростов и трансформации клетки в эхиноцит.



Рис. 1. АСМ-структура эритроцитов: *а* – до инкубирования; *б* – после инкубирования при 47 °С в течение 60 мин

Для тромбоцитов в результате инкубирования при 47 °С в течение 60 мин характерны изменения структуры мембран (рис. 2). Так, если до инкубирования для тромбоцитов характерна пористая поверхность, то после инкубирования поры закрываются и для поверхности характерна складчатая структура. При этом форма клетки и ее размеры остаются без изменений.

Наряду с отсутствием морфологических изменений не установлено различий механических свойств мембран клеток крови после их инкубирования при температуре 47 °C в течение 40 мин в группах пациентов с ОКС и СД2. После 60 мин воздействия температуры на клетки крови пациентов с СД2



Рис. 2. АСМ-структура (режим латеральных сил) мембраны тромбоцита: a – до инкубирования;  $\delta$  – после инкубирования при 47 °С в течение 60 мин

установлено уменьшение значений модуля упругости на 25% по сравнению с исходными. Для клеток крови пациентов с ОКС и тромбоцитов пациентов с СД2 значения данного показателя не изменяются. Изменения механических характеристик мембран клеток крови обусловлены патологическими особенностями состава мембран эритроцитов. В результате термического воздействия происходят необратимые изменения, связанные с химическими превращениями белков и липидов мембраны.

Заключение. По итогам проведенного исследования выявлено, что на изменения свойств мембран клеток крови влияет не только температура, но и длительность инкубирования. Установлены изменения формы эритроцитов после воздействия температуры 47 °C в течение 60 мин: имеет место трансформация дискоцитов в эхиноциты как в случае ОКС, так и при СД2. Для мембран эритроцитов больных СД2 характерно снижение модуля упругости на 25% в ответ на тепловое воздействие, в остальных случаях изменений не установлено. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о более высокой термостабильности мембран тромбоцитов по сравнению с мембранами эритроцитов, независимо от характера патологии. Полученные результаты указывают на необходимость исследования в дальнейшем влияния температур выше 47 °C на морфологические и механические свойства клеток крови и определение влияния процессов деструкции белков и гемолиза на свойства мембран эритроцитов и тромбоцитов. Таким образом, АСМ может быть рекомендован как дополнительный способ оценки структурных и локальных механических свойств мембран клеток в процессе изучения влияния на их функциональный статус различных температурных режимов, а также для доклинических исследований свойств препаратов, повышающих терморезистентность клеточных мембран в условиях различных патологических процессов.

Работа выполнена в рамках задания 2.2 подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии» ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии».

#### Список использованных источников

1. Measurement of the temperature-dependent threshold shear-stress of red blood cell aggregation / H. J. Lim [et al.] // Rev Sci Instrum. -2009. - 80 (9). - P. 96-101.

2. Rakow, A. L. Effect of heat treatment on the elasticity of human erythrocyte membrane / A. L. Rakow, R. M. Hochmuth // Biophys J. -1975. -15 (11). -P. 1095–1100.

3. The effect of hyperthermia on human erythrocyte / L. J. Zuo [et al.] // J. of East China Normal University (Natural Science). – 1988. – 03.

4. Baar, S. Osmotic resistance of heat-damaged erythrocytes / S. Baar // J. Clin. Path. -1967. -20. - P. 239-243.

5. Influence of polyacrylic acid nanoparticles on the elastic properties of RBCs membranes in patients with diabetes mellitus type 2 / G. B. Melnikova [et al.] // Series on Biomechanics. -2015. - Vol. 29, Nº 4. - P. 12–29.

6. Черницкий, Е. А. Структура и функции эритроцитарных мембран / Е. А. Черницкий, А. В. Воробей. – Минск : Наука и техника, 1981. – 216 с.

### ИЗМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК

#### И. Е. Стародубцев, М. Н. Стародубцева

#### Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

Аннотация. В работе исследуется изменение фрактальной размерности ACMизображений различных поверхностей, при масштабировании данных в широких диапазонах значений.

Ключевые слова: фрактальная размерность; АСМ-изображения; масштабирование.

**Введение.** Атомно-силовая микроскопия (ACM) является современным методом исследования различных поверхностей, включая поверхности биологических клеток. ACM позволяет получать как изображения трехмерного рельефа поверхности (режим сканирования topography), так и трехмерную карту распределения физико-механических свойств (режим сканирования torsion).

АСМ-изображения поверхностей представляют собой массив точек в трехмерном пространстве (x, y, z), описывающий либо рельеф поверхности (x, y, z – координаты точки поверхности), либо карту локальных физико-механических свойств (x, y – координаты точки, а z – значение физико-механического параметра в этой точке, например, силы).

Размерность объекта является важным параметром, характеризующим его свойства. Реальные поверхности, включая поверхности биологических клеток, описываются фрактальной размерностью. Существуют различные методы расчета фрактальной размерности поверхности, имеющие свои особенности, ограничивающие их область применения.

Цель работы – исследование зависимости изменения фрактальной размерности ACM-изображений (рельефа и карт латеральных сил) различных поверхностей (биологических и модельных), при масштабировании данных изображения по оси *z* в широких диапазонах значений.

Для расчета фрактальной размерности поверхности в работе применялся метод подсчета кубов (box-counting) [1]. Он основывается на формуле:

$$D_F = \lim_{\epsilon \to 0} [\ln N(\epsilon) / \ln(1/\epsilon)], \qquad (1)$$

где  $D_F$  – фрактальная размерность поверхности,  $N(\varepsilon)$  – минимальное число кубов со стороной  $\varepsilon$ , покрывающих в совокупности искомую поверхность. Преимуществами этого метода является простота реализации и более высокая точность результатов в сравнении с другими методами для различных видов поверхностей.

Изображения поверхностей биологических клеток (эритроцитов) были получены с помощью ACM NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) в режимах сканирования torsion и topography. ACM-изображения обрабатывали с использованием прилагаемой к прибору программы Surface-Explorer и разработанного нами программного обеспечения.

Результаты и их обсуждение. Была исследована зависимость изменения фрактальной размерности поверхности от масштабирования данных по оси z. Саймон Виллертон в своей работе [2] рассмотрел проблему изменения размерности объекта при масштабировании для двумерного случая. В данной работе мы анализировали изменения  $D_F$  поверхности при масштабировании трехмерных данных. Это было выполнено следующим образом: данные по осям x и y оставались неизменными, а данные по оси z в цикле умножались на множитель t (коэффициент масштабирования по оси z), изменяемый в широком диапазоне.  $D_F$  всей поверхности рассчитывали для каждого значении множителя t:

$$D_F = \varphi(t). \tag{2}$$

На рис. 1 представлена зависимость  $D_F = \varphi(t)$  изображения рельефа поверхности и карты латеральных сил участка эритроцита.  $D_F$  при малых значениях t стремится к 2 (размерность плоскости), а при больших – к 1 (размерность линии). В промежуточной области значений t зависимость (2) имеет несколько максимумов. Кроме того, зависимость (2) отличается для изображения рельефа и для карты латеральных сил как расположением графика, так и его формой.



Рис. 1. Зависимости  $D_F = \phi(t)$  для рельефа (топографии) и карты латеральных сил участка поверхности эритроцита и их АСМ-изображения. Размеры области сканирования – 2 × 2 мкм, разрешение – 512 × 512 пикселей

Для анализа этих зависимостей были сгенерированы модельные поверхности вида:

$$f(x,y) = H\sin(\omega\sqrt{x^2 + y^2}), \qquad (3)$$

где *H* – амплитуда и  $\omega$  – частота.

Изучено влияние на форму зависимости (2) частоты и амплитуды неровностей поверхности в виде концентрических волн с центром в точке (0, 0, 0) (рис. 2). Установлено, что с увеличением амплитуды H значения  $D_F$  уменьшались (рис. 2, a и  $\delta$ ).

С увеличением частоты  $\omega$  на зависимости  $D_F = \varphi(t)$  второй пик превалирует над первым пиком в области малых частот, но в области больших частот –



Рис. 2. Влияние изменения параметров модельных поверхностей на зависимость  $D_F = \varphi(t)$ :  $a, \delta$  – зависимость  $D_F = \varphi(t)$  для разных амплитуд (H) (a) и зависимость значения  $D_F$  для 1 и 2 пиков этой зависимости от амплитуды,  $\omega = 0.05$ , число точек – 256; e, c – изображения поверхности при малых (e) и больших (c) частотах; d, e – зависимость  $D_F = \varphi(t)$  для разных частот ( $\omega$ ) (a) и зависимость значения  $D_F$  для 1 и 2 пиков этой зависимости от частоты, H = 1366, число точек – 256

первый пик превалирует над вторым пиком (рис. 2, *д* и *е*). Изображения поверхности в области малых и больших частот представлены на рис. 2, *в* и *г* соответственно.

Заключение. В первом приближении зависимость  $D_F = \varphi(t)$  можно интерпретировать следующим образом: с увеличением высоты неровностей на поверхности кривая  $D_F = \varphi(t)$  сдвигается в область меньших значений t. Если на графике  $D_F = \varphi(t)$  первый пик выше второго пика, то исследуемая поверхность имеет частые мелкомасштабные неоднородности, а если второй пик выше первого пика, то поверхность относительно гладкая с редкими масштабными неоднородностями.

Таким образом, зависимость  $D_F = \varphi(t)$  является характеристикой поверхности, описывающей ее более полно, чем единственное значение  $D_F$ .

#### Список использованных источников

1. Braverman, B. Scale-specific multifractal medical image analysis / B. Braverman, M. Tambasco // Computational and Mathematical Methods in Medicine. – 2013. – Vol. 2013. – P. 262931.

2. Willerton, S. Spread: a measure of the size of metric spaces / S. Willerton // Intern. J. Comput. Geom. Appl. – 2015. – Vol. 25, № 3. – P. 207–225.

### ATOMIC FORCE MICROSCOPY INVESTIGATION OF IRRADIATED SKIN FIBROBLASTS OF PATIENT WITH FANCONI ANEMIA

## L. V. Kukharenko<sup>1</sup>, Th. Schimmel<sup>2</sup>, H. Fuchs<sup>3</sup>, M. Barczewski<sup>2</sup>, T. V. Shman<sup>4</sup>, A. V. Tarasova<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Belorussian State Medical University, Minsk, Belarus
 <sup>2</sup> Institute of Applied Physics, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany
 <sup>3</sup> University of Munster, Munster, Germany
 <sup>4</sup> Belarussian Center for Pediatric Oncology and Hematology, Minsk, Belarus

**Abstract.** In the present study atomic force microscopy measurements of cellular topography, adhesion and stiffness combined with fluorescence microscopy were used for the mechanical properties investigation of the skin fibroblasts from patient with Fanconi anemia before and after exposure to  $\gamma$ -radiation. The pulsed force imaging mode for atomic force microscope was used to study relative difference in local stiffness and adhesion of Fanconi anemia fibroblasts surface before and after exposure to  $\gamma$ -radiation.

Key words: atomic force microscopy; cellular adhesion; fibroblasts.

**Introduction**. Fanconi's anemia (FA) is an autosomal recessive disease characterized by chromosomal instability, bone marrow failure and a predisposition to cancer caused by mutations in at least seven different genes. Relatively little is known about the radiosensitivity of skin fibroblasts from patients with FA. It is known that FA fibroblasts are defective in the repair of DNA cross-links. Nevertheless it remains controversial whether FA cells are sensitive to ionizing radiation, because some studies have claimed enhanced sensitivity of FA cells and others normal sensitivity to ionizing radiation.

Atomic force microscopy (AFM) has become a very attractive tool in skin fibroblasts investigations [1, 2]. In this work AFM was used as an instrument for studying FA fibroblasts, including molecular level visualization of cytoplasmic submembranous structure, structural and morphological surface changes occurring after exposure of fibroblasts to  $\gamma$ -radiation. Moreover force modulation mode of AFM was used to detect variations in the mechanical properties of FA fibroblasts surface after exposure of cells to  $\gamma$ -radiation.

Here the reorganization of the FA fibroblasts cytoskeleton structure and the change in the mechanical properties (stiffness, hardness, elasticity) of cells after exposure to  $\gamma$ -radiation were studied by AFM and fluorescence microscopy.

**Experimental.** Primary skin fibroblasts were obtained from Fanconi anemia patients by minimal invasive 3-mm punch biopsy. Small pieces of skin were incubated in the appropriate medium (Dulbecco's Modified Earle's minimal essential medium (DMEM) supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS) and 1% antibiotic-antimycotic in 6-well plates under the cover slides at 37 °C. Fibroblast's growth was

observed after 10–14 days of cultivation. Monolayer of fibroblasts was detached using 0.25% trypsin-EDTA.

To expose FA cells to ionizing radiation 50,000 fibroblast were transferred into the culture dishes with glass slides at the bottom and incubated 24 hours at 37 °C. Then several plates containing attached FA fibroblasts were exposed to  $\gamma$  radiation at 5 Gy, then incubated 30 minutes or 24 hours at 37 °C and fixed with 2% glutaraldehyde for 30 min. Thereafter FA fibroblasts were washed five times in phosphatebuffered saline (PBS), dehydrated in a graded series of ethanol and air dried.

A MultiMode Nanoscope (R) IIIa AFM (Digital Instruments/Veeco) was used in all experiments. The AFM imaging was performed under ambient air conditions using tapping-mode. Silicon nitride cantilevers (NSC12/50) with a nominal force constant of 0.65 N/m (NT-MDT, Zelenograd, Russia) were used. The AFM capabilities were extended by using force modulation mode (FMM), which enables to obtain information about relative difference in fibroblasts surface elasticity with nanometer-scale resolution. In this mode, dynamic changes of both elastic and viscous properties of the FA fibroblasts cytoplasmic membrane were imaged simultaneously by detecting the membrane deformation caused by external vibration of the cantilever. The images of adhesion and stiffness were acquired by using silicon nitride cantilevers (NSC12/50) with a nominal force constant of 0.65 N/m (NT-MDT, Zelenograd, Russia). The measurements were performed in air at room temperature. The AFM images were processed with the Nanoscope software (Digital Instruments/Veeco).

To stain actin and tubulin fibroblasts were grown into the chambers on slides. After exposure cells to irradiation slides were washed and fixed in 4% paraformaldehyde solution for 30 minutes at +4 °C. Then samples were washed twice and permeabilized in 0.1% Triton X-100 for 15 minutes. Then samples were incubated with Alexa Fluor 488 anti- $\alpha$ -tubulin antibody (1:1000) and Alexa Fluor 633-Phalloidin (1:500) (Molecular Probes) for 1 hour at 37 °C, washed twice in PBS. Slides were additionally stained with propidium iodide to detect nucleus. Fluorescence was analyzed by confocal laser scanning microscope Leica TCS SPE.

Two strains of skin fibroblasts isolated from an FA patient were evaluated in vitro for their radiosensitivity using AFM and foci immunofluorescence staining. While one set of cells left untreated (control cells), the other one was exposed to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy.

**Results and Discussion.** Images of FA skin fibroblasts obtained with AFM exhibited the characteristic spindle shaped cells with irregularly shaped flat lamellipods (fig.1). The AFM investigations revealed a considerable range of spreading and the lengthened shape of cells. Cellular length varied from 70 to 120  $\mu$ m. For FA patient cells nuclear region height is about 600–950 nm with lamellipodia thickness from 80 to 380 nm. The nuclear height of the fibroblasts was around three times higher than that the lamellipodia height.

Fig. 2 shows the magnified AFM image of the nucleus of FA fibroblast. The area around nucleus looks like a smooth fiber mesh. The AFM images demonstrate that actin stress fibers formed one or few densely packed parallel arrays traversing the nucleus area.



Fig. 1. AFM images of skin fibroblasts isolated



Fig. 2. AFM images of FA fibroblast nucleus

The lateral size of densely packed parallel arrays of actin stress fibers varies from 30 to 200 nm. The high-magnification AFM image shows the granular structure of elongated bundles of actin filament with minimum measured granule size of 30 nm.

Fig. 3 presents the AFM images of nucleus zoomed area of FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy. A rearrangement of the actin cytoskeleton was observed for FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to  $\gamma$ -radiation.

Many thick parallel actin stress fibers with the lateral size from 90 to 320 nm extending throughout the nucleus were visualized for FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to  $\gamma$ -radiation. AFM images revealed the actin filaments breaks, fragmented and disorganized actin stress fibers in irradiated FA fibroblasts.

Fig. 4 presents the AFM images of zoomed area of the nucleus of FA fibroblast in 24 hours after exposure to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy. FA fibroblasts revealed densely packed parallel long.

The changes in fibroblast cytoskeletal organization after exposure to  $\gamma$ -radiation lead to the cellular mechanical properties. The pulsed force imaging mode was used to


Fig. 3. AFM images of FA fibroblast nucleus in 30 minutes after exposure to γ-radiation at 5 Gy



Fig. 4. AFM images of FA fibroblast nucleus in 24 hours after exposure to γ-radiation at 5 Gy

detect variations in local stiffness and adhesion of Fanconi anemia fibroblasts surface before and after exposure to  $\gamma$ -radiation. The topographic, adhesion and stiffness images of FA fibroblasts before and after exposure to  $\gamma$ -radiation are presented in Fig. 5–7. Darker parts in the adhesion and stiffness images correspond to low adhesion and stiffness value on fibroblast membrane.

AFM images (fig. 5) of the FA fibroblasts before exposure to  $\gamma$ -radiation show that their nuclei are more adhesive and less rigid than the surrounding nucleus region and the peripheral (lamellipodial) regions. The stiffest part of the fibroblasts corresponds to the lamellipodial region of cell.

The topographic, adhesion and stiffness images of the FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy are given in Fig. 6.

As illustrated in fig. 6, the FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to  $\gamma$ -radiation have less adhesive nucleus area and the lamellipodial regions most likely due to reorganization of the actin cytoskeleton.



Fig. 5. AFM images of FA fibroblasts: a – height, b – adhesion, c – stiffness



Fig. 6. AFM images of FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy: a – height, b – adhesion, c – stiffness

The topographic, adhesion and stiffness images of the FA fibroblasts in 24 hours after exposure to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy are given in fig. 7. The reorganization of the actin cytoskeleton occurs in FA fibroblasts in 24 hours after irradiation, resulting in reduction of the cell membrane stiffness and adhesion increase in nuclear and lamellipodial regions of the cell. As seen from the AFM images (fig. 7) the FA fibroblasts appear less stiff even in thinner lamellipodial regions.



Fig. 7. AFM images of FA fibroblasts in 24 hours after exposure to  $\gamma$ -radiation at 5 Gy: *a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness

According to the fluorescent images of FA fibroblasts in 24 hours after irradiation microtubules originated from the center and formed a radiating network near the nucleus. Moreover actin stress fibers traversing the nucleus area were less evident and the stress fibers were not as well stretched as in FA fibroblasts before irradiation. The actin stress fibers appeared more concentrated at the periphery of irradiated FA fibroblasts. Most likely, disruption of the actin filaments and changing of the spatial organization of the actin cytoskeleton in 24 hours after exposure to  $\gamma$ -radiation lead to the softening of FA fibroblasts membrane.

### References

1. Time-lapse viscoelastic imaging of living fibroblasts using force modulation mode in AFM / H. Haga [et al.] // J. of Electron Microscopy. -2000. - Vol. 49. - P. 473–481.

2. The number distribution of complex shear modulus of single cells measured by atomic force microscopy / Sh. Hiratsuka [et al.] // J. Ultramicroscopy. – 2009. – Vol. 109. – P. 937–941.

# АСМ-ДИАГНОСТИКА РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ ВНЕКЛЕТОЧНОГО МАТРИКСА ПРИ ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ

В. А. Тимофеева<sup>1</sup>, Г. В. Белкова<sup>1</sup>, С. Л. Котова<sup>1</sup>, К. В. Бабак<sup>2</sup>, М. В. Кочуева<sup>3</sup>, А. В. Масленникова<sup>4</sup>, А. Б. Соловьева<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия
 <sup>2</sup> Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
 <sup>3</sup> ГБУЗ Нижегородский областной клинический онкологический диспансер, Нижний Новгород, Россия
 <sup>4</sup> Нижегородская государственная медицинская академия, Нижний Новгород, Россия

Аннотация. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были установлены особенности текстуры внеклеточного матрикса внутренних органов на микрои нанометровых масштабах после воздействия ионизирующего излучения, с целью раннего выявления радиационных повреждений коллагенсодержащих структур этих органов. Для этого были проведены эксперименты по облучению внутренних органов (мочевого пузыря и прямой кишки) экспериментальных животных в дозе 2 Гр *in vivo*, проведено гистологическое и ACM-исследование внеклеточного матрикса в сроки 1 сут, 1 неделя и 1 месяц после завершения облучения. Гистологическое исследование не выявило существенных изменений морфологии препаратов мочевого пузыря и прямой кишки независимо от срока после радиационного воздействия. АСМ-исследование выявило изменения в морфологии внеклеточного матрикса уже через неделю после облучения (по типу воспаления), а через месяц после облучения показало явные признаки фиброза. Таким образом, было показано, что АСМ является чувствительным методом раннего выявления радиационного повреждения коллагенсодержащих органов.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия; нано- и микротопография; межклеточный матрикс; коллаген; радиационное повреждение.

Введение. Реакция нормальных тканей на воздействие ионизирующего излучения представляет собой совокупность нескольких процессов, которые взаимодействуют между собой и отвечают за патофизиологические нарушения, наблюдающиеся после облучения. Во-первых, это гибель клетокмишеней вследствие репродуктивной гибели или апоптоза. Во-вторых, это функциональные эффекты облучения, возникающие в результате воздействия активных форм кислорода на белки, липиды, углеводы и другие сложные молекулы. В третьих, это процесс, обусловленный ответной реакцией тканей на воздействие излучения [1]. Воспалительные, эндотелиальные и эпителиальные клетки продуцируют широкий спектр цитокинов; самым важным из них является TGFb1 [2]. TGFb1 и другие цитокины включают сигнальные пути

активации предшественников миофибробластов, которые продуцируют в большом количестве коллаген, в основном I и III типа [3]. Характерной чертой раннего лучевого проктита является атрофия слизистой оболочки прямой кишки, т. е. «чистая потеря» net loss межклеточного матрикса [4]. Формирование патологического постлучевого фиброза связано с сосудистыми повреждениями, увеличением синтеза коллагена (преимущественно I и III типа), его измененным ремоделированием и последовательной активацией ключевых фиброгенных факторов роста и цитокинов [5]. До конца невыясненными остаются вопросы, касающиеся роли изменений структуры межклеточного матрикса на уровне пептидных цепей, фибрилл и волокон в развитии радиационного повреждения и в процессах последующего ремоделирования тканей.

Цель данного исследования – проведение АСМ-диагностики радиационного повреждения внеклеточного матрикса органов малого таза (мочевого пузыря, МП, и прямой кишки, ПК) с целью выявления механизмов радиационного повреждения на микро- и наноуровне. Применение атомно-силовой микроскопии (АСМ) для выполнения данной задачи обусловлено возможностью данного метода визуализировать биомолекулярные структуры на микро- и наноуровнях, а также исследовать их механические характеристики. В последние годы АСМ все чаще применяется в биологических исследованиях [6]. Это связано с такими преимуществами техники АСМ, как возможность визуализации биологических объектов in situ, неповреждающие технологии приготовления образцов, возможность совмещения с оптическими методами анализа. Сложная иерархическая структура коллагена и ее связь с функциональными свойствами коллагенсодержащей ткани достаточно давно является объектом АСМ-исследований в биологии. Нативные коллагеновые структуры в межклеточном матриксе были исследованы методом АСМ для целого ряда тканей – кожи, межпозвоночных дисков [6], хряща [7], костей [8] и других типов соединительной ткани.

Результаты и их обсуждение. Были проведены эксперименты по облучению внутренних органов экспериментальных животных (белые беспородные крысы, 18 животных) в дозе 2 Гр *in vivo*. Мочевой пузырь (МП) и прямую кишку (ПК) препарировали, образцы для гистологического исследования и АСМ фиксировали в течение 24 ч в 10%-ном растворе нейтрального формалина. Затем проводили заливку образцов в парафин с последующим изготовлением срезов толщиной 0,3 и 10 мкм. Срезы толщиной 0,3 мкм окрашивали пикрофуксином по Ван-Гизону. Образцы толщиной 10 мкм, полученные с тех же блоков, депарафинировали и исследовали методом АСМ без дополнительного окрашивания. Гистологическое и АСМ-исследования коллагена проводили в сроки 1 сут, 1 неделя и 1 месяц после завершения облучения.

Как показало гистологическое исследование, в интактных МП и ПК крыс основными локализациями коллаген- и эластинсодержащих элементов являются базальная мембрана, собственная пластинка слизистой оболочки, подслизистая основа, стенки кровеносных сосудов и стромальный каркас мышечной оболочки. Было показано, что через неделю после облучения в дозе 2 Гр при световой микроскопии препаратов МП, окрашенных по Ван Гизону, фиксировались незначительные изменения в виде нечеткости контуров базальной мембраны уротелия. При изучении препаратов МП спустя месяц после облучения в дозе 2 Гр признаки альтерации коллаген/эластинсодержащих элементов отсутствовали. После облучения в дозе 2 Гр при гистологическом исследовании препаратов ПК не было выявлено изменений независимо от срока после воздействия.

На обзорных АСМ-изображениях интактного МП (рис. 1) визуализируются коллагеновые волокна и их пучки, местами обнаженные, местами покрытые аморфным (бесструктурным) материалом. Внутри коллагеновых волокон четко просматриваются короткие коллагеновые фибриллы с плотной параллельной укладкой. Коллагеновые фибриллы интактного МП характеризуются однородной толщиной и хорошо различимым D-периодом. Через 1 сут после облучения не наблюдали существенных отличий в укладке коллагеновых вололокон по сравнению с нормальной тканью как на уровне коллагеновых воло-



Рис. 1. АСМ-диагностика внеклеточного матрикса мочевого пузыря при лучевом повреждении. 1А, Б – интактная ткань, 14×14 мкм, 1Т,Ф – интактная ткань, 6×6 мкм, Т(опография) и Ф(аза); 2А, Б – 1 неделя после облучения, 14×14 мкм, 1Т,Ф – 1 неделя после облучения, 6×6 мкм, Т(опография) и Ф(аза); 3А, Б – 1 месяц после облучения, 14×14 мкм, 3Т,Ф – 1 месяц после облучения, 6×6 мкм, Т(опография) и Ф(аза)

кон, так и на уровне коллагеновых фибрилл. Показано, что уже через неделю после облучения наблюдаются изменения в морфологии внеклеточного матрикса МП: для такой ткани более характерным являлось чередование «размытых» изображений коллагеновых фибрилл, очевидно, покрытых толстым слоем неволокнистого материала, с участками обнаженных коллагеновых фибрилл, переплетенных в виде плотной трехмерной сетки. Можно полагать, что увеличение доли неволокнистых компонентов внеклеточного матрикса вместе с изменением укладки коллагеновых фибрилл в сторону разупорядочивания свидетельствует о протекающем воспалительном процессе. Через месяц после облучения наблюдали существенные изменения в морфологии внеклеточного матрикса соединительной ткани МП на всех уровнях его организации. Коллагеновые волокна образуют плотные ориентированные структуры значительной толщины, внутри ориентированных волокон коллагеновые фибриллы формируют несколько вариантов укладки: плотная параллельная укладка, сетчатая укладка, подобная той, которая наблюдается в образцах, полученных через неделю после облучения, и плотная укладка фибрилл, покрытых сферическими частицами другого белка.

На обзорных АСМ-изображениях образцов ПК (рис. 2) визуализируется трехмерная сетка коллагеновых волокон, на АСМ-изображениях высокого разрешения видна плотная, также сетчатая укладка тонких коллагеновых фибрилл, частично покрытых сферическими частицами аморфного белка. Помимо коллагеновой сетки, визуализируются толстые волокна (толщиной порядка мкм) без внутренней тонкой структуры – очевидно, эластические волокна. Через сутки после облучения никаких существенных изменений в морфологии внеклеточного матрикса не было зафиксировано ни на микро-, ни на наноуровне. В образцах, полученных через неделю после облучения, в основном сохраняется трехмерная структура, характерная для интактной ткани, однако появляются участки с толстыми плотно уложенными волокнами коллагена. Через месяц после облучения, по данным АСМ, морфология коллагеновых структур ПК существенно меняется. Аналогично изменениям, происходящим во внеклеточном матриксе МП, коллагеновые волокна в таких образцах образуют плотные ориентированные структуры значительной толщины, в отличие от исходных сетчатых структур. Внутри таких структур визуализируется очень плотная мелкоячеистая сетка тонких фибрилл, частично обнаженных, частично покрытых плотным сплошным слоем аморфного белкового материала.

Можно полагать, что через месяц после облучения в ткани МП и ПК развиваются процессы фиброза, выражающиеся в формировании плотных ориентированных коллагеновых волокон, сложенных из также плотно уложенных фибрилл, что приводит к потере эластичности ткани мочевого пузыря. Характерный D-период коллагена (65 нм) не менялся при переходе от интактных образцов к облученным образцам, независимо от времени, прошедшего после облучения.



Рис. 2. АСМ-диагностика внеклеточного матрикса прямой кишки при лучевом повреждении. 1А, Б – интактная ткань, 14×14 мкм, 1Т,Ф – интактная ткань, 6×6 мкм, Т(опография) и Ф(аза); 2А, Б – 1 неделя после облучения, 14×14 мкм, 1Т,Ф – 1 неделя после облучения, 6×6 мкм, Т(опография) и Ф(аза); 3А, Б – 1 месяц после облучения, 14×14 мкм, 3Т,Ф – 1 месяц после облучения, 6×6 мкм, Т(опография) и Ф(аза)

Помимо визуального анализа АСМ-изображений, была проведена их фликкершумовая параметризация, для количественной оценки изменений в морфологии внеклеточного матрикса. Для образцов МП и ПК наблюдали существенный скачок ФШС-параметров (фактора ступенчатости и фактора острийности нанорельефа, а также шероховатости поверхности) через неделю после облучения, что свидетельствует о разупорядочивании трехмерных коллагеновых структур. В образцах, полученных через месяц после облучения, ФШСпараметры уменьшались, хотя и не достигали исходных величин. Таким образом, по данным ФШС можно полагать, что после лучевой травмы в органе развивается воспаление (разрыхление структуры), а затем начинается формирование рубца (фиброз), при котором коллаген образует ориентированные структуры, придающие ткани жесткость, что подтверждает данные визуального анализа изменений морфологии внеклеточного матрикса МП и ПК при облучении.

Заключение. Таким образом, ранние стадии нарушения структуры внеклеточного матрикса в результате радиационного повреждения органов при лучевой терапии, не фиксируемые методами традиционного гистологического анализа, могут быть диагностированы более чувствительным анализом микро- и наноструктуры внеклеточного матрикса при использовании метода ACM и числовой обработки ACM-изображений с помощью ФШС методики.

### Список использованных источников

1. Denham, J. W. Is it time for a new formalism to categorize normal tissue radiation injury? / J. W. Denham, M. Hauer-Jensen, L. J. Peters // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. – 2001. – Vol. 50. – P. 1105–1106.

2. Delanian, S. The radiation-induced fibroatrophic process: therapeutic perspective via the antioxidant pathway / S. Delanian, J. L. Lefaix // J. Radiotherapy and Oncology. -2004. - Vol. 73,  $N_{2} 2$ . -P. 119–31.

3. Radiation-induced changes in transforming growth factor beta and collagen expression in the murine bladder wall and its correlation with bladder function / M. Kraft [et al.] // Radiat Res. – 1996. – Vol. 146,  $N_{0}$  6. – P. 619–27.

4. Clinical significance of increased gelatinolytic activity in the rectal mucosa during external beam radiation therapy of prostate cancer / N. Hovdenak [et al.] // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. – 2002. – Vol. 53. – P. 919–27.

5. Yarnold, J. Pathogenetic mechanisms in radiation fibrosis/ J. Yarnold, M. C. V. Brotons // J. Radio-therapy and Oncology. - 2010. - Vol. 97. - P. 149-161.

6. Tissue section AFM: In situ ultrastructural imaging of native biomolecules / H. K. Graham [et al.] // Matrix Biol. – 2010. – Vol. 29. – P. 254–260.

7. Collagen fibril stiffening in osteoarthritic cartilage of human beings revealed by atomic force microscopy / C.-Y. Wen [et al.] // Osteoarthr. Cartilage. – 2012. – Vol. 20. – P. 916–922.

8. Wallace, J. M. Applications of atomic force microscopy for the assessment of nanoscale morphological and mechanical properties of bone / J. M. Wallace // Bone. -2012. - Vol. 50. - P. 420–427.

# ИССЛЕДОВАНИЯ КЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР МЕТОДАМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ И ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

# С. А. Филатов, С. А. Чижик, В. В. Чикунов, Е. В. Батырев, Г. С. Кучинский, С. С. Потенко, В. О. Богрецов, О. С. Филатова, М. Н. Долгих, С. В. Дубовский

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Описываются особенности реализации аппаратно-программного исследовательского комплекса для автоматизированной оценки *in vitro* морфологических и функциональных характеристик живых биологических клеток в условиях протекания процессов их жизнедеятельности методами атомно-силовой и флуоресцентной микроскопии.

Ключевые слова: зондовая микроскопия; флуоресцентная микроскопия.

Введение. Оптическая микроскопия на протяжении длительного времени является неотъемлемым инструментом биологических исследований, обеспечивая получение изображений структур биологических объектов, требующих высокое пространственное или временное разрешение. Для формирования изображений используются различные методы, такие как применение красителей, флуоресцентных зондов, антител с флуоресцентными метками, наночастиц и т. д. Традиционная оптическая микроскопия, вследствие дифракционных ограничений, характеризуется пределом разрешения, соответствующим половине длины регистрируемого излучения, что составляет 200-250 нм. Использование флуоресцентной микроскопии, основанной на возбуждении молекул красителя в исследуемом объекте оптическим излучением с короткой длиной волны, и регистрации излучения люминесценции с более увеличенной длиной волны, обеспечивает потенциальное разрешение 20-25 нм, что позволяет наблюдать отдельные структуры в фиксированных и в живых клетках. Применение флуоресцентной микроскопии помогает исследовать динамику внутриклеточных процессов, используя флуоресцентные метки для выделения наноструктур в живых или фиксированных клеточных препаратах. Применение зондовых методов атомно-силовой микроскопии в комплексе с флуоресцентными исследованиями значительно расширяет возможности изучений на стыке клеточных биотехнологий и нанотехнологий (разработка новых медицинских средств и препаратов, взаимодействие раковых клеток с наночастицами, иммортализованные клеточные линии, технологии на основе стволовых клеток и т. п.).

Цель работы – разработка аппаратно-программного исследовательского комплекса для автоматизированной оценки *in vitro* морфологических и функциональных характеристик живых биологических клеток в условиях протекания процессов их жизнедеятельности и создание специализированного программного обеспечения для автоматизированной оценки *in vitro* морфологиче-

ских и функциональных характеристик живых биологических клеток в условиях протекания процессов их жизнедеятельности (изменения формы, деления, старения, гибели) с возможностью использования методов оптической, в том числе флуоресцентной, и атомно-силовой микроскопии. Разработанный исследовательский комплекс обеспечивает поддержание условий, необходимых для жизнедеятельности клеток и возможность визуализации процессов на клеточном уровне методами флуоресцентно-оптической и зондовой микроскопии, возможность визуализациии клеток и их органелл на микро- и наноуровне с оценкой локальной эластичности и адгезионной способности клеток. Структура программно-аппаратного обеспечения комплекса позволяет выполнять анализ живых клеточных культур для различных типов клеток (нормальных, раковых, стволовых и т. п.).

Методика эксперимента. Особенностью разработанного комплекса является возможность совмещения современных методик оптической флуоресцентной и атомно-силовой микроскопии в исследовании клеточных структур [1-6]. Подобное совмещение позволяет после проведения маркирования клеток флуоресцентными маркерами и исследования визуально-оптическими методами выполнить сканирование выбранной клетки (клеток) методами зондовой микроскопии и провести последующий анализ ее морфологии и физико-механических свойств с нанометровым разрешением (рис. 1). Это обеспечивается за счет возможности применения так называемого STED-метода (stimulated emission depletion) и PALM-метода (photo-activated localization microscopy) при использовании явления возбуждения и обесцвечивания локализованных нанообластей, помеченных флуорофорами. Благодаря применению флуоресцентной микроскопии исследуемые объекты и структуры могут быть визуализированы как за счет флуоресценции собственных химических соединений (автофлуоресценции), так и за счет применения специальных красителей: флуоресцентных меток или флуоресцентных зондов. Основными биологическими флуорофорами, обеспечивающими явление автофлуоресценции в видимой



Рис. 1. Базовая конструкция сканера атомно-силового микроскопа, разработанная для комплексирования с инвертированным флуоресцентным микроскопом

области спектра, являются пиридиновые нуклеотиды (например, НАДН), флавиновые (рибофлавин, ФАД, ФМН) и порфириновые (протопорфирин IX и т. п.) соединения, пигменты растений (каротиноиды, антоцианы, хлорофиллы), а также ряд других соединений ароматической и гетероциклической природы (красители аурамин, корифосфин, пигменты и их производные, такие как фикоцианины и порфирины, алкалоиды типа берберин и др). При анализе полученных изображений необходимо учитывать, что многие препараты имеют собственное свечение, которое иногда трудно отличить от флуоресценции, вызванной окраской; кроме того, интенсивность флуоресценции структур препарата быстро падает под действием возбуждающего излучения.

Для уменьшения воздействия излучения на исследуемый объект может быть рекомендовано сочетание атомно-силовой микроскопии, флуоресцентной микроскопии с методом фазового контраста. Разработанная система регистрации изображений обеспечивает исследование флуоресцентных свойств образцов материалов (анизотропных тонких пленок, флуоресцентных образцов) и биологических объектов (клеток, тканей) различной толщины в культуральной посуде (полистирол с толщиной дна 1 мм). Такой подход обеспечивает проведение исследований молекулярного состава и структуры объектов с применением соответствующих флуоресцирующих зондов, в том числе антител, конъюгированных с флуорохромами, исследования распределение микро- и наночастиц в клетках и тканях, наблюдения объемных и поверхностных эффектов, связанных с распространением света.

Наличие цифровой камеры позволяет проводить высококачественную фотои видео съемку статических объектов и динамических процессов на микроскопическом уровне, а также регистрацию слабосветящихся объектов. Разработанная система помогает изучать клетки в живом виде, выявлять мембранные структуры и получать высококонтрастные цветные изображения микроорганизмов, так как некоторые молекулы структурных элементов клетки (пигменты, витамины, алкалоиды и др.) способны поглощать часть энергии падающего света определенной длины волны, переходить в электронно-возбужденное состояние и испускать свет с другой длиной волны. Источником возбуждения могут быть ультрафиолетовое излучение (300-400 нм) и видимый свет коротковолновой области спектра (400-460 нм) (рис. 2). Для управления комплексом используется программа «SurfaceScan», а для визуализации и дополнительной обработки полученных данных – программа «Gwyddion» (или Scanning Probe Image Processor, SPIPTM – по выбору потребителя) на основе GNU General Public License лицензии. Для эффективного измерения данных параметров в экспериментальном комплексе используется метод статического и динамического идентирования (в статическом и динамическом вариантах), дающий информацию о локальных свойствах и состоянии поверхности образца на основе данных о зависимости расстояния между зондом и поверхностью и величиной нагрузки зонда на поверхность образца по результатам регистрации статической силовой спектроскопии (статического индентирования). Исследование формы кривых «подвода-отвода» позволяет получить достоверную информацию об упругих, вязкоупругих и реологических свойствах исследуемой поверхности. Воспроизводимость результатов измерений обеспечивается системой терморегуляции и виброизоляции, интегрированной с системой мониторинга и регулирования газового состава, обеспечивающей регулирование концентрации СО<sub>2</sub> в пределах 0,05-0,45% (рис. 3). При исследованиях морфологии живых клеточных структур транспортную среду с помещенным в нее



Рис. 2. Общий вид исследовательского комплекса

тампоном условно принимают за разведение 1/10, и для выявления энтеробактерий и неферментирующих грамотрицательных микроорганизмов посев делают тампоном с последующим растиранием петлей по секторам для получения изолированных колоний на среду Эндо, в том числе на желточно-солевой агарили на среду Сабуро. После разведения исходного материала 1/1000 и 1/100 000 на агаризованном тиогликолевом буфере и из полученных разведений проводят посевы чашки Петри и инкубируют в течение 48–72 ч в условиях повышенного содержания CO<sub>2</sub> (для выявления лактобактерий и гарднерелл), выполняя измерения методами флуоресцентной и атомно-силовой микроскопии с заданным интервалом.



Рис. 3. Общий вид исследовательского комплекса, установленного на виброизолирующей платформе в термостате с регулируемой газовой атмосферой

Результаты и их обсуждение. Разработанный исследуемый комплекс предназначен для автоматизированной оценки состояния нано- и микроструктур биологических клеток в процессе их жизнедеятельности *in vitro* методами оптической, флуоресцентной и атомно-силовой микроскопии. Областью применения комплекса являются фундаментальные и прикладные исследования в области микробиологии и нанотехнологий. Комплекс относится к автоматизированным аппаратным средствам визуализации и зондового сканирования микрообъектов (в том числе биологических клеток) с нанометровым разрешением (вертикальное – 0,1 нм, латеральное – 5–10 нм) и анализа их свойств. Комплекс предназначен для эксплуатации в лабораторных условиях, в том числе в центрах коллективного пользования научным оборудованием. Микробиологический инкубатор, входящий в состав комплекса, обеспечивает жизнестойкость исследуемого образца клеточных структур в течении всего времени анализа (до семи дней).

Заключение. На современном этапе развитие методов прижизненного анализа клеток во многом определит дальнейшее развитие клеточных биотехнологий как для медицины, так и для сельского хозяйства. Практическая ценность созданной исследовательской системы обусловлена возможностью ее эффективного применения при разработке клеточных биотехнологий для медицины в таких важных направлениях, как создание лекарственных препаратов, при изучении взаимодействия клеток при трансплантационной терапии на основе стволовых клеток, а также для определения санитарно-гигиенических параметров новых химических соединений и наноматериалов, поступающих в среду обитания человека. Внедрение исследовательского комплекса для автоматического наблюдения за живыми биологическими клетками (отдельными клетками и клеточными культурами) in vitro с использованием совмещенных методов оптической, флуоресцентно-оптической и атомно-силовой микроскопии повысит эффективность применения клеточных технологий для разработки фармакологических препаратов, проверки веществ на цитотоксичность, а также разработки новых методов диагностики в различных областях медицины. Полученные результаты могут быть внедрены в научно-практических центрах министерства здравоохранения Республики Беларусь и позволят расширить возможности проведения исследований на клеточном уровне.

### Список использованных источников

1. Приезжев, А. В. Лазерная диагностика в биологии и медицине / А. В. Приезжев, В. В. Тучин, Л. П. Шубочкин. – М. : Наука, 1989. – 240 с.

2. Minsky, M. Memoir on inventing the confocal scanning microscope / M. Minsky // Scanning. – 1988. – Vol. 10. – P. 128–138.

3. Confocal microscopy methods and protocols; ed.: S. W. Paddock. – New York: Humana Press, 1999. – 464 p.

4. Handbook of Biological Confocal Microscopy ; ed.: J. B. Pawley. – New York: Springer Science. Business Media, LLC, 2006. – 985 p.

5. Штейн, Г. И. Руководство по конфокальной микроскопии / Г. И. Штейн. – СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2007. – 77 с.

6. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.

# АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

# С. А. Филатов, С. А. Чижик, Е. В. Батырев, Г. С. Кучинский, М. Н. Долгих, О. С. Филатова, Н. А. Гавриленко, Е. И. Юринок

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. С использованием аддитивных технологий разработаны и изготовлены с помощью 3D-принтеров базовые конструкции атомно-силового микроскопа, такие как корпус, сканер и холдер зонда. Хорошие результаты получены для конструкционных материалов *PLA* и *HIPS* при термостабилизации всей конструкции атомно-силового микроскопа, эксплуатируемого в контролируемой атмосфере.

Ключевые слова: аддитивные технологии; 3D-печать; зондовая микроскопия.

Введение. Применение аддитивных технологий при проектировании и производстве высокоточного оборудования получило в настоящее время широкое распространение в мировой практике. Во многом это связано с тем, что аддитивные технологии позволяют изготавливать готовое изделие или его детали послойно на основе компьютерной 3D-модели. При этом обеспечивается возможность формирования изделий со сложной геометрией из полимерных, металлических и композиционных материалов, высокая точность изготовления, надежность, сокращение сроков разработки, воспроизводимость, простота модернизации и адаптации к требованиям эксперимента. Следует отметить, что во многих случаях детали и изделия, полученные по аддитивной технологии, имеют меньшие остаточные напряжения и более высокую прочность, чем детали, полученные при традиционной механической обработке. Новые технологические возможности аддитивного производства могут эффективно применяться при прототипировании и создании новых конструкций атомносиловых микроскопов и их серийном производстве. При этом в качестве материала для создания конструкции могут быть использованы металлы и их сплавы, а также полимерные и композиционные материалы, в соответствии с решаемой задачей. Выбор технологии производства также может быть осуществлен согласно планируемому объему производства и технологическим требованиям.

Для экспериментальной проверки разработанных подходов к проектированию зондовых микроскопов и их комплексирования с другими диагностическими устройствами [1] была выбрана технология формирования (3D-печати) методом послойного наплавления (так называемая *FDM* или *FFF*-технология), которая является одним из наиболее быстро развивающихся направлений аддитивных методов производства, благодаря таким преимуществам, как относительная простота конструкции принтеров и доступность расходных материалов. Как правило, для послойного формирования полимерных композиционных материалов (ПКМ) используются в качестве матрицы термопластичные полимеры, такие как полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), поливиниловый спирт (PVA), нейлон, поликарбонат, полиэтилен высокой плотности (HDPE), полипропилен, поликапролактон, полифенилсульфон, полиметилметакрилат, полистирол (HIPS). Для формирования ПКМ в полимерную матрицу могут быть введены наполнители, которые позволяют получить композиционный материал, при этом введение наполнителя возможно как в виде новой фазы, так и в форме термодинамически совмещенной фазы, не изменяющей фазовую структуру полимерной матрицы. Изменяя в процессе послойного формирования соотношение матрицы и наполнителя, ориентацию наполнителя, можно обеспечить создание материала с требуемым набором свойств. Несмотря на широкое распространение в практике аддитивного производства микро- и мезофазных наполнителей из органических и неорганических материалов, наибольший интерес представляют новые ПКМ на основе непрерывных армирующих волокон, наполнителей с высоким модулем упругости и материалов на основе эпоксидных смол и препрегов расплавного и порошкового типа. Формирование изделий из этих материалов позволяет достигнуть требуемых характеристик в таких отраслях, как авиационная



Рис. 1. Компьютерная модель сканирующей платформы с пьезоприводом (*a*, *б*) и общий вид сканирующей платформы (*в*), изготовленной на 3D-принтере во время испытаний

и космическая техника, машиностроение и электроника, в том числе за счет функциональной интеграции и сокращения издержек при производстве, а также за счет оптимизации тепловых режимов в процессе послойного синтеза полимерных композиционных материалов.

Методика эксперимента. В ходе экспериментов были разработаны и изготовлены базовые конструкции двумерных и трехмерных сканеров для атомносилового микроскопа, из полимерных материалов и композитов на основе ABS и PLA (рис. 1), обеспечивающие возможность санирования в диапазоне до 100 мкм по каждой из осей при использовании линейного пьезоэлектрического актуатора. Испытания были проведены с помощью специализированного стенда на основе модернизированного ACM НТ-206 с использованием стандартных тестовых образцов TGX и TGZ. Для изготовления образов были использованы модернизированные 3D-принтер *MBOT* и *Prusa i3*, с передачей цифровой модели в формате *STL*, полученной с помощью программы *KISSlicer* из среды проектирования *KOMPAS* 3D. При проведении экспериментов применялись зондовые датчики марки *NSG*01 (*NT-MDT*).

Результаты и их обсуждение. Проведенные испытания показали возможность проектирования и изготовления по цифровым моделям базовых компонентов конструкции атомно-силового микроскопа с точностью до 150 мкм (до 50 мкм по высоте) из полимерных материалов. При этом обеспечивается возможность создания композиционных полимеров, состоящих из двух материалов и использование наноразмерных аддитивов (рис. 2–3). Получен-



Рис. 2. Внешний вид специализированного АСМ со сканирующей платформой, изготовленной на 3D-принтере: 1 – персональный компьютер; 2 – лазерный диод; 3 – сканирующая платформа с пьезоприводами; 4 – 2-х координатные позиционеры; 5 – квадрантный фотодиод



Рис. 3. Специализированный АСМ с корпусом, юстировочными элементами и сканирующей пьезоплатформой, изготовленными на 3D-принтере: 1 – персональный компьютер; 2 – лазерный диод; 3 – пьезоплатформа; 4 – 2-х координатные позиционеры; 5 – квадрантный фотодиод; 6 – юстировочная платформа

ные компоненты обладают высокими эксплуатационными характеристиками и могут применяться при проведении экспериментов, интеграции ACM в технологическое измерительное оборудование и при серийном производстве. Разработанные элементы конструкции были использованы при создании опытных образцов специализированных гибридных атомно-силовых микроскопов, подготавливаемых для серийного производства. Применение аддитивных подходов позволило более чем на 50% уменьшить массу конструкции при сохранении основных функциональных параметров и жесткости конструкции.

Заключение. Использование 3D-печати и принципов аддитивного производства позволило реализовать новые технологические подходы к проектированию и созданию уникальных конструкций атомно-силовых микроскопов нового поколения. В условиях единичного производства аддитивные технологии являются единственным экономически оправданным решением, обеспечивающим необходимую точность производства высокотехнологичных ACM. При этом обеспечивается возможность изготовления изделия сложной геометрии, изготовления легковесных конструкций с бионическим дизайном, проведение функциональной интеграции изделий и сокращения времени разработки изделий за счет быстрого прототипирования. Развитие этих подходов позволит реализовать новые методики зондовой микроскопии без существенного увелиения стоимости имерительного оборудования.

#### Список использованных источников

1. Суслов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 78–89.

# Секция 4

# НОВЫЕ МЕТОДИКИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО-И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

УДК 536.628

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ТЕПЛООБМЕН В ЗОНЕ КОНТАКТА ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА С ИССЛЕДУЕМОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

# М. А. Бондаренко, Ю. Ю. Бондаренко, С. А. Билоконь, В. А. Андриенко

Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

Аннотация. В статье изучаются механизмы энергетического обмена и преобразования, которые проходят в измерительном инструменте (зонде) атомно-силового микроскопа (ACM) во время исследования твердых поверхностей материалов. Проведено математическое моделирование процесса нагрева отдельных элементов измерительного блока атомно-силового микроскопа. Составлена и исследована эквивалентная тепловая схема ACM, подтверждающая адекватность разработанных математических моделей.

Ключевые слова: атомно-силовой микроскоп; энергетический теплообмен; тепловые потери; эквивалентная тепловая схема.

Введение. Среди основных аналитических методов исследования состояния поверхности и физико-механических свойств материалов метод атомносиловой микроскопии, безусловно, имеет существенные перспективы: высокую пространственную разрешающую способность, оперативность, точность и объективность [1]. В тоже время, несмотря на явные преимущества метода, точность и адекватность результатов исследования некоторых наноструктурных покрытий и материалов методом АСМ вызывает сомнения. Это связано как с неверным выбором режимов исследования, так и с внешними силовыми и энергетическими факторами взаимодействия чувствительного элемента АСМ с поверхностями этих материалов. При этом могут быть экспериментально подтверждены факторы силового взаимодействия, но не механизмы энергетического теплообмена в зонде атомно-силового микроскопа во время исследования твердых поверхностей материалов. Поэтому математическое моделирование процесса нагрева отдельных элементов измерительного блока атомно-силового микроскопа – актуальное направление для исследования этих явлений.

Цель данной работы — изучение механизмов энергетического теплообмена в зоне контакта зонда атомно-силового микроскопа с исследуемой поверхностью с использованием приемов математического моделирования и их дальнейшим подтверждением методом эквивалентной тепловой схемы.

**Результаты моделирования и их обсуждение.** В качестве объекта для моделирования энергетического теплообмена коллективом авторов был выбран измерительный блок атомно-силового микроскопа «NT-206» (изготовитель: ОДО «Микротестмашины», Беларусь), а именно системы: «консоль  $\rightarrow$  зонд  $\rightarrow$  исследуемый объект  $\leftarrow$  пьезосканер» и «лазерный позиционер  $\rightarrow$  зонд  $\rightarrow$  фотодетектор». Моделирование взаимодействия этих систем подразумевало составление адекватной энергетической схемы работы устройства.

С этой целью была составлена энергетическая схема работы измерительного блока ACM, позволившая определить механизм теплового обмена между отдельными элементами измерительного блока прибора (рис. 1).

В основу тепловых расчетов легло уравнение теплового баланса между отдельными элементами ACM. При этом учитывался только теплообмен тепло-



Рис. 1. Энергетическая схема работы измерительного блока ACM: *Тепловые потери*:  $Q_1$  – на механическое трение зонда об исследуемую поверхность;  $Q_2$  – на действие электромагнитных полей и электрического заряда;  $Q_3$  – на изгиб консоли;  $Q_4$  – на кручение консоли;  $Q_5$  – на кручение пьезосканера. Энергетическое воздействие:  $W_1$  – энергия излучения лазерного позиционера;  $W_2$  – энергия лазерного излучения, попадающего на фотодетектор;  $W_3$  – энергия, приводящая в движение пьезосканер; A – полезная работа пьезосканера

передачей (ни конвективный, ни лучевой виды теплообмена не рассматривались в силу их несущественности) [2]. В процессе тепловых расчетов были составлены и аналитически решены с привлечением метода обратного преобразования Фурье ряд математических моделей процесса нагрева отдельных элементов АСМ. Некоторые из этих моделей представлены ниже:

модель нагрева срезанного конусного элемента (зонда):

$$T(r,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1)q_{n0}R}{\lambda_0} \times \left[ \frac{3a_0^2 t}{10R^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R\sin\left(\mu_n \frac{r}{R}\right)}{\mu_n^3 \cos(\mu_n)R} e^{-\left(\frac{\mu_n a_0}{R}\right)^2 t} \right] \right\};$$
(1)

модель нагрева пластины большой толщины (образца):

$$T(z,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1)q_{n0}a_0}{\sqrt{\pi}\lambda_0} \int_0^t \frac{e^{-\frac{z^2}{4a_0^2(t-\tau)}}}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\}^{\frac{1}{\nu+1}};$$
(2)

модель нагрева пластины малой толщины (консоли):

$$T(z,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1)q_{n0}}{\lambda_0} \times \left[ \frac{a_0^2 t}{H} + \frac{3z^2 - H^2}{6H} + \frac{2H}{\pi^2} \times \right] \right\} \times \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\cos\left(\frac{\pi nz}{H}\right)}{n^2} e^{-\left(\frac{\pi a_0 n}{H}\right)^2 t} \right\}^{\frac{1}{\nu+1}};$$
(3)

модель нагрева торцевой поверхности цилиндра (пьезосканера):

$$T(r,z,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1)}{4\pi\lambda_0} \int_0^{+\infty} \left( 1 - \frac{r^2\xi^2}{4} + \frac{r^4\xi^4}{64} - \frac{r^6\xi^6}{2304} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[ p_{01} \left( 1 - \frac{R_1^2\xi^2}{8} + \frac{R_1^4\xi^4}{192} - \frac{R_1^6\xi^6}{9216} \right) + \right. \\ \left. + p_{02} \left( 1 - \frac{\xi^2}{8} \left( R_2^2 - R_1^2 \right) + \frac{\xi^4}{192} \left( R_2^2 - R_1^2 \right) - \frac{\xi^6}{9216} \left( R_2^2 - R_1^2 \right) \right) \right] \times \right] \right\}$$

$$\left. \times \left[ e^{-z\xi} \left( 1 - erf \left( \frac{z}{2a_0\sqrt{t}} - \xi a_0\sqrt{t} \right) \right) - e^{-z\xi} \left( 1 - erf \left( \frac{z}{2a_0\sqrt{t}} + \xi a_0\sqrt{t} \right) \right) \right] d\xi \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}.$$

$$\left. \right\}$$

Здесь,  $T_0$  – начальная температура исследуемого объекта;  $a_0$ ,  $\lambda_0$  – соответственно коэффициенты температуропроводности и теплопроводности исследуемого объекта; r, R – соответственно радиусы острия и основания зонда;  $\xi$  – переменная толщина нагреваемого слоя;  $p_0$  – исходный полюс подынтегральной функции; z – глубина проникновения зонда в исследуемый объект; t – время взаимодействия.

Согласование этих моделей проводилось по схеме теплового баланса, в которой общий тепловой вклад равномерно делился между всеми элементами, принимающими участие в теплообмене (при этом не учитывались теплоемкость, теплопроводность материалов, из которых изготавливались эти элементы).

Для подтверждения адекватности рассмотренных моделей теплообмена была составлена и изучена эквивалентна тепловая схема ACM [3]. Метод эквивалентных тепловых схем получил наибольшее распространение ввиду простоты и достаточной точности расчета. Недостаток метода заключается в том, что он дает не полную картину температурного поля, а только некоторые средние значения для отдельных элементов прибора или машины.

Данный метод основан на использовании тепловых сопротивлений, которые соединяются в тепловую сеть, имитирующую реальные пути передачи тепловых потоков в приборе, и предполагает аналогию теплового потока с электрическим током, основанную на одинаковой форме основного закона теплопроводности (закона Фурье):

$$\Delta P = \frac{\Delta \theta}{R_{\rm T}} \tag{5}$$

и электрического тока (закона Ома):

$$I = \frac{\Delta U}{R_{\mathcal{H}}},\tag{6}$$

где  $\Delta \theta$  – падение температуры;  $R_{\rm T}$  – тепловое сопротивление данного участка на пути теплового потока;  $\Delta U$  – разность потенциалов на концах проводника;  $R_{2}$  – электрическое сопротивление.

Для детального расчета значений температур использовалась подробная эквивалентная тепловая схема (рис. 2).

Система уравнений для данной схемы в установившемся режиме приведена ниже (7). В этой системе уравнений m – количество узлов эквивалентной тепловой схемы;  $\theta_{\rm B}$  – температура снаружи рассматриваемого элемента;  $\Lambda_{ki} = 1/R_{ki}$  – тепловая проводимость соответствующего участка схемы;  $P_i$  – тепловые потери в *i*-ом узле.



Рис. 2. Эквивалентная тепловая схема ACM: W - W, Q - Q – см. пояснения на рис. 1; *C*, *C*, *C*, *C* – соответственно удельные теплоемкости материалов пьезочипа, консоли, зонда и исследуемого образца;  $M_{3T}$ ,  $M_{p}$  – диссипация энергии, происходящая под воздействием механических моментов изгиба и кручения консоли

$$\begin{cases}
P_{1} = \left(\sum_{k=1}^{m} \Lambda_{k1}\right) \left(\theta_{1} - \theta_{e}\right) - \sum_{k=1}^{m} \left(\Lambda_{k1} \left(\theta_{k} - \theta_{e}\right)\right) \\
P_{2} = \left(\sum_{k=1}^{m} \Lambda_{k2}\right) \left(\theta_{2} - \theta_{e}\right) - \sum_{k=1}^{m} \left(\Lambda_{k2} \left(\theta_{k} - \theta_{e}\right)\right) \\
\dots \\
P_{m} = \left(\sum_{k=1}^{m} \Lambda_{km}\right) \left(\theta_{m} - \theta_{e}\right) - \sum_{k=1}^{m} \left(\Lambda_{km} \left(\theta_{k} - \theta_{e}\right)\right)
\end{cases}$$
(7)

Для расчета нестационарного режима используется та же тепловая схема, но каждый узел соединяется через емкость. В этом случае электрическая емкость эквивалентна теплоемкости тела. Система уравнений для нестационарного режима выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} C_{1}\frac{d\theta_{1}}{dt} = \left(-\sum_{k=1}^{m}\Lambda_{k1}\right)\left(\theta_{1}-\theta_{e}\right) + \sum_{k=1}^{m}\left(\Lambda_{k1}\left(\theta_{k}-\theta_{e}\right)\right) + P_{1} \\ C_{2}\frac{d\theta_{2}}{dt} = \left(-\sum_{k=1}^{m}\Lambda_{k2}\right)\left(\theta_{2}-\theta_{e}\right) + \sum_{k=1}^{m}\left(\Lambda_{k2}\left(\theta_{k}-\theta_{e}\right)\right) + P_{2} \\ \vdots \\ C_{m}\frac{d\theta_{m}}{dt} = \left(-\sum_{k=1}^{m}\Lambda_{km}\right)\left(\theta_{m}-\theta_{e}\right) + \sum_{k=1}^{m}\left(\Lambda_{km}\left(\theta_{k}-\theta_{e}\right)\right) + P_{m} \end{cases}$$
(8)

239



Рис. 3. Диаграммы тепловыделения (*a*) и энергетического теплового вклада (б) в зоне контакта зонда с исследуемой поверхностью. *Тепловыделение:*  $Q_1$  – на механическое трение зонда об исследуемую поверхность;  $Q_2$  – на действие электромагнитных полей и электрического заряда;  $Q_3$  – на изгиб консоли;  $Q_4$  – на кручение консоли;  $Q_5$  – на кручение пьезосканера. *Тепловой вклад энергии:*  $W_1$  – энергия, приводящая в движение пьезосканер;  $A_1$  – полезная работа пьезосканера;  $W_2$  – энергия, подающаяся на консоль с зондом;  $A_2$  – полезная работа чувствительного элемента;  $W_3$  – энергия излучения лазерного позиционера;  $A_3$  – энергия лазерного излучения, попадающего на фотодетектор

Системы дифференциальных уравнений, приведенные выше, по сути, являются тепловыми моделями нагрева отдельных элементов измерительного блока атомно-силового микроскопа. Основные факторы, определяющие точность расчета по этим уравнениям, следующие:

точность задания источников теплоты, т. е. потерь;

точность определения тепловых проводимостей, которые, в свою очередь, зависят от:

 a) коэффициентов теплопроводности λ, которые подвержены значительному разбросу по технологическим причинам, под влиянием появления воздушных промежутков и т. п.;

 б) коэффициентов теплоотдачи α, поскольку эмпирические формулы и графики для их определения не могут учесть всех влияющих факторов и условий.

В результате проведенных расчетов, как с применением математических моделей с привлечением метода обратного преобразования Фурье, так и методом эквивалентных тепловых схем, был оценен энергетический теплообмен и определены основные тепловые потери в зоне контакта зонда атомно-силового микроскопа с исследуемой поверхностью (рис. 3). Как видно из нижеприведенных диаграмм, наибольшее тепловыделение в зоне контакта возникает вследствие трения зонда об исследуемую поверхность и составляет 67,8% (рис. 3, *a*), в тоже время максимальный тепловой вклад осуществляет энергия, подаваемая на пьезосканер (рис. 3,  $\delta$ ).

Заключение. Математическое моделирование процесса нагрева отдельных элементов измерительного блока ACM, подтвержденное решением системы дифференциальных уравнений по эквивалентной тепловой схеме, позволило сделать вывод об основных тепловых потерях и энергетическом воздействии в зоне контакта зонда с исследуемой поверхностью. Так, было установлено, что наибольшее тепловыделение в зоне контакта (порядка 68%) возникает вследствие трения зонда о поверхность, тогда как набольший тепловой вклад (53%) осуществляет энергия, подаваемая на пьезосканер.

### Список использованных источников

1. Мікроскопія в нанотехнологіях / В. С. Антонюк [та інш.]. – К.: НТУУ «КПІ», 2014. – 258 с.

2. Основи теплоперенесення в елементах оптичного приладобудування [навч. посіб.] / В. А. Ващенко [та інш.]. – К.: Політехніка, 2012. – 410 с.

3. Бондаренко, М. О. Автоматизований комплекс для нанометричних досліджень / М. О. Бондаренко, Ю. Ю. Бондаренко // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ-2016): материалы науч.техн. конф., Суми, 18–22 квітня 2016 р. / Сумський держ. ун-т; оргком.: С. І. Проценко [та інш.]. – Суми, 2016. – С. 200.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ТОНКОГО ПОКРЫТИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АСМ-ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

### Е. В. Садырин, Б. И. Митрин, И. Ю. Забияка

Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. Описана методика измерения и обработки результатов АСМ-исследования по определению толщины тонкого покрытия. Методика опробована на примере экспериментального образца покрытия TiN, нанесенного методом ионно-плазменного распыления на подложку из стали марки 40Х. Проведено сравнение указанной методики с измерением толщины покрытия при помощи оптического микроскопа.

Ключевые слова: толщина покрытия; шероховатость покрытия; атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** Современные способы изготовления покрытий – магнетронное и ионно-плазменное распыление, импульсное лазерное напыление, электролитическое осаждение и другие – позволяют получать покрытия толщиной от десятков микрон до единиц нанометров, которые уже достаточно широко применяются в промышленности.

Известны различные методы определения толщины тонких покрытий (группа магнитных методов, ультразвуковой, радиационный, оптический, эллипсометрический, емкостный, вихретоковый методы [1], использование направленных волн [2] и другие). Однако погрешность указанных методов измерения достигает 100 нм и выше, что может составлять существенную часть толщины тонкого покрытия. Измерение с точностью до 1–5 нм возможно с помощью рентгенофлуоресцентных анализаторов. Аналогичную точность обеспечивает применение сканирующих электронных микроскопов, оснащенных установкой для ионно-лучевого травления. При этом в образце производится углубление на толщину, большую предполагаемой толщины покрытия, после чего стенки углубления исследуются с помощью электронного пучка. Недостатком указанных методов является высокая стоимость применяемого оборудования.

С другой стороны, атомно-силовой микроскоп является сравнительно недорогим и распространенным инструментом в научных и образовательных учреждениях и при этом имеет хорошее разрешение в направлении, перпендикулярном плоскости сканирования. АСМ широко применяется для измерения микро- и нанонеровностей поверхности. При условии, что на поверхности образца присутствуют участки как с нанесенным покрытием, так и без него, становится возможным измерение толщины покрытия как высоты неровностей («метод ступеньки» в терминологии работы [3]). При этом переход между подложкой и покрытием не обязательно скачкообразный, а площадь переходной зоны может превышать размер горизонтального поля сканирования микроскопа, что требует корректной обработки результатов измерений.

Результаты и их обсуждение. Для изучения практических аспектов определения толщины покрытия ACM был изготовлен экспериментальный образец. В качестве подложки была использована сталь 40Х. Перед нанесением покрытия была осуществлена пробоподготовка подложки в несколько этапов с использованием компонентов и оборудования компании Buehler. В результате была получена зеркальная поверхность образца с максимальной высотой шероховатости  $R_t$  = 39,5 нм, и средней шероховатостью  $R_a$  = 5,8 нм (рис. 1). Исследование рельефа поверхности проводилось на атомно-силовом микроскопе Nanoeducator (NT-MDT, Россия).

Перед нанесением покрытия часть подложки закрывалась маской из медной фольги для последующей оценки толщины покрытия. Покрытие TiN наносилось методом ионно-плазменного напыления на установке Булат 6. Измеренная с помощью ACM максимальная высота шероховатости покрытия составила  $R_t = 81,5$  нм, при этом средняя шероховатость  $R_a = 10,7$  нм (рис. 2).



Рис. 1. Рельеф поверхности подложки из стали 40Х: *а* – двумерное изображение; *б* – профиль поверхности



Рис. 2. Рельеф поверхности покрытия TiN на подложке из стали 40X: *а* – двумерное изображение; *б* – профиль поверхности



Рис. 4. Оптический снимок шлифа торца покрытия TiN

Кроме периодических микронеровностей на поверхности покрытия обнаружены каверны (рис. 3, *a*) и закристаллизовавшиеся капли (рис. 3, *б*), являющиеся артефактами напыления. Методическая особенность проводимых исследований заключалась в том, что области вблизи крупных артефактов исключались из измерений профиля поверхности.

Определение толщины покрытия производилось двумя методами: оптическим и методом АСМ. Для определения оптическим методом был подготовлен металлографический шлиф торца обраца с использованием методики пробопод-

готовки Buehler. После исследования образца оптическим микроскопом Olympusc, установленным на нем объективом Meijic, с увеличением 40 крат, было получено изображение покрытия (рис. 4). Определено значение толщины покрытия  $h = 1,82 \pm 0,37$  мкм. Высокая неопределенность измерения связана с недостаточной разрешающей способностью оптического микроскопа.

Для более точного определения толщины покрытия было произведено ACM-сканирование поверхности образца на границе теневой маски. Двумерная ACM-профилограмма, полученная после первоначальной автоматизированной обработки программным обеспечением микроскопа, представлена на рис. 5, *а*. Дальнейшая обработка осуществлялась в программе Gwyddion [4]. Поскольку толщина покрытия измерялась от уровня подложки, первым шагом обработки являлось вычитание поверхности подложки из полученного изображения. Отполированную подложку можно считать плоской. Как известно, плоскость можно построить по трем точкам пространства. Автоматическое вычитание плоскости (рис. 5, *a*) в данном случае не дает нужного результата, так как некоторые точки могут попасть на часть изображения, относящуюся



Рис. 3. Особенности микрогеометрии поверхности покрытия TiN: *a* – каверна, образованная каплей титана, на поверхности покрытия TiN; *б* – закристаллизовавшаяся капля титана на поверхности покрытия TiN



Рис. 5. АСМ-изображения поверхности образца вблизи границы теневой маски: *a* – после автоматической обработки; *б* – после вычитания плоскости; *в* – объемное изображение

к покрытию. Поэтому с помощью инструмента «Вычитание плоскости» были выбраны три точки, располагающиеся на подложке. Точки (отмечены знаками «+» на рис. 5, a) выбирались таким образом, чтобы перепад высот в пределах видимости подложки был минимальным. Результат приведен на рис. 5,  $\delta$  и в объемном виде на рис. 5, e, где отчетливо различаются подложка, граница покрытия и переходная зона, в пределах которой нарастает покрытие.

После вычитания плоскости были извлечены три профиля по линиям, параллельным друг другу и перпендикулярно границе покрытия, таким образом, чтобы линии не пересекали локальные особенности поверхности (выступы и впадины). Линии, вдоль которых извлекались профили, изображены на рис. 5, б. На полученных профилях (рис. 6) видно нарастание толщины покрытия по мере удаления от подложки по сигмоиде, которую можно описать логистической функцией вида

$$z = f(x) = z_0 + \left(\frac{2}{1 + e^{(x_0 - x)x_k}} - 1\right) z_k,$$
(1)

где  $x_0, z_0$  – координаты точки перегиба сигмоиды.

Для определения толщины покрытия h из этой величины вычиталась медиана уровня подложки  $z_m$  (рис. 6):

$$h = z_0 + z_k - z_m.$$

245



Рис. 6. Профили нарастания толщины покрытия: *a* – линии профиля (—–), их аппроксимации (- - -) и линия уровня подложки (– –); *δ* – график, аппроксимирующей профиль функции

При этом погрешность определения толщины складывается из среднеквадратического отклонения уровня подложки  $\sigma_{z_m}$  и стандартной ошибки функции профиля  $SD_{\overline{f}}$ .

Параметры  $x_0, z_0, x_k, z_k$  аппроксимации (1) определялись с помощью метода наименьших квадратов, полученные значения вместе со стандартными отклонениями приведены в таблице. Профили вместе с аппроксимирующими их кривыми  $z = f_i(x)$  и медианой уровня подложки  $z_m$  изображены на рис. 6.

Для остальных параметров были получены следующие значения:  $z_m = 0,150$ ,  $\sigma_{z_m} = 0,008$ ,  $SD_{\overline{h}} = 0,004$ ,  $SD_{\sigma\overline{f}} = 0,001$ . В качестве значения толщины принималось выборочное среднее, а ширина доверительного интервала определялась как  $\sigma_{z_m} + SD_{\overline{h}} + SD_{\sigma\overline{f}}$ . Таким образом, получено значение толщины покрытия  $h = 1,557 \pm 0,013$  мкм.

№ профиля	<i>х</i> <sub>0</sub> , мкм	<i>z</i> <sub>0</sub> , мкм	$x_k \cdot 10^{-5}$	$x_k \cdot 10^7$	<i>h<sub>i</sub></i> , мкм	$\sigma_{f_i}$ , <sup>MKM</sup>
1	70,743	0,982	6,651	7,235	1,556	0,013
2	75,903	0,919	5,445	7,930	1,562	0,012
3	85,939	0,951	5,966	7,515	1,552	0,010

Параметры аппроксимации полученных профилей функцией

Стоит отметить, что возможность аппроксимации линии профиля включена в актуальную версию программы Gwyddion, что избавляет от необходимости применения сторонних программных средств.

Заключение. В работе описана методика измерения и обработки результатов АСМ-исследования для определения толщины тонкого покрытия. Методика опробована на образце покрытия TiN, нанесеного методом ионно-плазменного распыления на подложку из стали 40Х. Проведено сравнение полученных результатов с измерениями, выполненными с помощью оптического микроскопа на шлифе торцовой поверхности образца. Описанный метод позволяет оценить толщину покрытия с высокой точностью. При этом данная методика плохо подходит для измерений на готовых изделиях, однако высокая точность позволяет рекомендовать ее использование в исследовательских целях, а также для измерения толщины покрытия образцов-свидетелей.

Исследования проведены при выполнении работ по грантам РФФИ 14-07-00343-а, 14-07-00271-а. Все эксперименты были проделаны на оборудовании РЦКП и лаборатории ПЛиВТ НОЦ «Материалы» (http://nano.donstu.ru) ДГТУ.

### Список использованных источников

1. Состояние методов и средств контроля толщины покрытий (обзор) / С. Н. Глоба [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – Т. 1062, № 19. – С. 84–112.

2. Ostiguy, P.-C. Non-destructive evaluation of coating thickness using guided waves / P.-C. Ostiguy, N. Quaegebeur, P. Masson // NDT & E International. – 2015. – Vol. 76. – P. 17–25.

3. Ремез, Л. М. Обзор методов измерения толщин термоэлектрических нанопленок / Л. М. Ремез // Молодежный научно-технический вестник. – 2014. – № 05.

4. Nečas, D. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek // Cent. Eur. J. Phys. – 2012. – Vol. 10,  $N_{2}$  1. – P. 181–188.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ СТОХАСТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СТАТИЧЕСКОГО МЕТОДА АСМ

### А. А. Тихомиров, В. И. Шевяков

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

Аннотация. В работе авторами представлено исследование явления стохастического резонанса для повышения разрешающей способности атомно-силовой микроскопии в контактном методе на воздухе и в жидкости. Для усиления слабых подпороговых сигналов отклика от рельефа исследуемого объекта используется искусственное наложение широкополосного шума вибраций кантилевера. В работе эти эффекты показаны на тестовых объектах: графит и слюда. Продемонстрирована возможность получения «атомарного» разрешения на воздухе и в жидкости.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; кантилевер; стохастический резонанс; атомное разрешение; разрешающая способность ACM.

Введение. Известно, что получение атомного разрешения в вакууме методами АСМ возможно путем регистрации эффекта прилипания-скольжения (ПС). При этом зонд движется рывками, задерживаясь в точках минимума потенциальной энергии поверхности, соответствующих отдельным атомам образца. Контактный режим АСМ является ключевой методикой для исследования эффекта ПС. Это возможно благодаря сверхвысокой аппаратной чувствительности АСМ, которая позволяет детектировать силу порядка  $F_{\rm трения} \approx 1 \cdot 10^{-12}$  Н и использовать различные типы микромеханических зондов. Впервые на атомном уровне эффект ПС наблюдался и описан в работе [1]. Эффект был показан при измерении латеральных сил, действующих на вольфрамовый зонд, скользящий по поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Фудзисава и др. [2–3] провели исследование эффекта ПС для различных сочетаний материалов зонда и образца.

Предварительное исследование эффекта прилипания-скольжения. Опираясь на теоретические выкладки и практические работы научных групп в области нанотрибологии в вакууме, нами была поставлена задача воспроизведения эксперимента по изучению эффекта ПС в нормальных условиях (воздушная среда и атмосферное давление) с использованием тестовой структуры, выполненной из гидрофобных материалов. Сделано предположение, что при использовании гидрофобных материалов свойства наноконтакта при нормальных условиях будут близки к свойствам подобного наноконтакта в вакууме, так как использование гидрофобных материалов позволяет быть уверенным в отсутствии слоя адгезионной жидкости на поверхности образца [4]. Вязкостью воздуха при движении зонда на скоростях  $v \le 5 \frac{MKM}{c}$  можно пренебречь.

Для исследования нанотрибоконтакта на ВОПГ мы выбрали жесткие, короткие, прямоугольные зонды [5], которые являются наиболее чувствительными к боковому закручиванию. В качестве зонда выбрали NSG03. Его конструктивные параметры имели следующие значения: длина балки – 130 мкм; ширина балки – 35 мкм; толщина балки – 1,2 мкм; резонансная частота – 90 кГц; силовая константа 1,1 – Н/м.

В нашем случае мы варьировали величину силы воздействия зонда со стороны сканера в диа-



Рис. 1. Изображение поверхности ВОПГ, полученное в контактном режиме ACM на воздухе, при изменяющейся силе прижатия зонда к поверхности

пазоне –130–90 нН. Это соотносилось со значениями сигнала *DFL* –10 и 6 нА. Этот диапазон сил взаимодействия соответствовал диапазону измерений в режиме сверхмалых сил, при которых проявляется эффект прилипания-скольжения, а типичный результат исследования представлен на рис. 1.

Из полученных результатов сделан вывод, что эффект ПС наблюдается, однако он в значительной мере ослаблен за счет изменения потенциальной энергии поверхности. Уровень регистрируемого сигнала  $\Delta DFL$  находится на грани чувствительности системы регистрации. Привнесение в эксперимент любых внешних воздействий может привести к невозможности детектирования полезного сигнала от эффекта ПС, а значит и получение «атомного» разрешения становится невозможным. Такой режим работы микроскопа назовем предельным.

Стохастический резонанс. Термин «стохастический резонанс» введен в 1981 году в статье [6], в которой авторы исследовали периодичность наступления ледниковых периодов и обнаружили усиление слабого полезного сигнала при наложении шума. В 1983 году это явление было подробно исследовано в триггере Шмитта и потом было открыто во многих физических, химических и биологических системах.

Если есть полезный периодический сигнал с интенсивностью  $I_s$ , находящийся за порогом чувствительности детектора, то возможна модуляция полезного сигнала белым шумом таким образом, что суммарная интенсивность сигнала  $I = I_s + I_{\rm шум}$  будет больше, чем необходимое пороговое значение детектора [7–8]. Таким образом, само по себе подпороговое периодическое возмущение не сможет перебросить систему в другое состояние, однако шум помогает этому, подводя воздействие к «критическому» состоянию. В результате в отклике системы проявляется периодичность, как раз определяемая слабым



Рис. 2. Изображение полезного сигнала и суперпозиции полезного сигнала и белого шума

периодическим воздействием. Графическое изображение этого эффекта представлено на рис. 2.

Нами проанализирована возможность использования явления стохастического резонанса для усиления сигнала от эффекта ПС в эксперименте АСМ с помощью источника шума, который мог бы обладать свойствами белого шума в районе частоты полезного сигнала. Мы предположили, что в качестве источника шума можно применять модулированные колебания пьезокерамического сканера или тепловой шум микромеханического зонда. Однако дальнейшие исследования показали, что при характерной скорости сканирования  $V_{30H,a} = 250$  нм/с (что соответствует полю сканирования 5 нм и частоте 50 Гц) полезный сигнал, отвечающий эффекту ПС, имеет частоту 1 кГц. Это означает, что источник шума должен иметь равномерное распределение интенсивности в окрестностях точки 1 кГц. Для получения характеристики шума модулированного сканером мы воспользовались стандартным программным обеспечением.

Следующим шагом в эксперименте стало получение АЧХ теплового шума зонда на воздухе и в жидкости. В этот раз мы воспользовались набором зондов двух типов:  $Si_3N_4$  и Si. Ниже приведена таблица с параметрами используемых зондов.

Материал	Форма балки	Резонансная частота, кГц	
Кремний Si	прямоугольная	103,1	
Нитрид кремния Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	треугольная	32,4	
Нитрид кремния Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	треугольная	15,4	
Нитрид кремния Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	прямоугольная	15,2	

Параметры зондов

Настроив систему с учетом расчетных параметров по режиму работы в сверхмалых силах, мы варьировали скорость сканирования в диапазоне 50–250 нм/с. По нашим предварительным оценкам, для наблюдения эффекта ПС необходимо было поддерживать как можно более низкую скорость сканирования, однако с другой стороны эта скорость должна более чем в 100 раз превосходить скорость дрейфа системы зонд–образец. Вариация параметров фильтра детектора свелась к тому, что уменьшили частоту среза ФВЧ (LowPass) фильтра синхронного детектора до величины в 1 кГц, что в 3–5 раз больше, чем частота полезного сигнала от эффекта ПС.

Предварительные результаты эксперимента подтвердили наше предположение о необходимости уменьшения скорости сканирования, и наилучшие результаты были получены при скорости 70 нм/с. Скорее всего, это связано не только с уменьшением диссипативной силы вязкого трения, но и с более линейным механических откликом пьезокерамического сканера на подаваемое напряжение развертки.

Также подтверждено, что варьирование параметра частоты среза ФВЧ (LowPass) фильтра синхронного детектора, позволяет эффективно поднять соотношение сигнал/шум в системе детектирования. Немаловажным параметром в системе детектирования является значение коэффициента усилителя аналого-цифрового преобразователя, которое меняется ступенчато (×1, ×10, ×100, ×1000).

Сигнал, получаемый при больших коэффициентах усиления k > 10, содержит очень мощный спектр белого шума и не позволяет отделить полезный сигнал эффекта ПС. Мы не смогли до конца проанализировать это явление,



Рис. 3. Изображения решетки ВОПГ, полученные АСМ: а – на воздухе; б – в жидкости

и, тем не менее, оно может быть связано с повышением эффективного уровня чувствительности системы детектирования. Причем это происходит следующим образом: интегрированный сигнал от эффекта ПС с белым шумом при коэффициенте k = 1, попадая на детектор, инициализирует только данные, превышающие порог чувствительности детектора. Когда мы повышаем коэффициент до ×100, то тем самым снижаем порог чувствительности детектора, и начинает фиксироваться интегрированный сигнал, содержащий и сигнал ПС, и белый шум. В таком случае из результирующего сигнала невозможно зафиксировать полезный сигнал.

Повторив эксперимент с учетом вышеизложенных замечаний, нам удалось зафиксировать эффект ПС на поверхности ВОПГ. На рис. 3 представлены полученные изображения АСМ сверхвысокого разрешения на воздухе (рис. 3, a) и в жидкости (рис. 3,  $\delta$ ), характеризующие период решетки ВОПГ.

Заключение. Таким образом, на основе исследования явления стохастического резонанса с использованием высокоориентированного пиролитического графита, характеризующегося гидрофобной поверхностью, предложен способ измерений в контактном режиме атомно-силовой микроскопии на воздухе и в жидкости в режиме сверхмалых сил, позволяющий повысить разрешающую способность вплоть до атомарного уровня.

#### Список использованных источников

1. Mate, C. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface / C. Mate // Phys. Rev. Lett. –  $1987. - N_{\odot} 59. - P. 1942.$ 

2. Fujisawa, S. Fluctuation in two-dimensional stick-slip phenomenon observed with twodimensional frictional force microscope / S. Fujisawa // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 33. – P. 3752.

3. Lantz, M. A. Lateral stiffness of the tip and tip-sample contact in frictional force microscopy / M. A. Lantz // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. – P. 970.

4. Stoneham, A. Feature article: How do they stick together? The statics and dynamics of interfaces / A. Stoneham, M. Ramos // Philos. Mag. – 1993. – Vol. 67. – P. 797.

5. Benzi, R. The Mechanism of Stochastic Resonance / R. Benzi, A. Sutera, A. Vulpiani // J. of Phys. - 1981. - Vol. 14. - P. 453-457.

6. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка / В. С. Анищенко [и др.] // УФН. – 1999. – Т. 1. – С. 169.

7. Stochastic Resonance: Noise Enhanced Phase Coherence / A. Neiman [et al.] // Phys. Rev. E. – 1998. – Vol. 58. – N $_{2}$  6. – P. 7118–7125.
## БЛИЖНЕПОЛЬНЫЙ СКАНИРУЮЩИЙ МИКРОСКОП НА ОСНОВЕ ЭВАНЕСЦЕНТНОГО ОПТИЧЕСКОГО ЗОНДА

# С. А. Филатов<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, В. Н. Белый<sup>2</sup>, А. Л. Уласевич<sup>2</sup>, Н. А. Хило<sup>2</sup>, М. Н. Долгих<sup>1</sup>, Е. В. Батырев<sup>1</sup>, Г. С. Кучинский<sup>1</sup>, С. В. Дубовский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

**Аннотация.** С помощью численных и экспериментальных методов определены технические требования и особенности конструкции сканирующего ближнепольного оптического микроскопа, интегрированного с атомно-силовым микроскопом.

Ключевые слова: ближнепольная сканирующая микроскопия; атомно-силовая микроскопия; флуоресцентная микроскопия полного внутреннего отражения.

Введение. Развитие ближнепольной оптической микроскопии позволяет осуществить исследование и формирование наноразмерных структур с разрешением меньшим дифракционного предела, благодаря возможности регистрации присутствия в дальней зоне излучения следов взаимодействия сканирующего зондирующего излучения с наноразмерным объектом в так называемом ближнем световом поле, локализованном на расстоянии, много меньшем длины волны зондирующего излучения. Практическая реализация принципов ближнепольной микроскопии стала возможна благодаря интеграции с атомно-силовым микроскопом, что позволило обеспечить постоянство расстояния между зондом и образцом по оптическому сигналу, имеющему сильную нелинейную зависимость, вследствие интерференционных эффектов. Для создания локальной пространственной неоднородности оптического излучения с характерным размером 5-20 нм может быть использовано либо прохождение излучения через апертуру с размерами много меньше длины волны (так называемом апертурный метод), либо использование реального наноразмерного электрического диполя – квантовой точки, либо металлической наночастицы, как правило с эффектом гигантского комбинационного рассеяния (так называемый безапертурный метод).

Цель работы – разработка новой конструкции сканирующего ближнепольного оптического микроскопа с эванесцентным оптическим зондом для исследования пространственной структуры и свойств наноразмерных объектов. Особенностью эванесцентного оптического зонда является возможность создания локализованного светового поля в области пространства с разрешением много меньше длины волны применяемого излучения.

Известные технические решения, используемые при проектировании ближнепольных оптических микроскопов, как правило применяют опто-волоконные зонды и субволновые диафрагмы с диаметром много меньше длины волны падающего излучения, что требует обеспечения малого рабочего расстояния между зондом и исследуемым объектом, и обеспечивает возможность исследования поверхности объекта и его локальных свойств в тонком слое, толщиной несколько десятков нанометров [1–3]. При диаметре отверстия диафрагмы менее 160 нм, за диафрагмой формируется сложная структура экспоненциально затухающего эванесцентного электромагнитного поля, локализованного вблизи поверхности диафрагмы. На больших расстояниях наблюдаются лишь излучательные моды, причем выполненные оценки показывают, что для диафрагмы с отверстием до 5 нм мощность излучения в дальней зоне составляет 10<sup>-10</sup> от начального значения. При взаимодействии эванесцентного излучения с наноразмерным исследуемым объектом в ближней зоне, часть энергии электромагнитного поля может быть зарегистрирована оптическим фотоприемником в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от локальных оптических свойств наноразмерного образца (локальных значений отражения, преломления, поглощения и рассеяния света).

В разрабатываемом устройстве основным элементом является оптический зонд в виде эванесцентного бесселева светового пучка нулевого порядка. Такой пучок имеет цилиндрическую симметрию, яркий центральный максимум; его поле убывает экспоненциально при удалении от границы раздела. Важной характеристикой таких пучков является также высокая степень пространственной локализации плотности энергии вблизи границы раздела, непосредственно примыкающей к поверхности исследуемого материала. Основным преимуществом предлагаемого прибора является значительное увеличение срока эксплуатации оптического зонда (световой иглы), увеличение рабочего расстояния между зондом и образцом, возможность исследования приповерхностного слоя образца в пределах глубины, порядка длины волны зондирующего излучения; повышение чувствительности и качества изображения зондируемой поверхности образца.

Оптическая схема ближнепольного микроскопа с виртуальным бесселевым зондом представлена на рис. 1 и включает систему перемещения исследуемого образца, регистрирующую систему и систему интерференционного измерения расстояния зонд-объект. Основу системы составляет источник когерентного излучения с телескопом и поляризационным делителем, четвертьволновые пластины, отражательный аксикон и отражательные конические зеркала, формирующие конический пучок с большим углом конуса, усеченный конус (усеченный аксикон) полного внутреннего отражения для формирования на его нижнем основании эванесцентного бесселева зонда, а также фотоприемник, фокусирующий объектив детектирования отраженного от объекта оптического сигнала. Для измерения расстояния до поверхности объекта используется интерференционная система, которая содержит лазерный источник и поляризационный светоделитель, находящийся в контакте с призмой полного внутреннего отражения, который формирует две оптически связан-



Рис. 1. Схема ближнепольного микроскопа с оптическим бесселевым зондом, включающая систему перемещения исследуемого образца I, регистрирующую систему II, систему интерференционного измерения расстояния зонд-объект III: *1* – лазер; *2* – телескоп; *3* – поляризационный делитель; *4*, *16*, *18* – четвертьволновые пластины; *5* – отражательный аксикон; *6*, *7* – отражательные конические зеркала для формирования конического пучка с большим углом конуса; *8* – усеченный конический аксикон; *9* – фокусирующий микрообъектив; *10* – исследуемый объект; *11* – фотоприемник; *12* – система сканирования АСМ; *13* – лазерный диод; *14* – поляризационный светоделитель; *15* – призма полного внутреннего отражения (ПВО); *17* – отражающее зеркало; *19* – полуволновая пластина; *20* – система регистрации интерферограмм

ные ветви (опорное и объектное плечо), причем объектное плечо содержит в качестве отражательного элемента поверхность исследуемого объекта.

В процессе измерений на границе раздела между усеченной конической линзой и поверхностью образца формируется эванесцентный бесселев пучок (бесселев зонд) с узким квазибездифракционным центральным максимумом (рис. 2). Субволновой поперечный размер такого зонда сохраняется на расстоянии порядка длины волны зондирующего излучения, что обеспечивает неизменное поперечное разрешение на указанном расстоянии. В сравнении с аналогами, бездифракционность оптического зонда позволяет на порядок увеличить рабочее расстояние зонд – исследуемый образец. Важным преимуществом оптического зонда является отсутствие износа в процессе эксплуатации.

Конструктивной особенностью создаваемого ближнепольного микроскопа является использование эффекта нарушенного полного внутреннего отражения на плоской поверхности усеченной конической линзы, используемой для формирования бесселева пучка зондирующего оптического излучения, что позволяет реализовать режим исследования наноразмерных структур объекта методом флуоресцентной микроскопии полного внутреннего отражения (TIRF).

Установка и поддержание необходимого расстояния между зондом и поверхностью объекта осуществляется с помощью интерференционного измерителя расстояния. При этом использование специальных алгоритмов обра-



Рис. 2. Схема формирования бесселева пучка на цилиндрическом аксионе и характерное распределение интенсивности в пучке

ботки интерферограмм по смещению интерференционных полос позволяет с высокой точностью (порядка  $\lambda/20 - \lambda/30$ ) устанавливать и контролировать расстояние от зонда до поверхности. Кроме того, наклон интерференционных полос дает возможность контролировать параллельность выходной грани призмы к поверхности зондируемого объекта.

Таким образом, интерференционный измеритель расстояния и связанный с ним системой обратной связи пьезоэлектрический сканер позволяют обеспечить автоматизированный подвод объекта к зонду на заданное расстояние и поддержание этого расстояния постоянным в процессе перемещения образца относительно зонда.

**Методика эксперимента.** При разработке конструкции ближнепольного микроскопа применялась схема исследования непрозрачных образцов на отражение, при которой зонд подводится к образцу сверху, а объектив микроскопа собирает отраженное (рассеянное образцом) излучение, которое затем регистрируется фотоприемником, что позволяет реализовать также люминесцент-

ный режим работы с детектированием люминесцентного излучения объекта.

При проведении экспериментальных исследований использовался макетный образец ближнепольного микроскопа на основе специализированного атомно-силового микроскопа с флуоресцентным каналом регистрации оптического излучения (рис. 3). В конструкции ближнепольного микроскопа в качестве источника когерентного излучения применяли He-Ne лазер ( $\lambda = 663$  нм), рабочее расстояние между зондом и объектом превышало длину волны λ с разрешением не менее λ/3. Для подавления фоновых сигналов от объектов, расположенных вне фокальной плоскости изображающей оптической системы, использовался пространственный фильтр на основе конфокальной диафрагмы малого диаметра, изображение которого проецировалось в фокальную плоскость. В качестве настроечных образцов применялись калибровочные решетки TGQ, TGZ, SNG, в качестве источников излучения - лазерные диоды  $\lambda = 473$  нм и He-Ne лазер  $\lambda = 632,8$  нм (Melles Griot).



Рис. 3. Общий вид экспериментального стенда для исследования параметров ближнепольного микроскопа с виртуальным бесселевым зондом

Для моделирования оптических эванесцентных пучков использовались пакеты QuickField 6.1 и Matlab.

**Результаты и их обсуждение.** При реализации конструкции ближнепольного микроскопа для исследования биологических и техногенных объектов, находящихся в жидкой среде, зондирующее излучение падает на границу раздела усеченного аксиона под углом 62–65°, что приводит к эффекту полного внутреннего отражения с формированием в тонком слое жидкости, прилегающем к поверхности раздела эванесцентного поля. Участки исследуемого объекта толщиной до 100 нм, попавшие в область интенсивного эванесцентного поля, будут являться источником флюоресцентного излучения, в то время как остальные участки объекта останутся в невозбужденном состоянии. Реализация этого режима позволяет многократно улучшить соотношение сигнал–шум, позволяя определять положение молекул с точностью до 10 нм.

Выполненные при разработке конструкции ближнепольного микроскопа расчеты и оценки показывают, что при проведении исследований наноразмерных объектов необходимо учитывать особенности оптических процессов, происходящих при использовании локализованных электромагнитных полей, так как электромагнитные поля вблизи наноструктур существенно отличаются от распределения полей в объемных материалах, а также вблизи границы близко расположенных наноструктур. Вследствие локализации излучения в ограниченных частях пространства интенсивности таких полей могут приводить к возникновению нелинейно-оптических явлений. Кроме того, необходимо учитывать квантовые эффекты, приводящие к невозможности использования в расчетах классических подходов к оценке диэлектрической проницаемости наноразмерных объектов. В частности, при исследовании методами ближнепольной микроскопии полупроводниковых и металлических наночастиц наблюдаются резонансные эффекты, связанные с возбуждением плазмонов, вследствие взаимодействия излучения с электронами, которые могут свободно перемещаться относительно ионов кристаллической решетки. При этом глубина проникновения излучения в исследуемый объект составляет менее 50 нм.

Альтернативным способом формирования эванесцентного зонда может стать использование веерообразных гиперлинз из многочисленных повторяющихся тонких слоев, описанных в [4], которые позволяют преобразовать эванесцентные волны в распространяющиеся и осуществить непосредственную регистрацию изображений нанообъектов.

Заключение. Проведенные исследования позволили определить требования к конструкции ближнепольного микроскопа с оптическим зондом на основе эванесцентного излучения, обеспечивающего регистрацию изображений наноразмерных объектов и их локальных оптических характеристик. Результаты исследований подтвердили возможность возникновения нелинейных оптических эффектов при регистрации изображений наноразмерных проводящих структур. Интеграция зондовых методов атомно-силовой и оптической микроскопии позволяет говорить об эффективности предложенного метода исследования.

#### Список использованных источников

1. Физические методы исследования : учеб. пособие / А. В. Быков [и др.]; 1-е изд. – Тверь : ТГТУ, 2010. – 160 с.

2. Hecht, B. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications / B. Hecht, V. Deckert, O. Martin // The J. of Chem. Phys. -2000. - Vol. 112, No 18. - P. 7761–7774.

Новотный, Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт. – М. : Физматлит, 2011. – 314 с.
 Sun, J. Experimental demonstration of a non-resonant hyperlens in the visible spectral range /

J. Sun, M. I. Shalaev, N. M. Litchinitser // Nature Communications. - 2014. - Vol. 6.

## ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СТРУКТУР ИНДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

## Л. И. Гречихин<sup>1</sup>, М. Dähne<sup>2</sup>, Ю. Шмермбекк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь <sup>2</sup> Берлинский технический университет, Берлин, Германия

Аннотация. Рассматривается характер перестройки структуры поверхности Si(111) 7×7 в процессе напыления на нее атомов индия и образование элементов типа «гантель» и «звезда», завершающих заполнение первого напыленного слоя. Ключевые слова: кластеры; перестройка структуры; комплексные образования; напыление; туннельное сканирование; модель реконструкции поверхности кремния.

**Результаты и их обсуждение.** Поверхность Si(111) 7×7 является наиболее плотно упакованной. В связи с этим именно создание различного рода структур путем напыления на эту поверхность кремния различных элементов, например, металлов III группы Al, Ga, In и Tl, делает ее особенно интересной с точки зрения разработки элементов электроники нанометровых размеров. В настоящее время широкое применение в микроэлектронике нашли первые три из этого ряда металлов. По атомарному весу они существенно отличаются друг от друга: 13, 31 и 49, соответственно. Однако структура внешних, валентных оболочек этих элементов идентична, что делает их свойства во многом подобными. Так, напыление их на поверхности кристаллических тел приводит к образованию подобных по свойствам структур. Поэтому полученные для одного элемента результаты можно с уверенностью распространять и на другие элементы этой группы.

Сам по себе поверхностный слой кристаллической решетки кремния может представлять собой весьма сложную конструкцию из атомов этого слоя. На такой поверхности в зависимости от условий могут возникнуть различные варианты реконструкции. При сколе кристалла по поверхности (111) возникает реконструкция 2×1, эта структура метастабильна и постепенно переходит в реконструкцию 7×7.

В работе [1] представлена модель реконструкции чистой поверхности Si(111) 7×7. Кажущаяся симметрия двух половинок ромбообразного элемента нарушается некоторым различием их свойств.

Так, на рис. 1 этим половинкам даже присвоены различные наименования. Структура построена авторами работы [1] в соответствии с так называемой DAS-моделью (dimer-adatom-stacking fault) Такаянаги.

Ромбом обведена элементарная ячейка 7×7. Половина элементарной ячейки, содержащая дефект упаковки, помечена как FH (faulted half – по обозна-



Рис. 1. Модель реконструкции Si(111) 7×7

чению авторов модели); половина без дефекта упаковки помечена как UH (unfaulted half). На сканирующем туннельном микроскопе (CTM) изображение половины ячейки с дефектом упаковки выглядит несколько более яркой. Причина этого недостаточно ясна. Однако оказывается, что энергия связи осаждаемых металлов III группы с двумя указанными элементами ячейки 7×7 различна. Это определяет «очередность» осаждения атомов индия на указанные элементы реконструкции поверхности.

Предположим, что именно элементы FH оказываются предпочтительными при осаждении индия на поверхность Si(111) 7×7. В этом случае кластеры индия в процессе напыления вплоть до заполнения половины первого слоя (0,5 ML) будут образовываться главным образом на элементах FH. Это следует из рис. 2.

Следует отметить, что в данном случае именовать группы атомов индия, осажденные на элементы реконструкции кремния, кластерами индия можно

лишь условно. Дело в том, что атомы индия, осаждаясь на поверхности кремния, не создают собственной независимой структуры, а лишь вписываются в структуру элементов реконструкции кремния. Такое совместное наложение осажденного индия на элемент FH кремния схематически представлено на рис. 3.

Границы образовавшейся комплексной структуры являются в то же время и границами трех примыкающих к ней треугольных элементов, что радикально изменяет



Рис. 2. Покрытие поверхности кремния кластерами индия при заполнении первого слоя менее половины [2]



Рис. 3. Образование комплекса «элемент реконструкции кремния с осажденными атомами индия» (индий выделен более крупно)

структуру соседних элементов и делает их энергетически невыгодными для осаждение индия. Экспериментальные данные подтверждают, что деформирование структур и вызванный этим «запрет» на осаждение индия распространяется не только на соседние элементы, но и на «соседей второго порядка».

В процессе дальнейшего напыления индия на поверхности появляются кластерные образования на элементах второго типа. При этом кластеры не образуются, как это отмечалось выше, на соседних элементах и «соседях второго порядка» (рис. 4). Структуры, возникающие на элементах реконструкции двух типов, представляют собой пары сопряженных не сторонами, а вершинами треугольных элементов индия. Образуются кластерные структуры типа «гантель».

Дальнейшее напыление индия приводит к завершению построения структуры первого напыленного слоя, представленной на рис. 5. При этом образуются сопряженные кластерные структуры типа «звезда», которые могут быть представлены следующим образом (рис. 5).



Рис. 4. Структура поверхности при заполнении первого слоя индия более половины [3]



Рис. 6. Образование кластеров индия на поверхности Si(111) при заполнении первого слоя [3] ML = 12

В центральной части «звезды» просматриваются атомы кремния, достаточно четко выделяющиеся на рис. 6. Это адатомы (см. рис. 1), окружающие угловую ямку, единую для всех шести элементов реконструкции, объединившихся в «звезду». Они располагаются вышеосновного поверхностного слоя кремния. Остальные атомы поверхности кремния расположены глубже, и поэтому на рис. 6 не просматриваются.

Заключение. Анализ имеющихся литературных данных, а также полученные авторами экспериментальные результаты позволили построить модель, описывающую закономерности процесса напыления индия на поверхность Si(111) 7×7.



Рис. 5. Кластерное образование индия «звезда» на поверхности Si(111) 7×7

#### Список использованных источников

1. Structure analysis of Si(111) 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction / K. Takayanagi [et al.] // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 164.

2. Formation and electronic states of In nanoclusters on the Si(111)  $7\times7$  surface / Jung Hoon Byun [et al.] // Phys. Rev. B 79. – 2009. – P. 235319.

3. Анализ поверхностных явлений при напылении индия на кремний / Л. И. Гречихин [и др.]. – Минск : Право и экономика, 2015.

## **ABSTRACTS**

#### PLENARY SESSION

#### MATERIALS SCIENCE OF POLYMER NANOCOMPOSITES NEEDS NEW EXPRESS-METHODS AND INSTRUMENTS

#### A. I. SVIRIDENOK, A. V. KRAVTSEVICH

Grodno Branch «Research Center of Resources-Saving Problems» of A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Grodno, Belarus

Abstract. In paper analysis of the problem of development and production of new polymer nanocomposites is discussed.

Keywords: polymer nanocomposites; indentation.

#### SCANNING PROBE METHODS APPLICATIONS IN DIAGNOSTICS OF NANOMODIFICATED THERMOPLASIC ELASTOMERS

T. E. SUKHANOVA<sup>1</sup>, T. A. KUZNETSOVA<sup>2</sup>, M. E. VYLEGZHANINA<sup>1</sup>, V. M. SVETLICHNYI<sup>1</sup>, T. I. ZUBAR<sup>2</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia <sup>2</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. In this paper, scanning probe methods applications for determination of morphological characteristics and the local mechanical and tribological properties (the local elastic modulus, microhardness, the friction coefficient and friction force) of polyimide-containing thermoplastic elastomers and nanocomposites based on with silicone polysiloxane copolymers are demonstrated. Dependence of experimental values of friction forces and coefficients for samples under study, on the scanning area is established. Significant differences in surface morphology of composite films in relation with composition are founded. The introduction of silicone polysiloxane copolymers in concentrations above 10 wt.% give in result the microphase separation in the samples and plasticization effects.

**Keywords:** scanning probe methods; AFM; nanoindentation; nanotribology; thermoplastic elastomers; nanocomposites.

#### NANOTECHNOLOGY AND ADDITIVE TECHNOLOGIES, AS TECHNOLOGIES «BOTTOM-UP»

#### S. A. CHIZHIK

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** The paper substantiates the development of production based on additive technologies. Presents Activities carried out in the Republic of Belarus, for the development of this direction, are presented. The possibilities of transfer of additive technologies at the micro-level.

Keywords: nanotechnologies «bottom-up»; additive technologies; 3D-printing; scanning probe microscopy.

#### MAGNETIC RESONANCE FORCE MICROSCOPY **OF FERROMAGNETIC NANOSTRUCTURES**

#### V. L. MIRONOV

Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. Magnetic resonance force microscopy (MRFM) is one of new diagnostic methods for the investigation of spin resonant properties of different materials. The applications of MRFM for the analysis of spectra and spatial modes of magnetization oscillations in a wide range of planar ferromagnetic nanostructures are discussed.

Keywords: ferromagnetic resonance; magnetic resonance force microscopy; ferromagnetic nanostructures.

#### ATOMIC FORCE MICROSCOPE AS A METHOD TO STUDY THE MECHANICAL PROPERTIES OF BLOOD CELLS. **CORRELATION WITH HEMORHEOLOGICAL PROPERTIES**

#### N M ANTONOVA

Dept. Biomechanics, Institute of Mechanics, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

Abstract. A short review is made of the possibilities to use for the study of the mechanical properties of cells as the main research method of atomic force microscopy (AFM). The relation between the obtained with AFM results and those with other mechanical and rheological methods are analyzed. The application of AFM method to study the mechanical properties of red blood cells in patients with type 2 diabetes mellitus (T2DM) and healthy individuals is shown.

Keywords: AFM; blood cells; the local modulus of elasticity; rheological properties of blood; red cell deformability.

#### INFLUENCE OF ION-PLASMA TREATMENT ON INTERNAL STRESSES IN THREE-LAYER Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> MICROCANTILEVERS

#### I. I. AMIROV, R. V. SELUYKOV, V. V. NAUMOV

Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology, Yaroslavl, Russia

Abstract. The results of the study treatment effect of three layer Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> microcantilever in dense argon plasma RF inductive discharge their residual stresses are presented. Internal stresses determined by the magnitude of the bending microcantilevers and X-ray analysis of the data. It is shown that depending on the conditions in the plasma processing film Pt develop as tensile stresses and compression stresses.

Keywords: belayer microcantilever; metal film; the internal stress; the processing plasma; X-ray analysis.

#### SOME USEFUL TECHNIQUES OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY

#### A. G. TEMIRYAZEV

#### Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Fryazino Branch, Fryazino, Russia

Abstract. We consider examples of the use of three scanning modes: the dissipation mode for high lateral resolution scanning; the vertical mode for the study of surfaces with a developed profile; the multiple scanning with the drift compensation for obtaining a series of magnetic force microscopy images. Keywords: atomic force microscopy; scanning probe microscopy, magnetic force microscopy.

#### CURRENT ASPECTS OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY

S. N. MAGONOV, M. SURTCHEV, S. A. BELIKOV

NT-MDT Development Inc., Tempe, USA

**Abstract.** Recent advances in atomic force microscopy (AFM) are demonstrated by studies of sample surfaces and local mechanical and electric properties. Compositional imaging of complex materials with combined AFM/Raman and AFM/IR set-ups is described with examples obtained on polymer blends.

**Keywords:** atomic force microscopy; mechanical properties; viscoelasticity; electric properties; AFM/IR; AFM/Raman

#### Session 1

## APPLICATION OF THE SPM METHODS FOR PHYSICAL RESEARCH. RELATED PROBLEMS OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF NANOSTRUCTURES, MICRO- AND NANOMECHANICS, MICRO- AND NANOTRIBOLOGY

#### RESONANCE CHARACTERISTICS OF FIBER PROBE-TUNING FORK SYSTEM WORKING IN SHEAR FORCE AND TAPPING MODES IN LIQUID

### D. S. FILIMONENKO<sup>1</sup>, V. M. YASINSKII<sup>1</sup>, A. SMIRNOV<sup>2</sup>, E. ROSTOVA<sup>2</sup>, S. SEKATSKII<sup>2</sup>

<sup>1</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland

Abstract. The behavior of the resonance frequency and Q factor of SNOM probes operating in shear force and tapping modes in liquid is investigated in the case of double resonant montage of the fiber probe onto the tuning fork. Considerable difference in the relationship between Q factor and immersion depth for straight and bent fiber probes is revealed. It can be assumed that bent fiber probe offer an advantage over straight probe when working in liquid at small immersion depths.

Keywords: fiber optic probes; scanning near-field optical microscopy (SNOM).

#### INDENTATION OF A SPHERO-CONICAL PUNCH INTO A CONTINUOUSLY INHOMOGENEOUS BY DEPTH ELASTIC HALF-SPACE

L. I. KRENEV<sup>1,2</sup>, E. V. SADYRIN<sup>1</sup>, S. M. AIZIKOVICH<sup>1,2</sup>, A. S. VASILYEV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia <sup>2</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

**Abstract.** In the present paper, the axially symmetric static problem about the interaction of a smooth sphero-conical punch and an inhomogeneous layer bonded to an elastic half-space is considered. Young's modulus and Poisson ratio of the layer vary by depth according to arbitrary functional laws. The mixed problem on indentation of a sphero-conical punch into a continuously inhomogeneous half-space is reduced to a system of dual integral equations. The kernel transforms are approximated with the expressions of special kind, allowing to obtain the analytical solution. Using the asymptotic method, the numerically-analytical approximate solution is constructed.

Keywords: punch; integral equations; inhomogeneous half-space.

#### THE STRUCTURE OF FULLERITE-BISMUTH FILMS

L. V. BARAN

Belarusian State University, Minsk, Belarus

Abstract. By methods of atomic-force microscopy and X-ray, the structure and phase composition of fullerite-bismuth films with differing metal content (from 2 up to 5 at % Bi) were investigated. The films received from the combined atomic-molecular flow on substrates of the monocrystal silicon. Also the dependences of the size of structural elements, key parameters of a roughness of the surface and phase composition of the films upon the metal content were established.

Key words: atomic-force microscopy, fullerite-bismuth films, phase composition, roughness of surface.

#### SURFACE MORPHOLOGY CHANGES OF NANOCRYSTALLINE AL–SI–N FILMS AFTER ANNEALING

T. A. KUZNETSOVA<sup>1</sup>, V. A. LAPITSKAYA<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>, V. V. UGLOV<sup>2</sup>, N. T. KVASOV<sup>2</sup>, V. I. SHYMANSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Abstract.** The surface microstructure and roughness of nanocrystalline Al–Si–N films with 6 and 30 at. % Si content in the initial state and after annealing in vacuum at of 600, 800 and 900 °C were investigated using atomic force microscopy.

Keywords: atomic force microscopy; nanocrystalline films; Al-Si-N; crystallites; roughness; annealing.

#### VISUALISATION OF GRAPHENE WITH COMBINED SPM-RAMAN METHOD FOR NANOELECTRONIC DEVICES AND NANOSENSORS

I. A. KOMAROV, I. I. BOBRINETSKIY, A. V. EMELIANOV

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd, Russia

Abstract. In this work we investigate SPM methods for visualization of topographic features of ps-laser modified graphene.

Keywords: SPM; laser; graphene; raman sp

#### EXPERIMENTAL AND THEORETICAL RESEARCH OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE TWO-LAYER NIO-NI COATING DEPOSITED ON THE SI SUBSTRATE

E. V. SADYRIN<sup>1</sup>, B. I. MITRIN<sup>1</sup>, S. S. VOLKOV<sup>1,2</sup>, L. I. KRENEV<sup>1,3</sup>, A. L. NIKOLAEV<sup>3</sup>, T. I. ZUBAR<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia
 <sup>2</sup> M. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia
 <sup>3</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
 <sup>4</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** The two-layer NiO-Ni coating was deposited by magnetron sputtering on the Si substrate. The mechanical properties of the obtained coating were researched using the results of the nanoindentation series. The parameters of coating and substrate microgeometry were studied using atomic-force microscopy (AFM). A comparison of the experimental results with the results obtained

using the mathematical model that takes into account the features of the internal structure of the coating was conducted. The effect of thin surface oxide film on the effective Young's modulus of the coating in nanoscale was demonstrated.

Keywords: nanoindentation; AFM; two-layer coating; thin films; magnetron sputtering; Young's modulus; mathematical modeling.

#### EVALUATION OF FRICTION COEFFICIENT FOR COATINGS ON THE BASE OF MOLIBDENIUM NITRIDE USING OSCILLATION TRYBOMETRY METHOD

S. O. ABETKOVSKAIA<sup>1</sup>, T. A. KUZNETSOVA<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>, U. V. CHIKUNOU<sup>1</sup>, T. I. ZUBAR<sup>1</sup>, B. WARCHOLINSKI<sup>2</sup>, A. GILEVICH<sup>2</sup>, O. ŁUPICKA<sup>2</sup>, M. H. GHAEMI<sup>3</sup>, A. GRZYMKOVSKA<sup>3</sup>, A. MISZCZAK<sup>4</sup>

<sup>1</sup> The A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland

<sup>3</sup> Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

<sup>4</sup> Gdynia Maritime University, Gdynia, Poland

Abstract. Measurements of friction coefficient of wear-resistance coatings deposited on stainless steel substrate were performed using oscillation tribometry method on the base of atomic force microscopy. The values of friction coefficient were obtained for two series of coatings on the base of molybdenum nitride: Mo<sub>2</sub>N and Mo(C)N system. The addition of even a small percentage of carbon (7%) in the coating of molybdenum nitride reduces the values of friction coefficient of coating and makes its tribological properties more homogeneous. Increasing the amount of carbon up to 18% does not lead to a further change in friction coefficient of coatings.

Keywords: oscillation tribometry; thin coatings; molybdenum nitride; friction coefficient; tuning fork.

#### ASSESSMENT OF STRENGTH PROPERTIES OF HIGHLY POROUS SILICA WITH USING SEMICONTACT ATOMIC FORCE MICROSCOPY

#### E. A. SOSNOV

Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. A method of evaluating the strength properties of highly porous materials based on semicontact atomic force microscopy was proposed. The structural characteristics and the Young's modulus of silica MT-17a with a regular porosity were received.

Keywords: highly porous silica; atomic force microscopy; Young's modulus.

#### APPLICATION OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY FOR INVESTIGATING OF SURFACE MORPHOLOGY OF THE THIN FILMS, FORMED BY ION-ASSISTED DEPOSITION

Y. S. YAKOVENKO<sup>1</sup>, I. I. TASHLYKOVA-BUSHKEVICH<sup>2</sup>, S. M. BARAISHUK<sup>3</sup>, I. S. TASHLYKOV<sup>1</sup>, O. M. MIKHALKOVICH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Pedagogical University named after M. Tank, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus <sup>3</sup> Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus

Abstract. In this paper the results of study surface topography of thin films Al - 1.0 at.% Cr, Al - 1.5 at.% Fe, formed on glass substrates by ion - assisted deposition are discussed. The resulting values of the films roughness are shown. We discuss the process of the films formation. Keywords: morphology; roughness; thin film; ion-assisted deposition.

#### COMBINED MICROSCOPY INVESTIGATION OF THE ALUMINUM ALLOYS SURFACE

O. O. STOLYAROVA<sup>1,2</sup>, T. I. MURAVYEVA<sup>1</sup>, D. L. ZAGORSKIY<sup>1, 3, 4</sup>, N. A. BELOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia
 <sup>2</sup> National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia
 <sup>3</sup> Institute of Crystallography of RAS, Moscow, Russia
 <sup>4</sup> Gubkin Oil and Gas University, Moscow, Russia

Abstract. The work is devoted to investigation of new antifriction multicomponent aluminum alloys.

The complex microscopy technique was used for investigation of the surface of different alloys, the correlation between SEM and AFM data was estimated. The surface was investigated in virgin state (after casting) and after different types of heat treatment - homogeneous annealing at 400 °C and annealing at 500 °C (with quenching).

It was shown that each heat treatment transforms the structure of the alloys. Only soft phase component spheroidization and partial dissolution of  $\Theta$ -phase take place during the homogenization annealing (at 400 °C). The heat treatment at 500°C leads additionally to spheroidization of silicon-phase, at the same time the quantity of  $\Theta$ -phase decrease dramatically.

Keywords: scanning probe microscopy;

### MORPHOLOGY AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF OXIDE COATINGS ON ALUMINIUM ALLOY D16 OBTAINED BY MAO IN ELECTROLYTE WITH THE ADDITIVE COMPOSITION TiC + $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T. I. ZUBAR<sup>1</sup>, T. A.KUZNETSOVA<sup>1</sup>, A. I. KOMAROV<sup>2</sup>, V. I. KOMAROVA<sup>2</sup>, E. N. MYASOEDOV<sup>3</sup>, V. A. LAPITSKAYA<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>, B. I. MITRIN<sup>4</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Joint Institute of Mechanical Engineering, Minsk, Belarus

<sup>3</sup> Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

<sup>4</sup> Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract. We investigated the morphology and tribological properties of oxide coatings obtained on aluminum alloy D16 by micro-arc oxidation using silicate-alkaline electrolytes with different concentrations of composite nanoparticles  $TiC + \alpha - Al_2O_3$  by atomic force microscopy. The friction force and friction coefficient between the AFM tip and the coatings surface were determined. The dependence of the tribological properties and roughness on the concentration of additives in the electrolyte was determined.

**Keywords:** atomic force microscopy; oxide coating; aluminum alloy; electrolyte; nanoparticles; morphology; tribological properties; roughness.

#### ANALYSIS OF THE SURFACE OF EXPERIMENTAL ALUMINUM ALLOYS BEFORE AND AFTER TRIBOLOGICAL TESTS

T. I. MURAVYEVA<sup>l</sup>, O. O. STOLYAROVA<sup>l,2</sup>, B. YA. SACHEK<sup>l</sup>, A. M. MEZRIN<sup>l</sup>, D. L. ZAGORSKIY<sup>l, 3, 4</sup>

<sup>1</sup> Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia
 <sup>2</sup> National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia
 <sup>3</sup> Institute of Crystallography of RAS, Moscow, Russia
 <sup>4</sup> Gubkin Oil and Gas University, Moscow, Russia

**Abstract.** The work is devoted to investigation of the surface of new antifrictional multicomponet aluminum alloys. The samples were tested before and after the tribological tests. The combination of SEM and SPM techniques was used. The influence of heat treatment regimes on mechanical and tribological properties of experimental samples was investigated. The high-temperature treatment (500 °C, followed by quenching and aging) increase the hardness. On the contrary, the heat treatment at lower temperature (400 °C, homogenization annealing) leads to decrease of hardness and increase of plasticity. The process of mass-transfer at the contact surfaces was determined using SEM and SPM methods. This mass-transfer leads to formation of the films of secondary structures. The thickness of these films was measured by SPM.

**Keywords:** scanning probe microscopy; electron microscopy; antifriction materials; tribological studies electron microscopy; antifriction materials; heat treatment.

#### AFM INVESTIGATION OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS MODIFICATION BY SILICON RESIN

M. E. VYLEGZHANINA<sup>1</sup>, T. A. KUZNETSOVA<sup>2</sup>, A. L. DIDENKO<sup>1</sup>, L. A. MYAGKOVA<sup>1</sup>, A. A. KUTIN<sup>1</sup>, T. I. ZUBAR<sup>2</sup>, I. V. GOFMAN<sup>1</sup>, V. M. SVETLICHNYI<sup>1</sup>, V. V. KUDRYAVTSEV<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>2</sup>, T. E. SUKHANOVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia <sup>2</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** Using AFM method, thermoplastic elastomers prepared on the base of multiblock (segmented) co-polyimides, modified by the introduction of silicone polysiloxane copolymers were investigated. Such materials exhibit high thermal and thermo-oxidative stability and can be used as a heat and wear resistant coatings and membranes of aromatic hydrocarbons from mixtures thereof. Comparison of mechanical properties of the samples at the micro- and macro level was done.

Keywords: AFM; segmented co-polyimides; thermoplastic elastomers; silicon resins; composites.

# THE LANGMUIR FILMS OF QUANTUM DOTS MIXED WITH LIQUID CRYSTAL FORMATION

A. S. CHUMAKOV<sup>1,2</sup>, AMMAR J. K. AL-ALWANI<sup>1,2</sup>, I. A. GORBACHEV<sup>1,2</sup>, A. V. ERMAKOV<sup>1,2,3</sup>, E. M. SOLDATENKO<sup>1,2</sup>, A. A. KLETSOV<sup>1,2</sup>, E. G. GLUKHOVSKOY<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Saratov State University, Saratov, Russia

<sup>2</sup> Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems Saratov, Russia <sup>3</sup> Institute of Materials Research and Engineering, A\*STAR, Singapore

Abstract. In this work the features of the formation of Langmuir films of mixtures of liquid crystal and quantum dots CdSe / CdS / ZnS. It is shown that the selection of specific optimal factors (temperature, concentration, the ratio of the components of the solution) is possible to obtain a continuous monolayer of particles and their transfer to a solid support for further usage.

Keywords: monolayers; quantum dots; Langmuir-Blodgett technology; photovoltaics.

#### EVALUATION OF ADHESIVE FORCES AND THE SPECIFIC SURFACE ENERGY OF ZIRCONIA STABILIZED BY YTTRIA WITH ALUMINA ADDITIONS CERAMIC BY AFM METHOD

T. KUZNETSOVA<sup>1,2</sup>, T. ZUBAR<sup>1</sup>, T. ZHDANKO<sup>2</sup>, S. CHIZHIK<sup>1,2</sup>, H. GHAEMI<sup>3</sup>, A. ZYKOVA<sup>4</sup>, K. LOBACH<sup>4</sup>, S. SAYENKO<sup>4</sup>, Y. SVITLYCHNYI<sup>4</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus
 <sup>2</sup> Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
 <sup>3</sup> Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland
 <sup>4</sup> NSC Kharkov Institute Physics&Technology NASU, Kharkov, Ukraine

Abstract. The adhesive forces and the specific surface energy of ceramic material surfaces are very important for further tribological and biomedical applications of ceramics. Partially stabilized zirconia (zirconium oxide) is popular for manufacturing various medical products.  $ZrO_2$  stabilized by  $Y_2O_3$  with additions of 5 wt% alumina was produced by slip casting method with a subsequent sintering. Structure and chemical composition of ceramic surface were analysed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The adhesive forces were measured by means of atomic force microscopy (AFM) method. Parameters of specific surface energy show some range of values. Results demonstrate the importance of evaluation not only total surface specific energy but its local parameters in the points of additives concentration on the surface of material.

Keywords: ceramics; composites; AFM; adhesive forces; specific surface energy.

# RESEARCH OF THE SURFACE OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS WITH IDENTIFICATION OF VARIOUS PHASES IN THE AFM LATERAL FORCES MODE

T. A. KUZNETSOVA<sup>1</sup>, T. I. ZUBAR<sup>1</sup>, K. A. SUDILOVSKAJA<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>, A. L. DIDENKO<sup>2</sup>, V. M. SVETLICHNYI<sup>2</sup>, M. E. VYLEGZHANINA<sup>2</sup>, T. E. SUKHANOVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

**Abstract**. The microstructure of the surface of thermoplastic elastomers was investigated using atomic force microscopy (AFM) and taking into account the identification of various phases by lateral forces image contrast. Thermoplastic elastomers were synthesized by a modification of polyimides (PI) addition of dianhydrides and diamines of various molecular mass. Control of the phases distributed on the films surface will allow directly to form the surface characteristics of such materials at their synthesis for tribological applications.

Keywords: atomic force microscopy (AFM); thermoplastic elastomers; phases; lateral forces.

#### MORPHOLOGY AND COEFFICIENT OF FRICTION RESEARCH OF THE SURFACE OF Zr-Si-N PROTECTIVE COATINGS BY AFM

T. A. KUZNETSOVA<sup>1,2</sup>, T. I. ZUBAR<sup>1</sup>, S. N. MAGONOV (JR)<sup>2</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1,2</sup>, B. WARCHOLINSKI<sup>3</sup>, O. LUPICKA<sup>3</sup>, A. S. KUPRIN<sup>4</sup>, V. D. OVCHARENKO<sup>4</sup>, G. N. TOLMACHEVA<sup>4</sup>, V. S. GOLTVYANITSA<sup>5</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
 <sup>2</sup> Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
 <sup>3</sup> Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland
 <sup>4</sup> NSC Kharkov Institute Physics&Technology NASU, Kharkov, Ukraine
 <sup>5</sup> LLC «Real», Zaporozhye, Ukraine

**Summary.** The surface microstructure and coefficient of friction of vacuum arc coatings of Zr-Si-N systems with the range of Si content 0–2.8 weight. % were investigated using atomic force microscopy.

**Keywords:** atomic force microscopy (AFM); wear resistance coverings; Zr–Si–N; nanocomposite; surface; friction forces; friction coefficients.

#### SURFACE MODIFICATION OF POLYMER THIN FILMS BY PLASMA OF RADIO FREQUENCY MAGNETRON DISCHARGE

A. V. SMIRNOV, V. S. ATKIN, I. A. GORBACHEV, A. I. GREBENNIKOV, I. V. SINEV, V. V. SIMAKOV

National Research Saratov State University

Abstract. The methods of scanning probe microscopy (SPM) investigated the surface morphology of the thin films of polystyrene, a modified plasma frequency magnetron discharge. An analysis of SPM images of the treated surface revealed the morphology of the film surface. The structure of the film is a plurality of microdomains arranged in chains with a width and an average of 0.21 microns long and 1.8 microns, respectively. Their appearance is due to microphase separation by centrifugation.

Keywords: thin film, polystyrene, plasma treatment.

# INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURES BY PROBE METHODS: SCANNING ELECTRON AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY METROLOGICAL SUPPORT

S. A. FILATOV, S. A. CHIZHIK, E. V. BATYREU, H. S. KUCHYNSKI, M. N. DOLGIKH, O. S. FILATOVA, E. I. YRUINOK

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus

Abstract. Metrology problem of probe methods is necessary condition of contemporary methods development of characterization of nanostructures, nanomaterials and nanoindustry in whole. Recent developed at the A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus methodologies for measurement have passed validation in Belarus State Metrology Institute and can be used in investigation practice. Simultaneously there is a necessity for creation of new standard samples and methodologies for measurement performing and certificated laboratories foundation for supply advanced surface characteristics and material properties measurements by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: scanning probe microscopy; uniformity of measurements ensuring.

### Session 2

#### APPLICATION OF THE SPM METHODS FOR CHEMICAL RESEARCH

#### AFM-ANALYSIS OF LANGMUIR-BLODGETT FILMS THICKNESS

#### I. V. PARIBOK

Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** A number of methodological aspects for measurement of Langmuir-Blodgett films thickness by Atomic Force Microscopy have been described. The advantages of different approaches used for investigation of thin-film coatings based on surfactants and inorganic micro- and nano-particles have been analyzed.

Keywords: Langmuir-Blodgett films; Atomic Force Microscopy.

#### STATISTICAL ANALYSIS FOR THE STUDY OF SURFACE STRUCTURE OF POLYMERIC MEMBRANES BY ATOMIC FORCE MICROSCOPE

T. S. SAZANOVA<sup>1</sup>, K. V. OTVAGINA<sup>1, 2</sup>, A. E. MOCHALOVA<sup>2</sup>, I. V. VOROTYNTSEV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia <sup>2</sup> N. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract.** The surface structure of nonporous polymeric membranes was studied using atomic force microscopy. The latter were a block and graft copolymers chitosan-acrylonitrile with uniform structure. Particle size distribution estimated using methods of mathematical statistics by approximation of histograms. The accuracy of approximation was estimated with Pearson fitting criterion. Results of the atomic force scanning and the physical testing were compared. It was shown that the type of structural modification (block and graft copolymerization) influences on surface topographic and mechanical properties of studied polymers.

Keywords: atomic force microscopy; nonporous polymeric membranes; particle size distribution.

#### TRANSFORMATION OF STRUCTURE OF CARBON MATERIALS IN THE COURSE OF THERMAL PROCESSING

#### A. V. VASYUKOV<sup>1</sup>, S. M. TKACHEV<sup>2</sup>, P. M. POLJASHKEVICH<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Formation Establishment «Polotsk State University», Novopolotsk, Belarus <sup>2</sup> Open Joint-Stock Company «Naftan», Novopolotsk, Belarus

**Abstract.** Results of atomic force microscopy of a microrelief of a surface of coke and its products thermal processing, carbonization and graphitation testifies to change under the influence of high temperatures of structure of clusters of a toroidal kind. In coke they were generated for the account polycondensation components of the oil rests, including asphaltene-resinous substances. It is shown that toroidal formations, characteristic for crude coke, have diameter at level of 40–50 nanometers. In process thermal processing and carbonization their size decreases accordingly till 25–30 and 8–12 nanometers. Graphitation subjected preliminary carbonization samples is accompanied by transition of a quantity of carbon in a crystalline state (graphite) formation of toroidal formations in diameter of 8–14 nanometers and regularly located pores having about the same values in diameter.

**Keywords:** crude coke; the calcinated coke; carbonization; graphitation; atomic force microscopy; structure elements; a structure; toroidal klasters.

# FORMATION AND SURFACE MORPHOLOGY OF THE POLYSACCHARIDE CONTAINING MULTILAYER FILMS

A. N. KRASKOUSKI<sup>1</sup>, V. I. KULIKOUSKAYA<sup>1</sup>, E. A. GRACHEVA<sup>1</sup>, V. A. DOBUSH<sup>1</sup>, DINH THI THU THUY<sup>2</sup>, LUU VAN CHINH<sup>2</sup>, LE THI MAI HUONG<sup>3</sup>, V. E. AGABEKOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
<sup>2</sup> Institute of Natural Products Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam
<sup>3</sup> Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Hanoi, Vietnam

**Abstract.** Mono- and multilayer films containing polyhexamethylene, chitosan, carboxymethyl cellulose and dimethylchitosan were formed by the layer-by-layer method. The morphology of the obtained films was investigated by atomic force microscopy and contact angle was determined by the Sessile drop technique. The possibility of a creating a polysaccharide containing multilayer coatings with a uniform smooth defect-free surface with a roughness <0.5 nm was shown. It was found that all formed mono- and multilayer films are hydrophilic: the value of contact angle less than 40°.

Keywords: thin films; polysaccharides; polyhexamethylene; AFM; roughness; contact angle.

#### FORMATION AND MORPHOLOGY OF LANGMUIR–BLODGETT BILAYER OF STEARIC ACID AND COPPER COMPLEX OF 2,4-HENEICOSANEDIONE

#### A. E. SALAMIANSKI, K. I. DUBATOUKA, V. E. AGABEKOV

Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** Langmuir–Blodgett (LB) 4.3 nm thick bilayer with a smooth uniform surface (roughness Rms  $\sim 0.4$  nm) was obtained from stearic acid (SA) and copper complex of 2,4-heneicosanedione (HDCu) on silicon substrate by simultaneous formation of alternating SA and HDCu monolayers.

**Keywords:** Langmuir–Blodgett films; stearic acid; copper complex of 2,4-heneicosanedione; atomic-force microscopy; morphology; microtribometer.

#### ELEMENTS OF STRUCTURE OF THE HEAVY OIL RESTS AND THEIR CHANGE IN PROCESS OF THERMAL AND THERMOOXIDIZING INFLUENCE

S. M. TKACHEV<sup>1</sup>, A. V. VASYUKOV<sup>2</sup>, N. P. SJUHOVILO<sup>2</sup>, P. M. POLJASHKEVICH<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Open Joint-Stock Company «Naftan», Novopolotck, Belarus <sup>2</sup> Formation Establishment «Polotsk State University», Novopolotsk, Belarus

Abstract. Results of optical and atomic force microscopy of a microrelief of a surface of tar, oil bitumens and coke testifies to presence in their structures of multilevel, self-similar, hierarchical clasters of the toroidal kind, which are relatives on a structure and formed of asphaltene-resinous substances. It is shown that toroidal formations of asphaltene-resinous substances with the sizes of 15–20 (thickness) and 40–50 (diameter) nanometers exist at the oil rest even at temperatures of process of its coking (450–510 °C).

**Keywords:** tar; bitumen; coke; optical and atomic force microscopy; structure elements; asphaltene; structure; toroidal claster.

## Session 3

## APPLICATION OF THE SPM METHODS FOR BIOLOGICAL RESEARCH

#### EXPERIMENTAL AND THEORETICAL BASIS OF AFM DIAGNOSTICS OF ONCOLOGICAL PATHOLOGY AT THE CELLULAR LEVEL

#### M. N. STARODUBTSEVA, E. E. KONSTANTINOVA, I. E. STARODUBTSEV, N. S. KUZSHEL, D. R. PETRENYOV, N. I. YEGORENKOV

<sup>1</sup> Gomel State Medical University, Gomel, Belarus
 <sup>2</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
 <sup>3</sup> Institute of Radiobiology of the NAS of Belarus, Gomel, Belarus

**Abstract.** The physical and mechanical image of cell surface that is integral characteristics of cell state can be formed on the basis of the set of the obtained by the atomic force microscopy parameters of its physical and mechanical properties. The physical and mechanical images of the surface of human skin fibroblasts, epithelial cancer cells A549, HEP-2c and MCF-7. The set of basic AFM parameters of the physical and mechanical image of cell surface was determined. That included local elastic modulus, sliding friction force and adhesion force between AFM tip and cell surface, fractal dimension of sliding friction force maps, dependence of fractal dimension on scaling factor for axis. Difference in the physical and mechanical images of the cell surface for various types and subtypes of cancer cells as well as cancer and non-cancer cells was revealed.

Key words: atomic force microscopy; physical and mechanical properties; cellular surface; fibroblast; cancer cell.

#### AFM TECHNIQUES OF INDUSED OSTEOARTHROSIS TREATMENT'S CONTROL IN ANIMALS

M. I. IGNATOVSKII<sup>1</sup>, D. B. KAREV<sup>2</sup>, B. D. KAREV<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Belarus
 <sup>2</sup> Grodno State Medical University, Grodno, Belarus
 <sup>3</sup> Clinical Hospital of an Emergency Medical Service, Grodno, Belarus

**Abstract.** Modelling of osteoarthrosis and approbation of therapy with using platelets rich plasma were carried out. Investigations of the results of the coxofemoral joint surface's therapy were performed with atomic force microscopy method. Efficiency of treatment technique with using natural biological cultures was demonstrated.

Keywords: osteoarthrosis; atomic force microscopy; platelets rich plasma.

#### TEMPERATURE EFFECTS ON STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ERYTHROCYTE AND PLATELETS MEMBRANES BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

G. B. MELNIKOVA<sup>1</sup>, N. S. KUZHEL<sup>1</sup>, T. N. TOLSTAYA<sup>1</sup>, O. N. SHYSHKO<sup>2</sup>, E. E. KONSTANTINOVA<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Belorussian State Medical University, Minsk, Belarus

Abstract. Morphological changes and local mechanical properties of membranes of erythrocytes and platelets in patients with acute coronary syndrome and type 2 diabetes, nephropathy and hypertension at incubation 42-47 °C with an interval of 2 °C for 40 and 60 min had been analyzed by using atomic force microscopy.

**Keywords:** atomic force microscopy; erythrocytes; platelets; elasticity modulus; adhesion strength; incubation at high temperatures.

#### BIOLOGICAL CELLS' AFM-IMAGES FRACTAL DIMENSION CHANGING DURING DATA SCALING

I. E. STARODUBTSEV, M. N. STARODUBTSEVA

Gomel State Medical University, Gomel, Belarus

**Abstract.** We investigate AFM-images fractal dimension changing for various surfaces during data scaling in a wide range of values.

Keywords: fractal dimension; AFM-images, data scaling.

#### ATOMIC FORCE MICROSCOPY INVESTIGATION OF IRRADIATED SKIN FIBROBLASTS OF PATIENT WITH FANCONI ANEMIA

L. V. KUKHARENKO<sup>1</sup>, TH. SCHIMMEL<sup>2</sup>, H. FUCHS<sup>3</sup>, M. BARCZEWSKI<sup>2</sup>, T. V. SHMAN<sup>4</sup>, A. V. TARASOVA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Belorussian State Medical University, Minsk, Belarus
 <sup>2</sup> Institute of Applied Physics, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany
 <sup>3</sup> University of Munster, Munster, Germany
 <sup>4</sup> Belarussian Center for Pediatric Oncology and Hematology, Minsk, Belarus

Abstract. In the present study atomic force microscopy measurements of cellular topography, adhesion and stiffness combined with fluorescence microscopy were used for the mechanical properties investigation of the skin fibroblasts from patient with Fanconi anemia before and after exposure to  $\gamma$ -radiation. The pulsed force imaging mode for atomic force microscope was used to study relative difference in local stiffness and adhesion of Fanconi anemia fibroblasts surface before and after exposure to  $\gamma$ -radiation.

Key words: atomic force microscopy; cellular adhesion; fibroblasts.

#### AFM DIAGNOSTICS OF THE RADIATION DAMAGE OF EXTRACELLULAR MATRIX AFTER RADIATION THERAPY

V. A. TIMOFEEVA<sup>1</sup>, G. V. BELKOVA<sup>1</sup>, S. L. KOTOVA<sup>1</sup>, K. V. BABAK<sup>2</sup>, M. V. KOCHUEVA<sup>3</sup>, A. V. MASLENNIKOVA<sup>4</sup>, A. B. SOLOVIEVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia
 <sup>2</sup> N. I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia
 <sup>3</sup> Nizhny Novgorod Regional Clinical Oncological Clinic, Nizhny Novgorod, Russia
 <sup>4</sup> Nizhny Novgorod State Medical Academy of the Russian Ministry of Health, Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract.** Using atomic force microscopy (AFM), we have studied the texture of the extracellular matrix of internal organs at the micro- and nanoscale after the ionizing radiation treatment, in order to establish early radiation damage in the collagen-built structures of these organs. We conducted experiments on the irradiation of internal organs (bladder and rectum) of experimental animals in the dose of 2 Gy in vivo, and a histological and AFM studies of the extracellular matrix 1 day, 1 week and 1 month post-irradiation. The histological study did not reveal any significant alterations of the bladder and rectum's morphology, independently of the time passed after the irradiation. On the contrary, the AFM study revealed morphology changes already 1 week post-irradiation (of the inflammatory type), while 1 month post-irradiation it showed clear signs of fibrosis. Thus, we have demonstrated that AFM is a sensitive technique for an early detection of radiation damage in collagen-containing organs.

**Keywords:** atomic force microscopy; nano- and microtopography; extracellular matrix; collagen; radiation damage.

#### THE CELL STRUCTURES RESEARCH BY FLUORESCENT AND PROBE MICROSCOPY

S. A. FILATOV, S. A. CHIZHIK, V. V. CHIKUNOV, E. V. BATYREU, H. S. KUCHYNSKI, S. S. POTENKO, V. O. BOGRECOV, O. S. FILATOVA, M. N. DOLGIKH, S. V. DUBOUSKI

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. Peculiarities of realization hardware and software of AFM and fluorescence microscopy investigational complex with automatized estimation in vitro of morphological and functional characteristics of live biological cells during vital activity processes are described and discussed. Keywords: scanning probe microscopy (SPM); fluorescent microscopy.

#### THE ADDITIVE TECHNOLOGY FOR SCANNING PROBE MICROSCOPY: OPPORTUNITIES AND PROSPECTS

S. A. FILATOV, S. A. CHIZHIK, E. V. BATYREU, H. S. KUCHYNSKI, M. N. DOLGIKH, O. S. FILATOVA, N. A. GAVRILENKO, E. I. YRUINOK

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** Basic constructions of AF microscope such as housing, scanner, probe holder have been developed and manufactured on 3D printers with use of additive technologies. Good results have been achieved with use of PLA and HIPS as constructive materials during thermal stabilization of whole construction of AF microscope being exploited in controllable atmosphere.

Keywords: additve manufacture (AM); 3D printing; scanning probe microscopy.

#### Session 4

### NEW SPM TECHNIQUES. MODELING MICRO- AND NANOSCALE PROCESSES USING SPM DATA

#### POWER HEAT EXCHANGE IN THE ZONE OF PROBE CONTACT ATOMIC FORCE MICROSCOPE WITH THE SURFACE

M. A. BONDARENKO, IU. IU. BONDARENKO, S. A. BILOKON

Cherkassy State Technological University, Cherkassy, Ukraine

Abstract. The mechanisms of energy exchange and transformation are studied in the article. These processes take place in the measuring instrument (probe) of an atomic force microscope in the study of solid surface materials. Mathematical modeling of the heating process conducted for the individual components of the measuring unit of an atomic force microscope (AFM). Equivalent thermal circuit AFM compiled and studied than confirmed the adequacy of the developed mathematical models.

**Keywords:** atomic force microscope; heat energy exchange; heat loss; the equivalent thermal circuit.

# THIN COATING THICKNESS DETERMINATION USING AFM EXAMINATION OF THE SURFACE

#### E. V. SADYRIN, B. I. MITRIN, I. YU. ZABIYAKA

#### Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract. The method for measurement and processing of the AFM thin film research results is described. The method was tested on the example of the experimental TiN ion-plasma deposited coating sample. The comparison of the described method with the thickness measurement using optical microscope was carried out.

Keywords: coating thickness; coating roughness; atomic-force microscopy.

#### NEAR-FIELD SCANNING MICROSCOPE WITH EVANESCENT OPTICAL PROBE

S. A. FILATOV<sup>1</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>1</sup>, V. N. BELYI<sup>2</sup>, A. L. ULASEVICH<sup>2</sup>, N. A. KHILO<sup>2</sup>, M. N. DOLGIKH, E. V. BATYREU<sup>1</sup>, H. S. KUCHYNSKI<sup>1</sup>, S. V. DUBOUSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>2</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics, of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** Described technical requirements and peculiarities of construction of scanning near field optical microscope, integrated with AF microscope that were determined by application of numerical and experimental methods.

**Keywords:** near-field scanning microscopy, atomic force microscopy, total internal reflection fluorescence (TIRF) microscopy.

#### FORMATION OF COMPLEX INDIUM STRUCTURES ON THE SILICON SURFACE

L. I. GRECHIHIN<sup>1</sup>, M. DÄHNE<sup>2</sup>, Y. SHMERMBEKK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus <sup>2</sup> Technical University of Berlin, Berlin, Germany

**Abstract.** The structure transformation nature of the surface of Si(111)  $7 \times 7$  is considered during the indium atoms sputtering on the silicon surface and the formation of the elements such as «dumbbell» and «star» that complete filling of the first sprayed layer.

**Keywords:** clusters, structure transformation; complex formation; sputtering; tunnel scanning; reconstruction model of the silicon surface.

## СОДЕРЖАНИЕ

# Пленарное заседание

Свириденок А. И., Кравцевич А. В. Материаловедению полимерных нанокомпозитов	
нужны новые экспресс-методики и приборы	3
Суханова Т. Е., Кузнецова Т. А., Вылегжанина М. Э., Светличный В. М., Зубарь Т. И.,	
Чижик С. А. Возможности применения зондовых методов в диагностике наномодифи-	
цированных термоэластопластов	8
Чижик С. А. Нанотехнологии и аддитивные технологии как технологии «снизу-вверх»	18
Миронов В. Л. Магнитно-резонансная силовая микроскопия ферромагнитных структур	
Антонова Н. М. Атомно-силовая микроскопия как метод изучения механических свойств	
клеток крови. Корреляция с реологическими свойствами	26
Амиров И. И., Селюков Р. В., Наумов В. В. Влияние ионно-плазменной обработки на вну-	
тренние напряжения в трехслойных Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> микрокантилеверах	31
<i>Темирязев А. Г.</i> О некоторых полезных методиках атомно-силовой микроскопии	37
Магонов С. Н., Сурчев М., Беликов С. А. Современные аспекты атомно-силовой микро-	
скопии	43

## Секция 1

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ. СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ НАНОСТРУКТУР, МИКРО-, НАНОМЕХАНИКИ, МИКРО-, НАНОТРИБОЛОГИИ

Филимоненко Д. С., Ясинский В. М., Смирнов А., Ростова Е., Секацкий С. Исследование	
резонансных свойств системы оптоволоконный зонд-кварцевый камертон в жидкости	
для режимов shear force и tapping mode	49
Кренев Л. И., Садырин Е. В., Айзикович С. М., Васильев А. С. Внедрение сфероконического	
штампа в непрерывно-неоднородное по глубине упругое полупространство	54
Баран Л. В. Структура пленок фуллерит-висмут	61
Кузнецова Т. А., Лапицкая В. А., Чижик С. А., Углов В. В., Квасов Н. Т., Шиманский В. И.	
Изменение морфологии поверхности нанокристаллических пленок Al-Si-N под дей-	
ствием отжига	66
Комаров И. А., Бобринецкий И. И., Емельянов А. В. Визуализация графена с помощью комби-	
нированных АСМ-Раман методов для устройств наноэлектроники и сенсорной техники	71
Садырин Е. В., Митрин Б. И., Волков С. С., Кренев Л. И., Николаев А. Л., Зубарь Т. И. Экс-	
периментальное и теоретическое исследование механических характеристик двухслой-	
ного покрытия NiO-Ni, нанесенного на Si подложку	76
Абетковская С. О., Кузнецова Т. А., Чижик С. А., Чикунов В. В., Зубарь Т. И., Вархолин-	
ски Б., Гилевич А., Лупиика О., Геми М. Х., Гжымковска А., Мишчак А. Определение	
коэффициента трения покрытий на основе нитрила молиблена метолом осциллиру-	
ного та та части по правити и по со	81
Соснов $F$ 4. Онечка произостина свойств высокопористого кремиезема с использова-	01
нием полуконтактного режима атомно-силовой микроскопии	87
r sign in the second seco	

Яковенко Ю. С., Барайшук С. М., Ташлыкова-Бушкевич И. И., Ташлыков И. С., Михалко-	
<i>вич О. М.</i> Применение метода атомно-силовой микроскопии для исследования морфо- логии поверхности тонких пленок, сформированных методом ионно-ассистированного	
осаждения	94
Столярова О. О., Муравьева Т. И., Загорский Д. Л., Белов Н. А. Комплексное микроско- пическое исследование поверхности алюминиевых сплавов	99
<ul> <li>Зубарь Т. И., Кузнецова Т. А., Комаров А. И., Комарова В. И., Мясоедов Е. Н., Лапицкая В. А., Чижик С. А., Митрин Б. И. Морфология и трибологические свойства оксидных покрытий на алюминиевом сплаве Д16, полученных микродуговым оксидированием в электролите с композиционной добавкой ТіС + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li></ul>	05
Вылегжанина М. Э., Кузнецова Т. А., Диденко А. Л., Мягкова Л. А., Кутин А. А., Зубарь Т. И., Гофман И. В., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Чижик С. А., Суханова Т. Е. Исследо- вание модификации термоэластопластов кремнийорганическими смолами методом АСМ 1	118
Чумаков А. С., Аммар Ж. К. Аль-Альвани, Горбачев И. А., Ермаков А. В., Солдатенко Е. М., Клецов А. А., Глуховской Е. Г. Формирование ленгмюровских монослоев смесей кванто- вых точек и жилкого кристалла	25
Kuznetsova T., Zubar T., Zhdanko T., Chizhik S., Ghaemi H., Zykova A., Lobach K., Sayenko S., Svitlychnyi Y. Evaluation of adhesive forces and the specific surface energy of zirconia	
stabilized by yttria with alumina additions ceramic by AFM method 1 Кузнецова Т. А., Зубарь Т. И., Судиловская К. А., Чижик С. А., Диденко А. Л., Светличный В. М., Вылегжанина М. Э., Суханова Т. Е. Исследование поверхности полимерных термоэла-	.29
стопластов с выявлением различных фаз в режиме латеральных сил ACM	.37
Куприн А. С., Овчаренко В. Д., Толмачёва Г. Н., Голтвяница В. С. Исследование морфоло- гии и коэффициента трения поверхности защитных покрытий Zr–Si–N методом ACM 1 Смирков 4. В. Аткин В. С. Горбацёв И. 4. Греберников 4. И. Синёв И. В. Симаков В. В.	44
Смарнов И. Б., Имкан Б. С., Гороачев И. И., Греденников И. И., Синев И. Б., Симаков В. Б. Модификация тонких пленок полистирола в плазме высокочастотного магнетронного разряда	49
Филатов С. А., Чижик С. А., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Долгих М. Н., Филатова О. С., Юринок Е. И. Зондовые методы исследования наноструктур: проблемы метрологиче- ского обеспечения сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии	53

## Секция 2

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Парибок И. В. АСМ-анализ толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт	157
Сазанова Т. С., Отвагина К. В., Мочалова А. Е., Воротынцев И. В. Статистический ана-	
лиз при изучении структуры поверхности полимерных мембран на основе хитозана	
с помощью атомно-силового микроскопа	163
Васюков А. В., Ткачев С. М., Поляшкевич П. М. Трансформация структуры углеродных	
материалов в процессе термической обработки	169
Красковский А. Н., Куликовская В. И., Грачева Е. А., Добыш В. А., Динь Тхи Тху Тхуй,	
Лиу Ван Чинь, Ле Тхи Май Хыонг, Агабеков В. Е. Формирование и морфология поверх-	
ности полисахаридсодержащих мультислойных пленок	176
Соломянский А. Е., Дубатовка Е. И., Агабеков В. Е. Формирование и морфология бислоя	
Ленгмюра-Блоджетт стеариновой кислоты и медного комплекса 2,4-генейкозандиона	183
Ткачев С. М., Васюков А. В., Суховило Н. П., Поляшкевич П. М. Элементы структуры	
тяжелых нефтяных остатков и их изменение в процессе термического и термоокисли-	
тельного воздействия	189

281

# Секция 3

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Стародубцева М. Н., Константинова Е. Э., Стародубцев И. Е., Кужель Н. С., Петренёв Д. Р.,	
Егоренков Н. И. Теоретико-экспериментальные основы АСМ-диагностики онкологиче-	
ской патологии на клеточном уровне	196
Игнатовский М. И., Карев Д. Б., Карев Б. Д. АСМ-методики контроля за лечением инду-	
цированного остеоартроза у животных	201
Мельникова Г. Б., Кужель Н. С., Толстая Т. Н., Шишко О. Н., Константинова Е. Э., Чи-	
мембраны эритропитов и тромбопитов метолом атомно-силовой микроскопии	206
Стародубиев И Е. Стародубиева М. Н. Изменение фрактальной размерности при мас-	200
штабировании АСМ-изображений биологических клеток	210
Kukharenko L. V., Schimmel Th., Fuchs H., Barczewski M., Shman T. V., Tarasova A. V. Atomic	
force microscopy investigation of irradiated skin fibroblasts of patient with fanconi anemia	214
Тимофеева В. А., Белкова Г. В., Котова С. Л., Бабак К. В., Кочуева М. В., Масленникова А. В.,	
Соловьева А. Б. АСМ-диагностика радиационного повреждения внеклеточного матрик-	
са при лучевой терапии	220
Филатов С. А., Чижик С. А., Чикунов В. В., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Потенко С. С.,	
Богреиов В. О., Филатова О. С., Долгих М. Н., Дубовский С. В. Исследования клеточных	
структур методами флуоресцентной и зондовой микроскопии	226
Филатов С. А., Чижик С. А., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Долгих М. Н., Филатова О. С.,	
Гавриленко Н. А., Юринок Е. И. Аддитивные технологии в сканирующей зондовой ми-	
кроскопии: возможности и перспективы	231
r · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

## Секция 4

## НОВЫЕ МЕТОДИКИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

Бондаренко М. А., Бондаренко Ю. Ю., Билоконь С. А., Андриенко В. А. Энергетический	
теплообмен в зоне контакта зонда атомно-силового микроскопа с исследуемой поверх-	
ностью	235
Садырин Е. В., Митрин Б. И., Забияка И. Ю. Определение толщины тонкого покрытия	
по результатам АСМ-исследования поверхности	242
Тихомиров А. А., Шевяков В. И. Исследование явления стохастического резонанса для	
повышения разрешающей способности статического метода АСМ	248
Филатов С. А., Чижик С. А., Белый В. Н., Уласевич А. Л., Хило Н. А., Долгих М. Н., Ба-	
тырев Е. В., Кучинский Г. С., Дубовский С. В. Ближнепольный сканирующий микроскоп	
на основе эванесцентного оптического зонда	253
Гречихин Л. И., Dähne М., Шмермбекк Ю. Образование комплексных структур индия	
на поверхности кремния	260
Abstracts	264

Научное издание

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

#### Сборник докладов XII Международной конференции

Минск, 18-21 октября 2016 г.

Редактор Т. С. Климович Художественный редактор Т. Д. Царева Технический редактор О. А. Толстая Компьютерная верстка Л. И. Кудерко

Подписано в печать 12.10.2016. Формат 70×100 $^1/_{16}$ . Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 23,08+0,49 вкл. Уч.-изд. л. 20,2. Тираж 120 экз. Заказ 204.

Издатель и полиграфическое исполнение: Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.