

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Сборник докладов
XI Международной конференции

Минск, 21–24 октября 2014 г.

Минск
«Беларуская навука»
2014

УДК 53.086(082)
ББК 22.338я43
М54

Редакционная коллегия:

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор С. А. Чижик (председатель),
кандидат биологических наук Е. Э. Константинова,
кандидат технических наук А. Л. Худoley,
кандидат технических наук Т. А. Кузнецова,
С. О. Абетковская, Г. Б. Мельникова

М54

Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. XI Междунар. конф., Минск, 21–24 окт. 2014 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2014. – 186 с. : ил.
ISBN 978-985-08-1775-4.

В сборнике представлены материалы XI **Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии»** (БелСЗМ-2014). Содержание докладов отражает последние достижения ученых Беларуси, России, Украины, Польши, Германии, США, Саудовской Аравии в развитии и применении методов сканирующей зондовой микроскопии для решения научных и технических задач, а также затрагивает фундаментальные и прикладные вопросы физики, химии и биологии.

Адресуется научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам физических, химических, медицинских, биологических и технических специальностей учреждений высшего образования.

УДК 53.086(082)
ББК 22.338я43

ISBN 978-985-08-1775-4

© Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, 2014
© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука», 2014

Пленарное заседание

УДК 001.8

КАК СОКРАТИТЬ РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ НАНОНАУКОЙ И НАНОИНДУСТРИЕЙ

А. И. Свириденко

*Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения
Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Гродно, Беларусь*

Аннотация. Рассматривается проблема передачи знаний из сферы нанонауки в nanoиндустрию. Показана необходимость концентрации ресурсов на наиболее актуальных для развития экономики Беларуси направлениях – развития международного сотрудничества, подготовки квалифицированных кадров для науки и производства, усиления внимания к проблемам безопасности нанотехнологий и наноматериалов.

Ключевые слова: нанонаука, nanoиндустрия, полимерные нанокомпозиты, визуализация nanoобъектов и nanoявлений, безопасность и экология.

Введение. Темпы, объемы и результативность нанонаучных и нанотехнологических исследований и разработок устойчиво нарастают (рис. 1), активно превращая их результаты в продукты nanoиндустрии [1].

В анализе [2], выполненном по заказу Министерства образования и науки Российской Федерации, приведен перечень 100 ведущих нанотехнологических научно-образовательных центров, активно работающих в 12 странах Америки, Европы и Азии (рис. 2) [2].

Представляет интерес методика оценки научно-образовательных nanoцентров, характеризующая комплексный подход к организации их деятельности. В качестве примеров рассмотрим описание деятельности представителей наиболее крупных nanoинвесторов США (Стэнфордская Лаборатория nanoиндустрии Стэнфордского университета) и Китая (Национальный центр nanoнауки и технологии Китая).

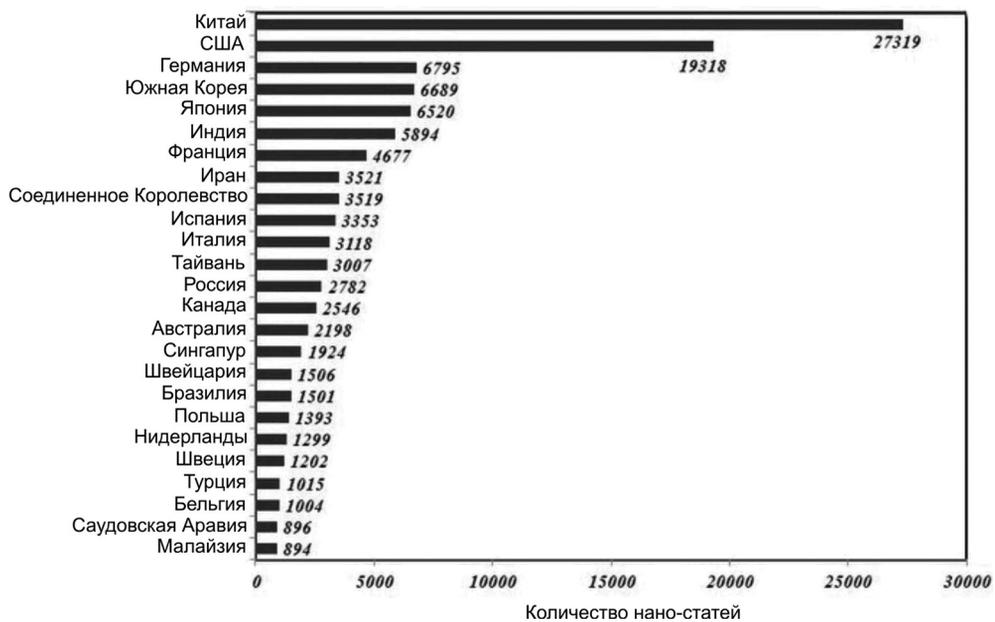


Рис. 1. Страны мира, наиболее активно публикующие результаты наноисследований и наноразработок (2000–2012 гг.)

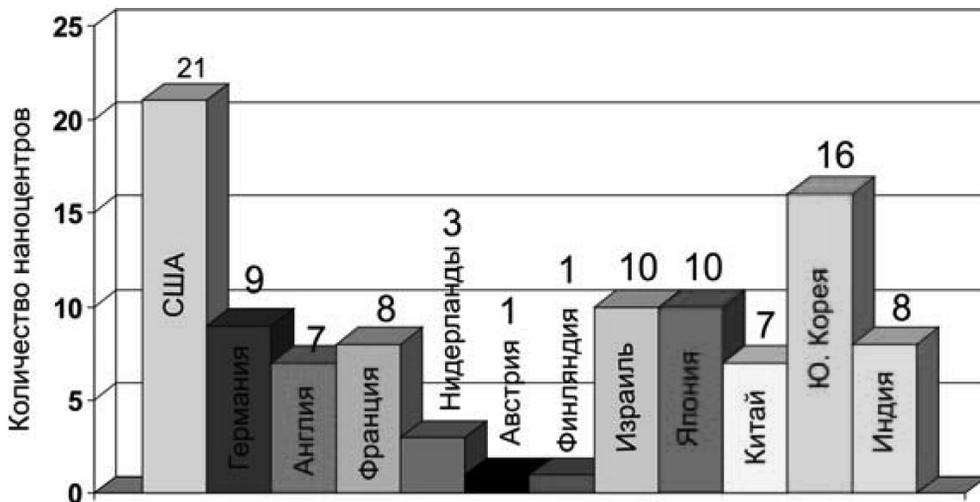


Рис. 2. Рейтинг лучших нанотехнологических центров мира

| | |
|------------------------------|--|
| <i>Наименование</i> | Стэнфордская Лаборатория нанондустрии Стэнфордского университета (The Stanford Nanofabrication Facility) |
| <i>Аббревиатура</i> | SNF |
| <i>Входит в состав</i> | Университет Стэнфорда |
| <i>Адрес</i> | Stanford Nanofabrication Facility Paul G. Allen Building 420 Via Palou Mall Stanford, CA 94305 -4070 Tell: (650) 725-3664 |
| <i>Эл. адрес</i> | www.snf.stanford.edu/about/index.html |
| <i>Контактное лицо</i> | Roger T. Howe William E. Ayer Professor Faculty Director Phone: (650) 723-8030 E-mail: rhowe@stanford.edu |
| <i>Вид деятельности</i> | 1. Фундаментальные исследования 2. Прикладная наука (НИР и ОКР) |
| <i>Специализация</i> | 1. Биоинженерия и биомедицина 2. Нанoeлектроника 3. Энергетика 4. Фундаментальная физика 5. Микроэлектромеханические системы (МЭМС)/нанoeлектромеханические системы (НЭМС) 6. Нанотрубки и провода 7. Фотоника и оптоэлектроника |
| <i>Отраслевой сегмент</i> | 1. Биотехнологии 2. Электроника и ИТ 3. Энергетика |
| <i>Отраслевой субсегмент</i> | Биотехнологии: 1. Медицинские исследования 2. Клиническая диагностика 3. Медицинские приборы Электроника и ИТ: 1. Магнитные материалы 2. Нанотехнологические инструменты для электроники 3. Электроника 4. Оптоэлектроника Энергетика: 1. Устройства теплообмена и преобразования энергии |
| <i>Продуктовый сегмент</i> | 1. Наноструктурные монокристаллические материалы 2. Твердые наночастицы 3. Наноразмерные тонкие пленки и покрытия |
| <i>Структура продукта</i> | 1. Основной продукт: исследования 2. Сопутствующий продукт: семинары, тренинги, курсы |
| <i>Финансовая поддержка</i> | Национальный научный фонд (NSF) в рамках NNIN |

1. Общие сведения

Научно-исследовательские работы в настоящее время распространяются на оптику, МЭМС, биологию, химию, а также электронику и изготовление наноструктур.

2. Место в структуре

Входит в состав Национальной сети нанотехнологической инфраструктуры (National Nanotechnology Infrastructure Network (NNIN)), которая финансируется за счет Национального научного фонда (NSF).

3. Партнерство

Лаборатория создана как для исследователей из Стэнфорда, так и из других государственных промышленных и научных учреждений. Ориентирована на создание динамичного и взаимодополняющего сообщества исследователей, которые сегодня составляют NSF.

Сотрудничает со всеми университетами, входящими в состав NNIN.

4. Исследовательская деятельность

| Направления исследований | |
|-----------------------------------|--|
| Биоинженерия и биомедицина | 1. Молекулярная биоинженерия для медицины и биотехнологий 2. Структуры и функции биологических систем 3. Технологии МРТ и их применение |
| Нанoeлектроника | 1. Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) или молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) 2. Наноструктурные органические материалы для электроники, энергетики и датчиков 3. Конструирование твердых (устойчивых к воздействию) систем, проектирование интегральных микросхем (VLSI) |
| Энергетика | 1. Теплообмен и преобразование энергии в наноразмерных полупроводниковых механизмах, напоминающие устройства фазового перехода, микрофлюидный теплоотвод, технологии на возобновляемых источниках энергии 2. Электродатализ для производства энергии, фотоэлектрохимическое преобразование энергии 3. Органическая электроника, моделирование наноматериалов и развитие материалов для возобновляемых источников энергии и их устойчивого применения |

Направления деятельности: МЭМС/НЭМС, нанотрубки и провода, фотоника и оптоэлектроника, фундаментальная физика.

5. Образовательная деятельность

5.1. База обучения

В образовательных программах участвуют все департаменты университета:

1) Департамент физики; 2) Департамент химии; 3) Департамент электроники и т. д.

5.2. Программы обучения

1. Полное среднее образование включает программы:

- получения опыта в области исследований;
- NanoLearn в новой науке;
- нанотехнологии.

2. Образование для бакалавров.

3. Нанотехнологии для всех.

4. Дистанционное обучение, включающее и партнерские программы:

– **Stanford NNIN Computing Facility (SNCF)** – **представляется инфраструктурой** Национальной нанотехнологической сети (NNIN), которая финансируется Национальным научным фондом (NSF). Цель SNCF – обеспечение вычислительными возможностями исследователей из академических и промышленных кругов для моделирования наноразмерных процессов.

– Стэнфордская лаборатория нанохарактеристик (SNL) – оказание помощи исследователям в получении полезных данных и знаний о характеристиках материалов с использованием современных средств.

6. Планирование работы

Тематика исследований зависит от Национального научного фонда (ННФ) США, так как фонд выделяет гранты на приоритетные исследования.

7. Конкурентные преимущества и недостатки

7.1. Преимущества

- Наличие в списке программ дистанционного обучения.
- Наличие большого количества фундаментальных разработок.

7.2. Недостатки

Связь с коммерческим сектором только через подчиненные лаборатории и НОЦ. Отсутствие явного партнерского сотрудничества с промышленностью (при этом заявлена открытость для исследований с коммерческим сектором).

| | |
|---------------------------|--|
| <i>Наименование</i> | Национальный центр нанонауки и технологии Китая (National Center for Nanoscience and Technology of China) |
| <i>Аббревиатура</i> | NCNST |
| <i>Входит в состав</i> | Является независимой коммерческой организацией |
| <i>Адрес</i> | National center for nanoscience and technology No.11 ZhongGuanCun BeiYiTiao, 100190 Beijing, P. R. China |
| <i>Эл. адрес</i> | www.english.nanoctr.cas.cn |
| <i>Контактное лицо</i> | Тел: + 8610–62652116 Факс: + 8610–62656765 E-mail: webmaster@nanoctr.cn Профессор нанобиомедицины Guangjun Nie – niegj@nanoctr.cn Профессор наномедицины Xing-Jie Liang – liangxj@nanoctr.cn Профессор в области наноматериалов Weiguo Chu – wgchu@nanoctr.cn Профессор в области нанопроизводства Qixiang Wang – wangqx@nanoctr.cn |
| <i>Вид деятельности</i> | 1. Фундаментальные исследования 2. Прикладная наука 3. Производство образцов, мелких и крупных серий |
| <i>Специализация</i> | Наноматериалы и их производство |
| <i>Отраслевой сегмент</i> | 1. Наномедицина и нанобиотехнология 2. Нанoeлектроника 3. Нанoeнергетика 4. Безопасность нанотехнологий |

| | |
|-----------------------------|--|
| <i>Отраслевой сегмент</i> | 1. Разработка и применение наносоставных материалов 2. Эффекты феномена самосборки наноматериалов 3. Нанотехнологические стандарты и нанобиологические эффекты |
| <i>Продуктовый сегмент</i> | 1. Наносоставные материалы 2. Новofункциональные фотоэлектрические материалы 3. Встроенные фотоник-приборы 4. Наночастицы антиискрового покрытия силиконового каучука |
| <i>Структура продукта</i> | 1. Основной продукт: научно-исследовательские проекты 2. Сопутствующий: семинары, симпозиумы, образовательная программа подготовки докторов наук 3. Дополнительный: учебные пособия, периодические издания |
| <i>Финансовая поддержка</i> | Федеральный бюджет |

1. Общие сведения

Национальный центр нанонауки и технологии Китая (НЦННТ) – федеральный научный центр, основанный в 2003 г. Китайской Академией наук совместно с Министерством образования Китая, а также Университетами Пекина и Цинхуа. Специализация НЦННТ – наноматериалы и их производство: наномедицина и нанобиотехнология, наноэлектроника, наноэнергетика, безопасность нанотехнологий.

2. Место в структуре

НЦННТ является независимой некоммерческой организацией и финансируется из федерального бюджета.

3. Партнерство

Сотрудничает с Институтом физики, Институтом химии под эгидой Китайской Академии наук, Университетом Пекина, Университетом Цинхуа.

Осуществляет международное сотрудничество с научными центрами и университетами США, Европы, Японии и России.

4. Исследовательская деятельность

НЦННТ создает общественную технологическую платформу, открытую для китайского и международного участия и партнерства, оснащенную новейшим оборудованием.

Основные программы:

- разработка и применение наносоставных материалов,
- нанобиологические эффекты,
- нанотехнологические стандарты,
- новofункциональные фотоэлектрические материалы.

5. Образовательная деятельность

НЦННТ на своей базе предлагает образовательную программу подготовки докторов наук (Ph. D. degree) по направлениям: физика и физическая химия (в наномасштабах) для китайских и иностранных слушателей. Продолжительность обучения 3–4 года. Набор 120 человек в год. Стоимость обучения 40 000 юаней в год. В случае успешного выполнения программы выдается диплом, в случае защиты диссертации присваивается степень доктора наук.

6. Планирование работы

Осуществляется Советом директоров при участии Академического совета и согласуется с Национальным советом по нанотехнологиям и министерствами по направлению исследований.

7. Конкурентные преимущества и недостатки

7.1. Преимущества

• На основе созданной общественной технической платформы НЦННТ имеет доступ к различным научно-исследовательским проектам.

- Наличие самого совершенного и уникального оборудования.
- Издание ежемесячного научного журнала «Nanoscale».
- Активное международное сотрудничество.

7.2. Недостатки

• программы обучения только для слушателей, имеющих степень магистра или получивших высшее образование.

- недостаточное количество направлений образования (только 2).

В вышеприведенной информации четко видны тематическая специализация исследований и разработок, схемы управления и финансирования, качество научных кадров и научно-приборной базы, взаимодействие с партнерами, подготовка кадров высокой квалификации (магистров и докторов наук), повышение квалификации коллег из других научно-образовательных организаций и промышленности. Приводится информация о конкурентных преимуществах и недостатках каждой анализируемой организации.

В топовом списке находятся наноцентры из четырех стран, сопоставимых с Беларусью: кроме Израиля, это Австрия, Нидерланды и Финляндия.

Проблемы нанотехнологического развития Беларуси. Исходя из современных тенденций развития нанотехнологической деятельности и учитывая имеющийся научный, кадровый и производственный потенциал, в Беларуси в ближайшее время целесообразно сконцентрировать усилия на решении как минимум следующих проблем и вопросов:

- интенсификация исследований и особенно инженерных разработок в области конструкционного и функционального материаловедения;
- развитие исследований в таких специфических нанотехнологических направлениях, как создание отечественных **3D-технологий формирования изделий** из нанокompозитов, наномодифицированного топлива и других высокоэнергетических средств, нанодобровений;
- расширение исследований и разработок в области создания отечественного наноизмерительного, нанодиагностического и учебного приборостроения;
- ускоренное создание доступных (по ценам и срокам выполнения работ) наноизмерительных центров коллективного пользования дорогостоящими уникальными приборами;
- создание групп и лабораторий, занимающихся вопросами стандартизации и безопасности работ с нанотехнологиями и наноматериалами;

– создание условий для высококачественной подготовки кадров для нанонауки и индустрии;

– организация постоянного кадрового мониторинга с целью выявления и поддержки высоких профессионалов в области нанодетальности, способных генерировать новые идеи и организовывать научный и инновационный процессы.

Анализ показывает, что на пути слаженного решения вышеназванных задач все более отчетливо вырисовываются проблемы взаимодействия ученых, работающих в сфере нанонауки и инженеров, готовых реализовать (коммерциализировать) научные предложения. Пока связь нанонауки и наноиндустрии не реализована.

Как сократить расстояние между нанонаукой и наноиндустрией? Проблем здесь очень много. Кратко затронем некоторые из них: способы передачи знаний, развитие полимерного наноматериаловедения, стандартизация и нанобезопасность.

Передача и практическое применение нанознаний. Психологически инженеру, работающему с технологиями III и IV технологических укладов, очень трудно представить, например, что нанокompозит, который он должен конструировать, производить и делать из него детали, имеет невидимую наноструктуру. Он должен уметь мысленно визуализировать. Так мог делать гениальный ученый-инженер Никола Тесла. Он писал: «Мне было около семнадцати лет, когда я стал серьезно думать об изобретениях. Тогда, к моему огромному удовольствию, я заметил, что могу очень легко визуализировать. Мне не нужны были модели, рисунки или эксперименты. Я мог рисовать их в своем сознании». Для значительной части порой недообразованных в азах начертательной геометрии выпускников некоторых технических вузов это вообще невозможно.

Поэтому в процессах изучения и развития нанонауки и наноинженерии важно уделять особое внимание процессам визуализации и виртуализации изучаемых наноявлений. Как известно, современная научная визуализация трактуется в качестве важнейшего современного компьютерного метода анализа исходных научных и инженерных данных [3]. С практической точки зрения в науке о визуализации целесообразно рассматривать два взаимосвязанных направления: «естественнонаучное» (физика, химия, биология) и «инженерное» (материаловедение, изучение механических, адгезионных, фрикционных и других свойств реальных материалов).

Считается, что современная «естественнонаучная» визуализация стала активно применяться в связи с запретом испытания атомного оружия и развитием моделирования атомных взрывов. Стали быстро развиваться новые компьютеризированные приборы для диагностики заболеваний внутренних органов, обеспечивающие визуализацию и обработку статистических и динамических графических данных научных экспериментов практически во всех отраслях современных знаний. Особый импульс развитию визуализации дало создание

зондовой микроскопии и специальных программ компьютерного моделирования наноструктур и нанообъектов [4, 5].

Сегодня во многих приложениях научной визуализации при анализе наноизображений реальные объекты «помещают» в область виртуального окружения, что позволяет манипулировать ими в пространстве модели [6]. Разработано большое количество компьютерных программ, обеспечивающих трехмерную визуализацию различных нанообъектов. К примеру, пакет программ «NanoEngineer» позволяет визуализировать процесс проектирования молекулярных наномашин, изучения строения нанотрубок различных конфигураций, молекулярной сборки и т. п.

Интересно отметить, что для обучения учеников школ и студентов разработан атомно-силовой микроскоп «Easy Scan2 AFM and STM» с соответствующей визуализационной программой [7].

Стандартизация, метрология и безопасность нанотехнологий и наноматериалов. Метрология и стандартизация – это достоверность научных исследований и разработок. Известно [8], что в рамках Технического комитета Международной организации ИСО/ТК 229 «Нанотехнологии» секретариат ведет Британский институт стандартов; подкомитет по метрологии, методы измерений и испытаний закреплены за Японией; термины и определения – за Канадой; здоровье, безопасность, окружающая среда – за Соединенными Штатами Америки. В России подобные задачи решаются в рамках Технического комитета по стандартизации ТК 441 «Наукоемкие технологии» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Ростехрегулирование). Ведутся работы в области нанобезопасности [9] и экологии наноматериалов [10].

Беларусь не может самостоятельно решать весь комплекс вышеназванных задач, поэтому необходимо налаживать сотрудничество с другими странами.

Заключение. По мере развития нанонаучных и нанотехнологических исследований и разработок в Беларуси с одной стороны постепенно накапливается соответствующий опыт, с другой – увеличивается разрыв между естественнонаучным и инженерным представлением наномира. Сократить его можно только за счет совместных усилий научных и образовательных центров, как это сегодня делается в ведущих центрах мира. Значительную роль в этом должна сыграть созданная в Беларуси ассоциация наноиндустрии. Необходимо найти стимулы привлечения в нанонауку талантливой молодежи, заинтересовать промышленное производство в использовании нанотехнологий и материалов, развивать специализированные производственные центры.

Без специальных государственных мер и заинтересованности промышленности, использования мирового опыта и международного сотрудничества намечившееся отставание от мировых темпов наноразвития будет только усиливаться вплоть до полного непонимания происходящих событий в таком важнейшем секторе современной цивилизации, как нанотехнологии.

Список использованных источников

1. *Азоев, Г. Л.* Рынок от нанотехнологий – к нанопродуктам / Г. Л. Азоев, В. Я. Афанасьев, Н. П. Ларина. – М.: Бином. Лаб. знаний, 2010. – 398 с.
2. ТОП-100 ведущих зарубежных нанотехнологических центров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: ksru.karelia.ru/.../Каталог%20«100%20ведущих%20зарубежных%20
3. *Пилюгин, В.* Научная визуализация как метод анализа научных данных / В. Пилюгин, Е. Маликова, А. Пасько, В. Аджиев // Науч. визуализация. Электрон. журн. –2012. – Т. 4, № 4. – С. 56–70.
4. Компьютерная визуализация наноструктур / М. И. Стриханов [и др.] // Рос. нанотехнологии. – Т. 5, № 5/6. – 2010. – С. 12–13.
5. Nanomaterials: Design and Simulation / ed. by P. B. Balbuena, J. M. Seminario. – [S. l.], Elsevier, 2007. – 320 p.
6. *Клименко, С. В.* Системы визуализации и виртуального погружения в задачах нанотехнологий / С. В. Клименко, П. В. Фролов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vegroup.ru/nauchnaya-vizualizatsija>.
7. Judith Light Feather, Visual Simulation Tools: solutions to shift the Education paradium. The Nano Technology Group Inc.
8. *Тодуа, П. А.* Метрология в нанотехнологии / П. А. Тодуа // Рос. нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1/2. – С. 61–62.
9. Оценка безопасности наноматериалов in vitro и в модельных системах in vivo: метод. рекомендации: МР 1.2.2566–09. – М., 2009. – 69 с.
10. *Годымчук, А. Ю.* Экология наноматериалов / А. Ю. Годымчук, Г. Г. Савельев, А. П. Зыкова. – М.: Бином. Лаб. знаний, 2012. – 272 с.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag

Т. Е. Суханова, М. Э. Вылегжанина, Ю. Г. Сантурян, А. Я. Волков,
А. А. Кутин, И. В. Гофман, Е. Ф. Панарин

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурного анализа и механических испытаний изучены морфология поверхности, структурная организация и механические свойства пленок композиций производных целлюлозы – метилцеллюлозы (МЦ) и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с бактерицидными коллоидными дисперсиями (КДС) наночастиц нуль-валентного серебра, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном. Установлено, что пленки композиций имеют характерную зернистую морфологию поверхности. Введение КДС в матрицу МЦ приводит к структурированию пленочных композиций на наноуровне, уменьшению размеров зерен и сглаживанию рельефа поверхности пленок, в то время как композиции Na-КМЦ с КДС аморфны и менее совместимы: наблюдается микрофазовое расслоение во всем интервале концентраций (до 20 мас.% КДС).

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, коллоидные дисперсии серебра, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза.

Введение. В настоящее время повышенный интерес вызывают полимерные нанокomпозиты на основе экологически безвредных, нетоксичных и биodeградируемых природных полимеров, к которым относятся водорастворимые производные целлюлозы: метилцеллюлоза (МЦ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и ряд других эфиров целлюлозы [1–3]. Ведется поиск новых эффективных нанонаполнителей для разработки новых целлюлозных материалов для медицины, фармакологии, косметологии, сельского хозяйства и пищевой промышленности. Наиболее часто в качестве наполнителей используются наночастицы благородных металлов [4], среди которых наночастицы серебра (Ag) занимают особое место.

Ранее нами проводились исследования закономерностей формирования, структуры, морфологии и функциональных свойств нанокomпозитов, полученных путем введения в МЦ поли-N-винилпирролидона (ПВП) [5], повиаргола (препарата на основе наночастиц серебра, стабилизированных ПВП – Ag⁰/ПВП) [6, 7] и коллоидных дисперсий серебра (КДС), аналогичного состава [8]. Как показано в работе [9], комплекс Ag⁰/ПВП обладает выраженной антимикробной, противовоспалительной, репаративной и иммуностимулирующей активностью.

Целью настоящей работы являлось сравнительное АСМ-исследование морфологии поверхности композиций на основе МЦ и Na-КМЦ, содержащих

различное количество КДС, а также установление взаимосвязи между структурно-морфологическими параметрами и физико-механическими свойствами полученных композиций до и после высокотемпературного прогрева.

Экспериментальная часть. Объектами исследований являлись композиционные пленки, полученные из смесей промышленных образцов МЦ и Na-КМЦ (степени замещения – 1,7 и 0,73, степени полимеризации – 780 и 450 соответственно), и КДС ($MM_{\text{ПВП}} = 14\ 200$) с содержанием серебра 8 % (от массы ПВП) по методике, изложенной в работах [6, 8]. Изучение топографии поверхности образцов проводили методом АСМ на приборе Nanotop NT-206 («Микротест-машины», Беларусь). Измерения осуществляли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS без покрытия с коэффициентом жесткости $k = 3,0$ Н/м и радиусом кривизны острия зонда менее 10 нм.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре SEIFERT XRD 3003 TT (GE, Германия), использовали CuK_{α} -излучение с длиной волны $\lambda = 1,5406$ Å. Дифрактограммы получали в области углов рассеяния $2\theta = 3\text{--}50^{\circ}$. Механические характеристики пленок определяли при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 («UTStestsysteme», Германия). Растяжение образцов проводили со скоростью 20 мм/мин (100 % начальной длины образца в минуту).

Результаты и их обсуждение. АСМ-изображения топографии поверхности исходных пленок МЦ, предварительно высушенных на воздухе при 80°C до постоянной массы, приведены на рис. 1. Видно, что в пленке существуют области повышенной локальной плотности – узлы размерами до 250 нм (рис. 1, а) высотой порядка 50 нм (рис. 1, б) и углубления между ними. Оценка шероховатости свободной поверхности пленки МЦ дает значения $R_a = 12,4$ нм. Поверхность, контактировавшая со стеклянной подложкой (рис. 1 в, з), имеет более гладкий рельеф ($R_a = 5,2$ нм) и содержит поры нано- и субмикронных размеров. После прогрева при 200°C в течение 2 ч (рис. 1, д, е) свободная поверхность становится более гладкой ($R_a = 7,2$ нм) и формируется характерный зернистый рельеф с размерами зерен 30–50 нм.

Ранее было показано [8], что введение КДС в матрицу МЦ приводит к ее структурированию, сопровождающемуся формированием характерного зернистого рельефа в пленках композиций МЦ–КДС, который напоминает морфологию поверхности прогретой при 200°C исходной пленки МЦ (рис. 1, д). Следует отметить, что при этом поверхность композиций значительно более гладкая ($R_a = 3,2\text{--}3,5$ нм), т. е. присутствие КДС от 3 до 20 мас.% в матрице МЦ существенно изменяет топографию поверхности композиций: шероховатость уменьшается примерно в 3 раза, морфология из узелковой переходит в зернистую, что обусловлено увеличением свернутости макроцепей МЦ в композиции.

Влияние прорыва до 200°C на морфологию пленок композиций МЦ–КДС, содержащих 20 мас.% КДС, показано на рис. 2. На АСМ-изображениях топографии обеих поверхностей хорошо видны изолированные зерна (нанодомены)

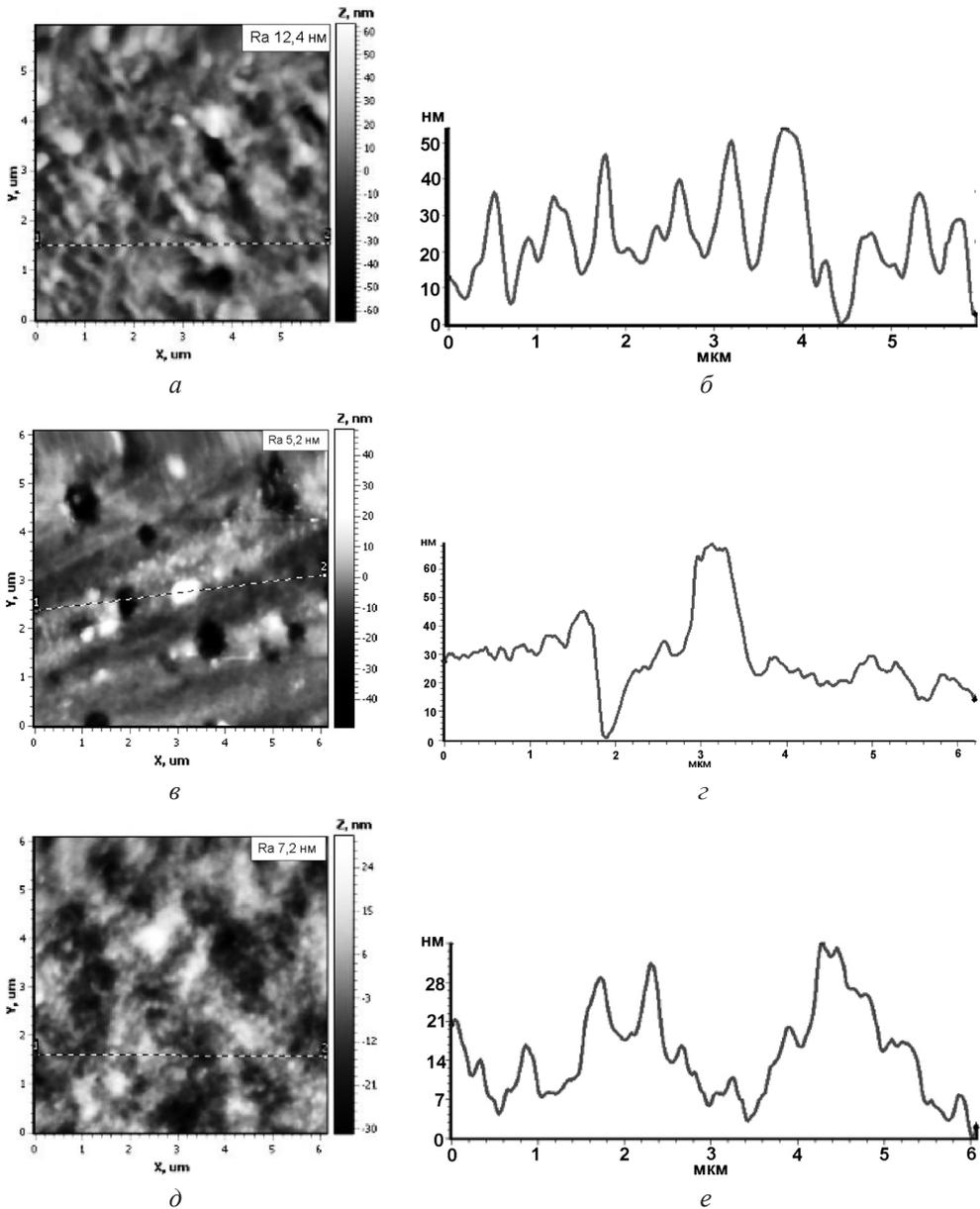


Рис. 1. АСМ-изображения топографии свободной (*a*, *d*) и поверхности к подложке (*в*) пленок МЦ до (*a*, *в*) и после (*d*) прогрева при 200 °С, 2 ч; *б*, *г*, *е* – профили выделенных участков поверхности

с формой, близкой к сферической. Анализ гистограммы распределения зерен по размерам на свободной поверхности композиции (рис. 2, *в*) показывает, что основную популяцию составляют зерна диаметром 120–180 нм и высотой 20–35 нм (рис. 2, *б*). На поверхности «к подложке» наблюдаются зерна диаметром 100–200 нм, высотой 20–40 нм (рис. 2 *г*, *д*). Шероховатости обеих поверхностей

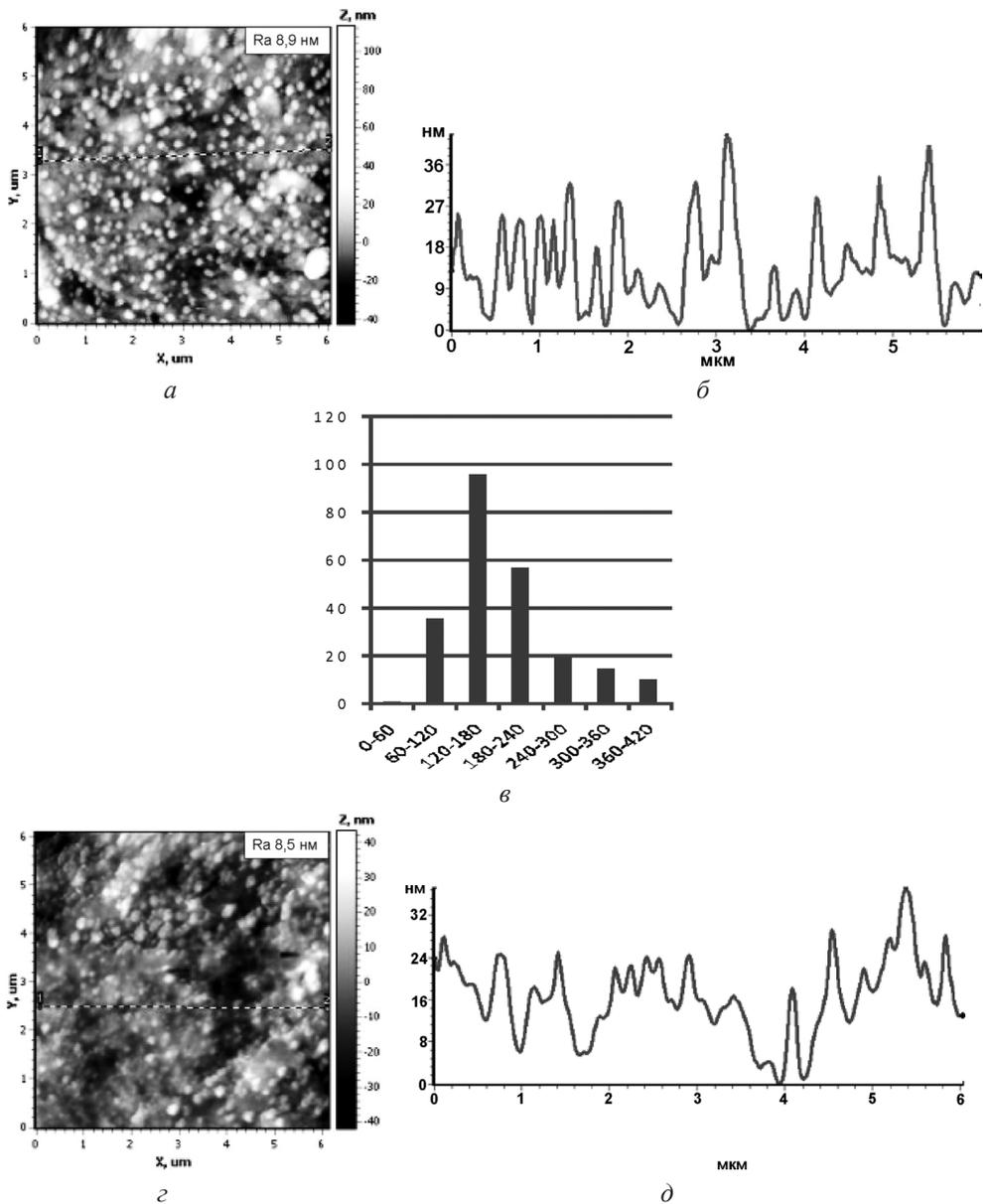


Рис. 2. АСМ-изображения топографии свободной (а) и поверхности к подложке (с) композиций МЦ+20 мас.% КДС после прогрева при 200 °С, 2 ч; профили выделенных участков поверхности (б, д) и гистограмма распределения доменов по размерам на свободной поверхности композиции (е) МЦ+20 мас.% КДС

близки по величине и составляют $R_a = 8,9 \text{ nm}$ для свободной поверхности и $R_a = 8,5 \text{ nm}$ для поверхности к подложке, что можно объяснить рекристаллизацией полимерных цепей МЦ на поверхности пленок композиций МЦ–КДС в процессе высокотемпературного отжига.

Значительные отличия в морфологии поверхности образцов как исходных пленок Na-КМЦ, так и композиций Na-КМЦ–КДС с различным содержанием наночастиц серебра по сравнению с МЦ и композициями на ее основе обнаружены методом АСМ (рис. 3). Свободная поверхность пленки Na-КМЦ относительно гладкая, но содержит большое количество пор субмикронных размеров и следы микрофазового расслоения (рис. 3, *a*). Зернистый рельеф более

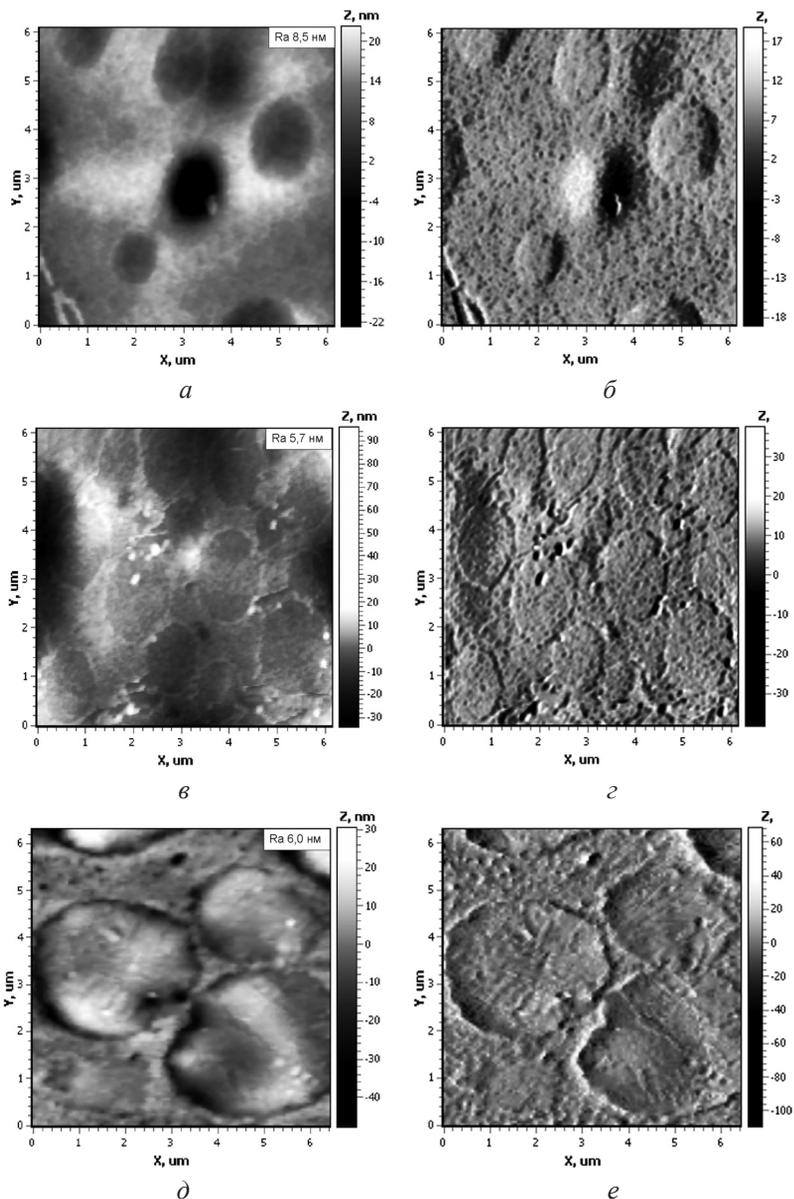


Рис. 3. АСМ-изображения топографии свободной поверхности пленки Na-КМЦ (*a*) и композиций Na-КМЦ, содержащих 3 (*б*) и 20 (*д*) мас.% КДС; те же поверхности в режиме torsion (*б*, *з*, *e*)

четко виден на АСМ-изображении в режиме torsion (рис. 3, б). При добавлении 3 мас.% КДС картина микрофазового расслоения усиливается (рис. 3, в, г), размеры областей второй фазы увеличиваются до 1,0–2,0 мкм, при этом зернистость сохраняется. При увеличении концентрации КДС в композиции до 20 мас.% (рис. 3, д, е) размеры областей второй фазы становятся еще больше – от 2 до 4 мкм, что свидетельствует о плохой совместимости КДС с матрицей Na-КМЦ.

Результаты РСА-исследований приведены в таблице. Сравнение межплоскостных расстояний $d(\text{Å})$ для образцов МЦ, Na-КМЦ и композиций МЦ–КДС и Na-КМЦ–КДС, содержащих различное количество КДС, показывает существенные различия в структуре как самих исходных пленок эфиров целлюлозы, так и композиций на их основе. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что исходный образец МЦ находится в слабо упорядоченном состоянии, а Na-КМЦ – практически в аморфном. Введение КДС в матрицу МЦ приводит к структурированию пленок композиций [8]. Напротив, на дифрактограммах от исходного образца Na-КМЦ и композиций Na-КМЦ–КДС (без прогрева и после него) наблюдается четыре диффузных рефлекса с $d = 6,5; 4,7 \div 4,4; 3,0 \div 2,8; 2,4 \div 2,2 \text{ Å}$. Прогрев образцов Na-КМЦ и композиций с КДС не приводит к упорядочению и кристаллизации образцов, структура практически не меняется и остается аморфной. На дифрактограммах композиций МЦ и Na-КМЦ с 20 мас.% КДС в области углов рассеяния $2\theta \approx 38^\circ$ наблюдается размытый слабый рефлекс с $d = 2,4 \text{ Å}$, обусловленный рассеянием от наночастиц серебра. Таким образом показано, что, в отличие от МЦ, образцы Na-КМЦ очень слабо реагируют на прогрев и введение КДС в полимерную матрицу.

Значения межплоскостных расстояний $d(\text{Å})$ для исследованных образцов

| Образец | $d, \text{Å}$ |
|-------------------------------|---------------------|
| МЦ | 10,1; 6,5; 4,4 |
| МЦ (200°, 2 ч) | 10,5; 6,5; 4,6; 3,0 |
| МЦ + 5 % КДС | 10,4; 6,7; 4,2; 2,8 |
| МЦ + 20 % КДС | 10,5; 6,6; 4,3; 3,0 |
| МЦ + 20 % КДС (200°, 2 ч) | 10,1; 6,7; 4,2; 3,1 |
| Na-КМЦ | 6,5; 4,5; 3,0; 2,2 |
| Na-КМЦ (200°, 2 ч) | 6,5; 4,6; 3,0; 2,2 |
| Na-КМЦ + 5 % КДС | 6,5; 4,5; 2,8; 2,3 |
| Na-КМЦ + 5 % КДС (200°, 2 ч) | 6,5; 4,6; 2,9; 2,4 |
| Na-КМЦ + 20 % КДС | 6,5; 4,6; 2,8; 2,4 |
| Na-КМЦ + 20 % КДС (200°, 2 ч) | 6,5; 4,6; 2,9; 2,4 |

Механические испытания полученных образцов с содержанием КДС до 20 мас.% показали, что пленки композиций достаточно прочные и эластичные, пригодные к практическому использованию. При этом пленки Na-КМЦ обладают заметно более высокими (в 1,5 раза выше) показателями модуля

упругости E и предела пластичности σ_n по сравнению с образцами МЦ [6]. Введение КДС в МЦ приводит к улучшению механических свойств композиций – наблюдается рост жесткости при сохранении высокого уровня прочности и предельной деформации до разрушения ϵ_p (антипластификационный эффект). С другой стороны, для пленок Na-КМЦ–КДС наблюдается последовательное уменьшение значений E и σ_n при повышении концентрации КДС в композиции: например, при содержании КДС в пленке 20 мас.% ее модуль упругости составляет всего 65 % от значения E пленки исходной Na-КМЦ. Таким образом, есть основание утверждать, что КДС оказывает пластифицирующее действие на матрицу Na-КМЦ.

Предварительные биологические испытания показали, что введение до 20 мас.% КДС в эфиры целлюлозы вполне достаточно для обеспечения фунгицидных и бактерицидных свойств плтночного материала [10–11].

Выводы.

1. Методом АСМ обнаружены существенные различия в морфологии поверхности пленок МЦ и Na-КМЦ. Для МЦ характерна морфология с нанобластями повышенной плотности – узлами, в то время как пленка Na-КМЦ представляет собой относительно гомогенную матрицу с порами и областями пониженной плотности субмикронных размеров.

2. Прогрев пленок МЦ при 200 °С, 2 ч приводит к образованию зернистого рельефа с размерами зерен порядка 30–50 нм и возникновению кристаллитов в МЦ размерами ~5 нм.

3. Введение КДС в матрицу МЦ вызывает значительные изменения в морфологии поверхности, аналогичные влиянию прогрева на МЦ, – формируется ярко выраженный зернистый рельеф с размерами зерен 60–75 нм, при этом шероховатость поверхности уменьшается, что можно объяснить наноструктурированием пленок, происходящим в результате взаимодействия КДС, содержащей аморфный полимер ПВП с низкой молекулярной массой с высокомолекулярным полимером МЦ. Напротив, введение КДС в матрицу Na-КМЦ практически не изменяет общий характер морфологии пленок Na-КМЦ.

4. В случае высокой собственной жесткости пленок матричных полимеров Na-КМЦ введение КДС приводит к микрофазовому расслоению и пластификационным эффектам, а при использовании МЦ, образующей пленки пониженной жесткости, введение КДС приводит к структурированию композиций и эффектам, обратным пластификации.

Авторы выражают благодарность Л. И. Куценко за предоставленные для исследования образцы.

Список использованных источников

1. Saheb, D. Natural fiber polymer composites: A review / D. Saheb, J. P. Jog // *Advances in Polymer Technology*. – 1999. – Vol. 18, N 4. – P. 351–363.
2. Muzzarelli, R. A. A. Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical Sciences / R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli // *Adv. Polym. Sci.* – 2005. – Vol. 186. – P. 151–209.

3. Бочек, А. М. Перспективы использования полисахаридов разного происхождения и экологические проблемы, возникающие при их переработке / А. М. Бочек // Хим. волокна. – 2008. – Т. 3. – С. 18–22.
4. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
5. Исследование бикомпонентной системы метилцеллюлоза – поливинилпирролидон в растворе и твердом состоянии / Л. И. Куценко [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 792–797.
6. Исследование свойств растворов и пленок смесей водорастворимых эфиров целлюлозы с повииарголом / Л. И. Куценко [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 1. – С. 105–111.
7. Структура и свойства пленочных композитов на основе метилцеллюлозы, повииаргола и наночастиц монтмориллонита / И. П. Добровольская [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 256–262.
8. АСМ-анализ морфологии поверхности, структура и механические свойства композиций метилцеллюлозы с коллоидными дисперсиями серебра / Т. Е. Суханова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 9. – С. 1–11.
9. Водорастворимая бактерицидная композиция и способ ее получения: пат. 2088234 Рос. Федерация, А61К31/79, А61К33/38 / В. В. Копейкин, Е. Ф. Панарин, Ю. Г. Сантурян, Г. Е. Афиногенов, З. А. Пашникова, Е. Ф. Прохода, Т. И. Будникова; заявитель ИВС РАН. – 1997.
10. Копейкин, В. В. Повииаргол – новый лекарственный серебросодержащий препарат / В. В. Копейкин, Г. Е. Афиногенов // Применение препаратов серебра в медицине: сб. – Новосибирск, 1993. – С. 25–33. – (Препринт / ИКИ СО РАМН, № 2).
11. Панарин, Е. Ф. Биологическая активность синтетических полиэлектролитных комплексов ионогенных поверхностно-активных веществ / Е. Ф. Панарин, В. В. Копейкин // Высокомолекуляр. соединения. – 2002. – Т. 44, № 12. – С. 2340–2351.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов, Н. В. Белугина

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва, Россия

Аннотация. На примере классического сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата изложена методология исследования сегнетоэлектриков методом атомно-силовой микроскопии в воздушной среде. Обсуждаются проблемы влияния факторов различного происхождения (методических, обусловленных выбором параметров режима работы и продуцируемых окружающей средой) на результаты измерений и проблемы интерпретации АСМ-изображений, полученных в различных режимах и разных условиях.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, кристалл триглицинсульфата, сегнетоэлектрические домены.

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) предоставляет уникальные возможности для исследования сегнетоэлектрических кристаллов, позволяя непосредственно визуализировать домены и регистрировать поверхностные распределения их характеристик, чему в последнее десятилетие посвящено значительное число публикаций. В формировании изображения поверхности сегнетоэлектрических кристаллов участвуют различные механизмы, создающие контраст, поэтому интерпретация результатов зачастую остается дискуссионной. Для получения достоверных данных требуется разработка методов разделения различных вкладов в контраст изображения, а также определение и обеспечение оптимальных условий для проведения воспроизводимых измерений методом АСМ в воздушной среде.

В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы группы триглицинсульфата (TGS) – модельные классические сегнетоэлектрики, хорошо изученные макроскопическими методами. Кристалл TGS обладает спайностью по плоскости (010), перпендикулярной сегнетоэлектрической оси, и находится в сегнетофазе при комнатной температуре. Выбор в качестве объектов исследования кристаллов с примесями LADTGS+ADP, DTGS, TGS+Cr обусловлен их большой практической ценностью: они обладают высоким значением пироконфигурационного коэффициента и используются для изготовления приемников ИК-излучения высокой чувствительности.

Результаты и их обсуждение. В работе проведено комплексное исследование сегнетоэлектрического кристалла TGS методом АСМ. Кристаллы TGS – $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ были выращены в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения при $T > T_c = 49,5$ °С. Были изучены образцы свежевыращенных кристаллов, отожженных и состаренных

в течение нескольких лет, а также кристаллы с примесями LADTGS+ADP, DTGS, TGS+Cr. Подготовку и исследование поверхности свежего скола (010) кристаллов проводили в условиях чистой зоны «TRACKPORE ROOM-05» на приборе «Ntegra prima» («НТ-МДТ»). АСМ-исследования метрологически обеспечены и являются воспроизводимыми: средства измерения внесены в ГСИ и проходят периодическую аттестацию в соответствии с ГОСТ.

Предложенный нами подход к исследованию данного объекта изначально отличался тем, что в нем учитывался важный момент выбора образцов с известной предысторией кристалла. Это значительно облегчает интерпретацию АСМ-изображений и повышает достоверность полученных результатов, так как морфология и доменная структура кристаллов TGS хорошо изучены на оптическом и электронно-микроскопическом уровнях, известны сегнетоэлектрические характеристики кристаллов с различными примесями, облученных, отоженных и состаренных. Авторы большинства работ по АСМ-исследованию TGS не обращали внимания на этот важный факт – необходимость выбора образцов, поэтому при одних и тех же условиях эксперимента результаты могли различаться, что приводило к возникновению различных версий при их обсуждении.

Представлены результаты исследования сегнетоэлектрических доменов в кристаллах семейства TGS методами мультимодовой микроскопии. Установлено, что в контактном режиме АСМ (топография) линзовидные образования, имеющие форму сегнетоэлектрических доменов, визуализируются только в состаренных кристаллах. На границах таких образований фиксируется перепад высот микрорельефа: измеряемая высота ступени составляет 1–3 нм, ширина границы изменяется в пределах от 9 до 300 нм. На атомарно-гладких участках поверхности обнаружены округлые островки и ямки с фиксированной высотой (глубиной) ~0,63 нм. Сопоставление зеркальных сколов (+) и (–) показало, что островки и ямки зеркально не отображаются (рис. 1).

В прерывисто-контактном режиме АСМ топографические изображения одновременно несут информацию о микрорельефе и доменной структуре. Домены выделяются за счет своих ярко светящихся границ, контраст на которых определяется установочными параметрами режима (в данном случае от амплитуды колебаний кантилевера) и характеристиками зонда. При использовании зондов из Si измеряемая «высота» сигнала на доменной границе достигала 15,5 нм, а «ширина» – 2000 нм с покрытием Pt – 4,5 и 700 нм соответственно. Эффект отображения доменных границ на топографических изображениях объяснен вкладом в силовое взаимодействие атомов острия и поверхности электростатического поля, обусловленного наличием на поверхности сегнетоэлектрика связанного заряда. В этом случае измеряемые параметры доменной стенки не являются истинными. Изучено *in situ* движение доменных границ. При нагреве кристалла начиная с 35 °С до T_c (49,5 °С) происходит интенсивный процесс доменообразования, в то время как микрорельеф в виде островков и ямок высотой (глубиной) ~0,63 нм остается неизменным при нагреве

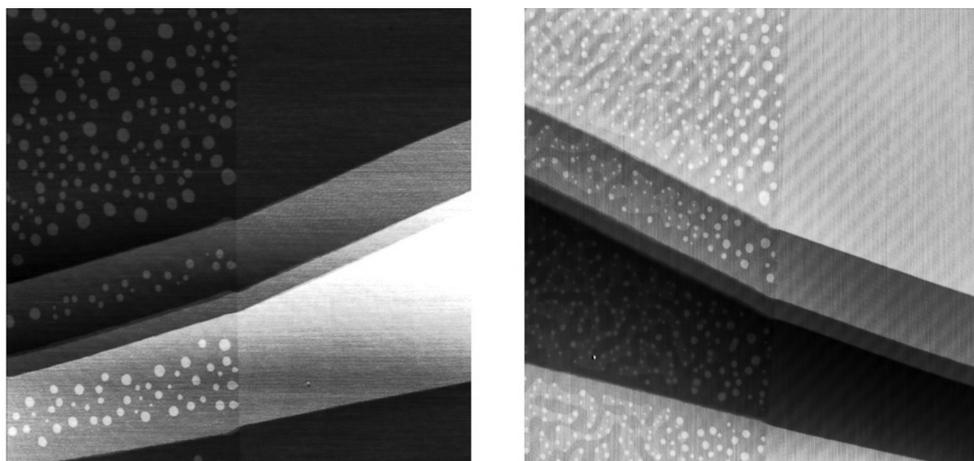


Рис. 1. Изображение зеркальных сколов в отожженном номинально чистом кристалле TGS. Размер области сканирования 20×20 мкм. Прерывисто-контактный режим АСМ

выше T_c и охлаждении до комнатной температуры. Продолжительная экспозиция при температуре 48 °С приводит к уменьшению размеров доменов. Наличие ступеньки на границе реальных сегнетоэлектрических доменов противоположного знака (способных к переполяризации) в TGS в этом режиме не зафиксировано.

В контактном и прерывисто-контактном режимах (топография) были получены изображения одного и того же участка поверхности кристалла TGS. Показано, что одинаково отображается только рельеф поверхности, тогда как граница реального сегнетоэлектрического домена обнаруживается только в прерывисто-контактном режиме. Впервые в состаренных кристаллах в контактном и прерывисто-контактном режимах АСМ обнаружены участки «памяти доменов» – областей, не способных к переполяризации при обычных воздействиях на кристалл и часто сохраняющих морфологию прежних линзовидных доменов. Установлено, что характерным отличительным признаком «памяти доменов» на топографических изображениях является контраст за счет разного уровня поверхности внутри линзовидного образования и вне его. Измеряемые перепад высот и ширина границы линзовидных образований в данном случае оказываются характеристиками конкретного состаренного кристалла и не отражают параметров реально существующих доменов. Этим объясняется широкий разброс значений по ширине доменной границы (от 8 до 300 нм) и высоте ступеней на них, определяемый методом АСМ различными авторами. Первые АСМ-измерения ширины доменной границы [1–3] обнаружили большой разброс значений: от величин 8–10 нм (контактный режим: регистрация боковых сил; бесконтактный режим, до 600–800 нм). Одни авторы [2, 3] наблюдали ступени рельефа на границе доменов разных знаков, а другие [1] констатировали ее отсутствие.

Сегнетоэлектрические домены в кристаллах TGS были нами исследованы методами электростатической силовой микроскопии (ЭСМ), микроскопии пьезоотклика (МПО), сканирующей микроскопии Кельвина (СМК) и сканирующей резистивной микроскопии (СРМ) (последние два были применены в данной работе впервые). Показано, что конфигурация границ реально существующих доменов одинаково отображается средствами различных электрических модификаций АСМ. Метод СМК позволил определить знак заряда на поверхности доменов, контраст на которых различается. В ЭСМ доменные стенки выявляются в виде ярко светящихся линий, контраст на положительном и отрицательном домене не отличается. В МПО контраст на доменах противоположного знака очень четкий и полностью отделен от контраста на рельефе; электростатическое взаимодействие между заряженной иглой и изменением поляризации поверхности образца пренебрежимо малы. Минимально измеряемая ширина доменной стенки по данным МПО составляет ~ 30 нм (рис. 2). В этом контактном режиме регистрируется сигнал электромеханического отклика и исключается влияние далекодействующих электростатических сил. Экспериментальные данные согласуются с теоретическими расчетами Fousek и Hatano [4]: **ширина переходной области (доменной стенки) составляет 10–30 нм.** Методом МПО подтвержден факт образования на поверхности состаренных кристаллов TGS отпечатков «памяти доменов». Впервые в режиме СРМ было получено изображение линзовидного сегнетоэлектрического домена с ярко выраженным контрастом на границах. Согласно этим данным, доменные границы обладают повышенной проводимостью. Методом МПО изучено изменение доменной структуры TGS при нагреве до температуры 45°C и выдержке во времени (через 77 мин от начала нагрева). Были сделаны расчеты скорости движения доменных стенок. Минимально наблюдаемый размер линзовидного домена в МПО составляет 250 нм (по ширине линзы).

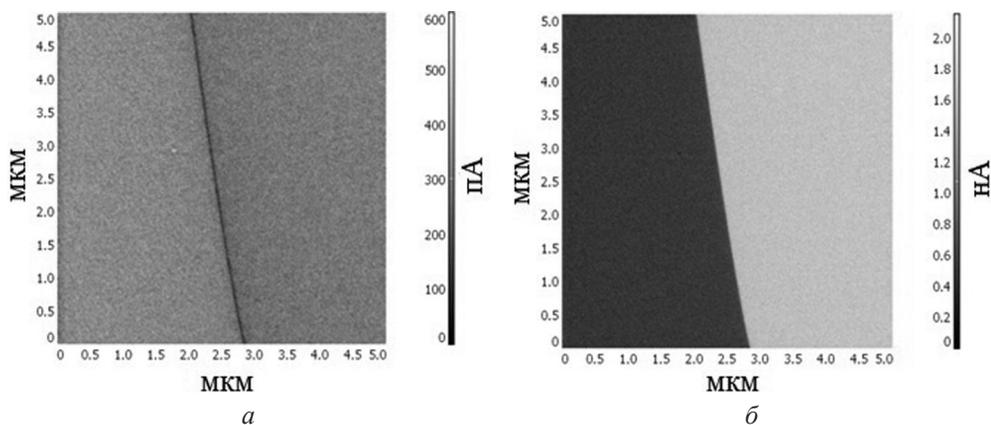


Рис. 2. Изображение доменной границы в отожженном номинально чистом кристалле TGS. Размер области сканирования 5×5 мкм. Микроскопия пьезоотклика: *а* – амплитудное изображение; *б* – фазовое изображение

Была изучена статическая доменная структура кристаллов LADTGS+ADP, DTGS, TGS+Cr. Полученные результаты микроскопических измерений согласуются с данными макроскопических измерений петель диэлектрического гистерезиса.

Представлены результаты исследования нанорельефа поверхности естественного скола (010) кристаллов TGS в различных режимах АСМ. Детально изучены округлые островки (ямки), размеры которых различаются в горизонтальном направлении, а высота или глубина сохраняется фиксированной. Нами доказано, что эти двумерные образования различных латеральных размеров и с высотой (глубиной) $\sim 0,63$ нм ($\sim \frac{1}{2} b$, b – параметр элементарной ячейки) являются устойчивой характерной деталью его нанорельефа, а не доменами. Они образуются как при раскалывании кристалла в сегнетофазе, так и под механическим воздействием кантилевера, и являются отражением реальной слоистой структуры кристалла TGS. Относительное увеличение влажности воздуха приводит к возрастанию латеральных размеров крупных островков при сохранении их высоты и исчезновению мелких островков с радиусами менее некоторого критического.

Проведено комплексное исследование объемной и поверхностной структуры кристаллов LADTGS+ADP, DTGS, TGS+Cr. С помощью рентгеноструктурного анализа были измерены параметры моноклинной элементарной ячейки образцов и показано, что введение примеси изменяет параметры кристаллической решетки TGS только в третьем знаке после запятой. Результаты измерений высоты выступов методом АСМ согласуются с результатами рентгеновского анализа для «чистых» и дефектных кристаллов по параметру b с точностью до второго знака после запятой. Впервые на субмикроскопическом уровне выявлено наличие связи поверхностного нанорельефа поверхности естественного скола (010) с объемной структурой сегнетоэлектрических кристаллов TGS с примесями внедрения и замещения. Анализ данных показал, что состояние нанорельефа отражает степень совершенства структуры примесных сегнетоэлектрических кристаллов TGS в объеме.

Заключение. В условиях контролируемого искусственного климата проведены комплексные исследования доменной структуры и рельефа поверхности кристаллов группы TGS. **Обоснован и апробирован комплекс методов мультимодовой АСМ** для получения высококонтрастных изображений доменов в статике и динамике, измерения локальных электрических характеристик полярной поверхности и параметров доменной структуры. Впервые получены изображения сегнетоэлектрических доменов в режиме отображения сопротивления растекания, напрямую свидетельствующие о наличии у доменных стенок проводимости. На основе изучения различных типов контраста изображений линзовидных образований на полярной поверхности кристалла TGS впервые предложены критерии идентификации реально существующих (динамических) доменов и морфологически схожих с ними областей состаренных доменов,

не участвующих в процессе переполаризации. Впервые установлена корреляция поверхностного нанорельефа полярной поверхности (010) со степенью дефектности структуры кристаллов в объеме.

Список использованных источников

1. *Eng, L. M.* Deconvolution of topographic and ferroelectric contrast by noncontact and friction force microscopy / L. M. Eng, M. Friedrich, J. Fousek, P. Gunter // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1996. – Vol. 14, N 2. – P. 1191–1196.
2. *Bluhm, H.* Surface structure of ferroelectric domains on the triglycine sulfate (010) surface / H. Bluhm, R. Wiesendanger, K.-P. Meyer // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1996. – Vol. 14. – P. 1180–1183.
3. *Белугина, Н. В.* Исследование микрорельефа поверхности кристаллов сегнетоэлектриков ТГС и Rb_2ZnCl_4 методом атомно-силовой микроскопии / Н. В. Белугина, А. Л. Толстихина // *Кристаллография.* – 1996. – Т. 41, № 6. – С. 1072–1076.
4. *Tagantsev, A. K.* In *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* / A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. – [S. l.]: Springer, 2010. – 288 p.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ ВИБРАЦИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОКАНТИЛЕВЕРА

О. С. Трушин, А. В. Куприянов, И. И. Амиров

*Ярославский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технологического института РАН, Ярославль, Россия*

Аннотация. Методом молекулярно-динамического моделирования проведено исследование динамики колебаний медного наностержня ($l = 16,4$ нм, $t = 3,0$ нм). Обнаружено, что при релаксации напряженного наностержня в нем возникают преимущественно продольные колебания. Показано, что изменения его потенциальной энергии во времени не отражает в полной мере всей динамики колебаний. Обнаружены биения продольных и поперечных колебаний первоначально отклоненного медного наностержня. Определен его модуль Юнга. Приводится обсуждение полученных результатов.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, наностержень, колебания.

Введение. Наностержни (НС) и нанопроволки (НП) являются основными элементами наноэлектромеханических сенсоров и нанопереклюателей [1, 2]. Собственная частота металлических НС лежит в гигагерцевой области, и изучение динамики колебаний таких нанорезонаторов (НР) методом молекулярной динамики (МД) позволило выявить многие ее особенности [3–5]. Исследование наиболее изученной системы – закрепленных с двух сторон металлических нанобалок, нанопроволок – показало влияние поверхностных эффектов на их собственную частоту, возникновение биений при их колебаниях [4, 5]. Собственные частоты нанорезонаторов f_0 обычно находили из зависимости периодических изменений их потенциальной энергии во времени [3–5]. Однако такая методика определения f_0 не позволяет отслеживать их пространственных колебаний. Это особенно важно при изучении колебаний закрепленного с одной стороны наностержня, которые могут происходить в разных плоскостях и являются связанными. В данной работе на примере исследования динамики колебаний медного НС показано, что определение резонансной частоты из данных периодического изменения его потенциальной энергии не согласуется с результатами ее определения по данным изменения во времени пространственных колебаний НС. Показано, что в результате распределения энергии колебаний по различным степеням свободы потенциальная энергия НС может не меняться, хотя он будет продолжать колебаться. Обнаружено, что при релаксации напряженного НС в нем возникают преимущественно продольные колебания. На основе измерений частоты его продольных колебаний определена величина модуля Юнга медного НС, которая была почти в 2,5 раза меньше его значения, соответствующего объемному материалу.

Результаты и их обсуждение. Моделирование проводили с помощью разработанного программного комплекса (MDEAM) [6]. В его состав входит расчетный модуль и средства визуализации атомных структур с использованием графической библиотеки OpenGL собственной разработки. Расчет межатомного взаимодействия Cu-Cu атомов осуществлялся с использованием метода погруженного атома (EAM-потенциал) [7]. Интегрирование уравнений движения проводилось с использованием алгоритма Leap-frog с временным шагом 10^{-15} с. При моделировании поддерживалось постоянство числа частиц, объема и энергии (NVE-ансамбль). Начальная температура модели задавалась равной 1 К. Координаты атомов записывались в файл с интервалом 10^{-13} с, что позволяет отследить колебания в системе с частотами ниже 1 ТГц.

НС представлял собой параллелепипед с размерами $8a \times 8a \times 90a$ ($3,0 \times 3,0 \times 16,5$ нм), размерами основания $20a \times 20a \times 9a$ ($7,2 \times 7,2 \times 1,5$ нм) и постоянной решетки $a = 0,3615$ нм, вырезанный из объемного ГЦК (100) кристалла меди (рис. 1). Число атомов в НС равнялось 18 848. Нижние два слоя атомов основания зафиксированы. Для имитации бесконечного основания использованы периодические граничные условия в плоскости XY . Возбуждение колебаний НС осуществлялось путем сдвига атомов по координате X с линейным возрастанием смещения от нуля около основания балки до 0,5 нм на ее вершине. Приведение НС в колебательный режим путем начального отклонения является эффективным способом возбуждения колебаний [3–5]. В работе собственная частота НС, согласно [4, 5], определялась по частоте колебаний потенциальной энергии, а также из данных периодического движения в пространстве атомов-меток M1 и M2, расположенных на вершине и на половине расстояния от вершины грани НС (см. рис. 1). Контроль за движением меток M1 и M2 позволил в реальном масштабе времени наблюдать особенности осцилляций НС. Число временных шагов вычислительного эксперимента равнялось 10^6 .

Наностержень, вырезанный из объема ГЦК (100) кристалла меди, обладает избыточной поверхностной энергией, поэтому перед осуществлением сдвига атомов по координате X он был приведен в состояние с минимальной энергией методом молекулярно-динамического охлаждения до температуры 0,001 К. Такой способ релаксации возбужденного состояния вырезанного из объема ГЦК (100) кристалла металла НП обычно осуществлялся при исследовании его резонансных свойств [3, 4]. Однако с методической точки зрения представляет интерес вопрос, в какие колебательные моды может трансформироваться избыточная поверхностная энергия возбужденного

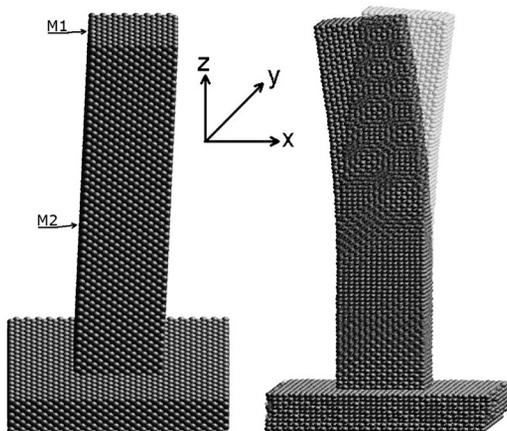


Рис. 1. Вид отклоненного НС с метками M1 и M2

НС, если его не приводить в состояние минимальной энергии. Известно, что ГЦК-кристаллические нанопроволки и наностержни с поперечным сечением менее 2,0 нм при релаксации претерпевают структурные изменения [8]. При релаксации нашего НС никаких его структурных трансформаций не происходило. Наблюдались только слабые колебания НС по осям X и Y . Однако происходили довольно сильные ($\sim 0,6$ нм) продольные (по оси Z) гармонические колебания с частотой около 34 ГГц (колебания 3, рис. 2, a). Таким образом, осуществлялась трансформация избыточной поверхностной энергии в энергию продольных колебаний НС. Такие же продольные колебания, но с частотой 33,5 ГГц наблюдались и для отклоненного, нерелаксированного НС (колебания 1, рис. 2, a). Однако отрелаксированный, отклоненный НС не испытывал продольных колебаний (колебания 2, рис. 2, a). В этом случае по оси Z наблюдались слабые зашумленные колебания с частотой приблизительно 3,5 ГГц.

Контроль за изменением во времени потенциальной энергии нерелаксированных наностержней показал, что у отклоненного (колебания 1, рис. 2, b) и неотклоненного НС (колебания 3, рис. 2, b) наблюдались интенсивные колебания избыточной потенциальной энергии dE_p ($dE_p = E_p - E_0$, где E_0 – минимальная энергия отрелаксированного НС) почти с одинаковой частотой. Только время установления колебаний и величина dE_p в первом случае были выше. Кроме того, фиксировалась слабая модуляция колебаний с частотой приблизительно 3,5 ГГц. Частота колебаний составляла приблизительно 67 ГГц, что соответствовало пространственной частоте колебаний 33,5 ГГц. Она равнялась частоте продольных колебаний НС, определенной по колебаниям меток М1 и М2 по оси Z (колебания 1, рис. 2, a). Можно отметить, что уменьшение потенциальной энергии НС во времени было слабым (колебания 1, 3, рис. 2, b).

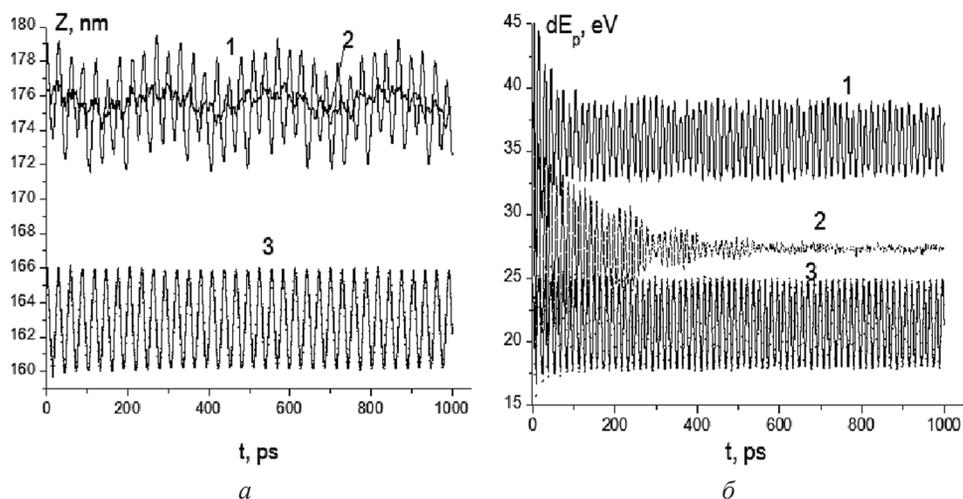


Рис. 2. Колебания во времени: a – координаты по оси Z отклоненного нерелаксированного НС (1), отклоненного релаксированного НС (2) и неотклоненного нерелаксированного НС (3); b – потенциальной энергии отклоненного нерелаксированного НС (1), отклоненного релаксированного НС (2) и неотклоненного нерелаксированного НС (3)

Однако ее затухание было значительным в случае колебаний отрелаксированного, отклоненного НС (колебания 2, рис. 2, б). При этом фиксировались также биения с частотой около 3,5 ГГц. Почти полное прекращение колебаний потенциальной энергии наблюдалось начиная с 550 пс. Однако с этого момента началась раскачка колебаний НС по оси Y . Полная амплитуда колебаний метки М1 равнялась 0,1 нм, а частота колебаний была около 20 ГГц. Прекращение колебаний потенциальной энергии НС после 550 пс (колебания 2, рис. 2, б), очевидно, обусловлено тем, что в процессе колебаний происходило перераспределение избыточной энергии по разным модам колебаний, которые находятся в противофазе так, что потенциальная энергия стала постоянной. Однако колебание НС продолжалось, поэтому добротность колебаний, которую определяли по данным затухания потенциальной энергии [3], в нашем случае характеризует скорость перераспределения энергии по всем модам колебаний.

Контроль за движением меток-атомов М1 и М2 в направлении отклонения по оси X нерелаксированного НС показал, что амплитуды их колебаний были достаточно велики и составляли 1,4 и 0,5 нм соответственно. Однако колебания не были чисто гармоническими (рис. 3). Их форма соответствовала случаю, когда колебания на основной моде сопровождалась колебаниями на более высоких модах. Изменение амплитуды низкой моды, равной 3,5 ГГц, происходило скачками с частотой, равной приблизительно 20,5 ГГц. Из рис. 3 видно, что колебания М1 и М2 находятся в противофазе. Это характерно для случая, когда колебания М1 и М2 происходят на второй гармонике. Такие же по форме и амплитуде колебания наблюдались также для отклоненного, но релаксированного НС. Только частота его колебаний была выше почти на 1 ГГц. Возникновение таких сложных, негармонических колебаний НС по оси X можно объяснить тем, что медный стержень нанометровой толщины становится сильно пластичным. Определение модуля Юнга из данных о частоте продольных колебаний НС это подтверждает. Из

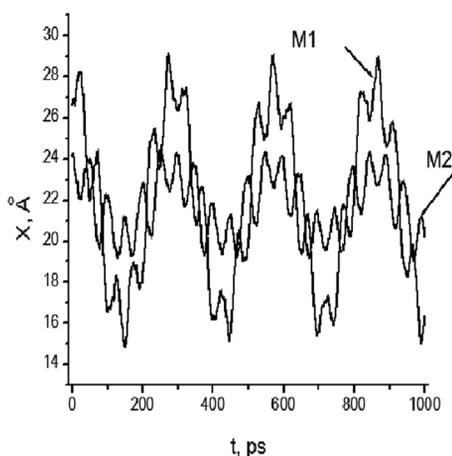


Рис. 3. Колебания меток М1 и М2 по оси X отклоненного, нерелаксированного НС

теории упругости [9] известно, что частота продольных колебаний стержня длиной L определяется модулем Юнга E и плотностью материала ρ ($\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ г/см}^3$) соотношением $f = (E/\rho)^{0,5} / 4L$. Определенный из данной формулы модуль Юнга меди равнялся 43,5 ГПа. Эта величина была почти в 2,5 раза меньше модуля Юнга объемного материала меди, равного 102,7 ГПа [10]. Увеличение пластичности материала при уменьшении размеров характерно для металлических, кристаллических нанопроволок [11, 12].

Наблюдаемые биения колебаний с частотой 3,5 ГГц по оси Z (колебания 1, рис. 2) можно объяснить дефектами

кристаллической структуры медного НС, возникшими в результате его отклонения. Частота биений зависела от длины НС. Ранее при МД-моделировании колебаний Ag НП [4, 5] также наблюдали биения колебаний. Их появление связывали с возникновением дефектов упаковки кристаллической решетки нанопроволоки при ее отклонении. В результате этого колебания НП происходили на двух близких частотах, что приводило к возникновению биений.

Заключение. Таким образом, методом МД показана связанность мод продольных и поперечных колебаний НС, и что колебания его потенциальной энергии во времени не отражает всей динамики колебаний. Контроль колебаний по меткам-атомам на вершине и на середине НС позволил обнаружить сложную динамику колебаний НС. Биения продольных по оси Z колебаний НС с частотой 3,5 ГГц и наличие негармонических колебаний по оси X и Y с такой же частотой объясняются дефектами кристаллической структуры НС. Показано значительное уменьшение модуля Юнга кристаллического НС по сравнению с объемным материалом.

Список использованных источников

1. Eom, K. Nanomechanical resonators and their applications in biological/chemical detection: Nanomechanics principles / K. Eom, H. S. Park, D. S. Yoon, T. Kwon // Phys. Reports. – 2011. – Vol. 503. – P. 115–163.
2. Loh, O. Y. Nanoelectromechanical contact switches / O. Y. Loh, H. D. Espinosa // Nature Nanotech. – 2012. – Vol. 7. – P. 283–295.
3. Kim, S. Y. Utilizing mechanical strain to mitigate the intrinsic loss mechanisms in oscillating metal nanowires / S. Y. Kim, Y. S. Park // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 215502.
4. Zhan, H. F. A fundamental numerical and theoretical study for the vibrational properties of nanowires / H. F. Zhan, Y. Gu // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 124303.
5. Zhan, H. F. Beat phenomena in metal nanowires, and their implications for resonance-based elastic property measurements / H. F. Zhan, Y. Gu, H. S. Park // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – P. 6779.
6. Trushin, O. S. Film–substrate interface mixing in the energetic deposition of Ag on Cu(001) / O. S. Trushin, K. Kokko, R. T. Salo // Surf. Sci. – 1999. – Vol. 442. – P. 420–430.
7. Foils, S. M. Embedded – atom – method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys / S. M. Foils, M. I. Baskes, M. S. Daw // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 33. – P. 7983–7990.
8. Lao, J. Surface stress induced structural transformations and pseudoelastic effects in palladium nanowires / J. Lao, D. Moldovan // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 093108.
9. Ландау, Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
10. In situ SEM electromechanical characterization of nanowire using an electrostatic tensile device / H. Zeng [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46. – P. 305501.
11. Approaching the theoretical elastic strain limit in copper nanowires / Y. Yue [et al.] // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – P. 3151–3155.
12. Park, H. S. Mechanics of crystalline nanowires / H. S. Park, W. Cai, H. D. Espinosa, H. Huang // MRS Bulletin. – 2009. – Vol. 34. – P. 178–183.

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

UDC 620.179

**THE EFFECT OF NANOSCALE THICKNESS OF POLYMERIC FILMS
DEPOSITED ON SILICON ON FRICTION STUDIED
WITH USE OF ATOMIC FORCE MICROSCOPE**

**A. Dzieciol¹, J. Stelmachowski¹, P. Nazaruk¹, Z. Rymuza¹, S. O. Abetkovskaia²,
I. V. Pogotskaya², S. A. Chizhik²**

¹*Warsaw University of Technology, Institute of Micromechanics and Photonics, Warsaw, Poland*

²*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

Abstract. The ultrathin polymeric films with nanometre thickness deposited on silicon have been studied with the use of atomic force microscope (AFM). The effect of thickness on friction was identified. The discussion of the results together with the additionally estimated nanomechanical properties of the films is presented.

Keywords: AFM, PMMA, ultrathin polymeric films, friction coefficient.

Introduction. World in macro scale is well defined and described nowadays. Over the last century most commonly used materials have been excessively tested. On basis of that research many engineers employ then described coefficients of friction of various materials, in particular, thin polymeric films [1–4] as well as provided hardness values and many more. However, development of new materials requires further and deeper research of material properties, taking into account different properties of those materials in nanoscale. The purpose of this research was to estimate physical properties of PMMA films, spin-coated on the silicon substrate. The main focus was on finding the relationship between the coating thickness and its tribological properties.

Experiment outline. Experiment was performed with the use of scanning probe microscopes (SPM) NT-206 («MicroTestMachines Co.») presented both at the A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus and the Institute of Micromechanics and Photonics of the Warsaw University of Technology. The studied samples were spin-coated polymethylmethacrylate (PMMA) polymer films of thicknesses 30, 50, 53, 140, 270 and 450 nm. During the experiments scans of the samples area were made in Lateral Force Microscopy (LFM) mode

to obtain friction coefficient values, non-contact mode to get the topography of the samples and static force spectroscopy mode to have the sample nanomechanical properties.

All measurements were preceded by calibration done on silicon sample. On all stages of the experiment pressure values were calculated and stored. The loads used in the processes of indentation and scanning were different. The load was lower during scanning with the sharp cantilever, than in the process of spectroscopy, due to the easily scratching surface of poly(methyl methacrylate-[$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$ - (PMMA). It is better to avoid high pressure values, because sub-roughness of the PMMA surface is interfering with the movement of the probe, increasing the friction force. The loads were changed accordingly to get the right depth of indentation. The special grating sample of TGT type («Micromash Co.», Estonia) was scanned for further calculation of tip radius after all spectroscopy experiments.

During the research the Hertz theory was applied to calculate elastic modulus.

Probes used in the experiment. Two types of probes were used during the research. For friction force measurements The special tailored-made cantilever probe was fabricated in the Institute of Micromechanics and Photonics in Warsaw. This probe consists of the glass ball with the diameter of $566 \mu\text{m}$, glued at the end of the cantilever from beryllium bronze, measuring $3358 \mu\text{m}$ in length, $377 \mu\text{m}$ in width, $66 \mu\text{m}$ in thicknesses (fig. 1). For the estimation of the Young modulus of PMMA layer, with use of the force spectroscopy, the standard *NSC11* cantilever («Micromash Co.») was applied.

Environment conditions. The experiment was performed in two venues, first one in Minsk, Belarus, second one in Warsaw, Poland. In Minsk SPM was placed at a laboratory with ambient temperature oscillating near $22 \text{ }^\circ\text{C}$. The conditions of research remained fairly consistent during research. To reduce the effect of vibrations,



Fig. 1. Beryllium bronze cantilever mounted on NT-206 SPM

SPM was situated on the anti-vibration table. In Warsaw the SPM was situated in a clean-room, with the temperature kept at constant level at 22 °C. Special anti-vibration rack is used, with damping on the rubber ropes.

Calculation method. In this research mathematical model was used from previous works of A. Koszewski [1] and Ł. Ocypa. Normal force as well as friction force are need to be calculated to get the friction coefficient from the experiments. Also for AFM measurements normal force can be described as a deflection force with the following formula

$$F_{\text{def}} = k_N z_{\text{def}},$$

where k_N is cantilever flexural stiffness and z_{def} is a value of cantilever deflection during measurement.

Friction force was calculated using the friction loop obtained from AFM measurements. Friction loop consists of scan profile from friction trace and retrace profiles. Difference of those profiles is described as dU and incorporated in following formula used to calculate the friction force

$$F_{\text{fr}} = 3/4 dU k_T h/l,$$

where k_T is cantilever torsional stiffness, h is length of force arm acting on cantilever, l is length of cantilever. Eventually friction coefficient is calculated as [1]

$$\mu = F_{\text{fr}}/F_{\text{def}}.$$

Results of experiment. Friction force was measured with previously mentioned special probe. The results of research for all samples are shown at the table and fig. 2. The velocity of friction scan was 12.1 $\mu\text{m/s}$.

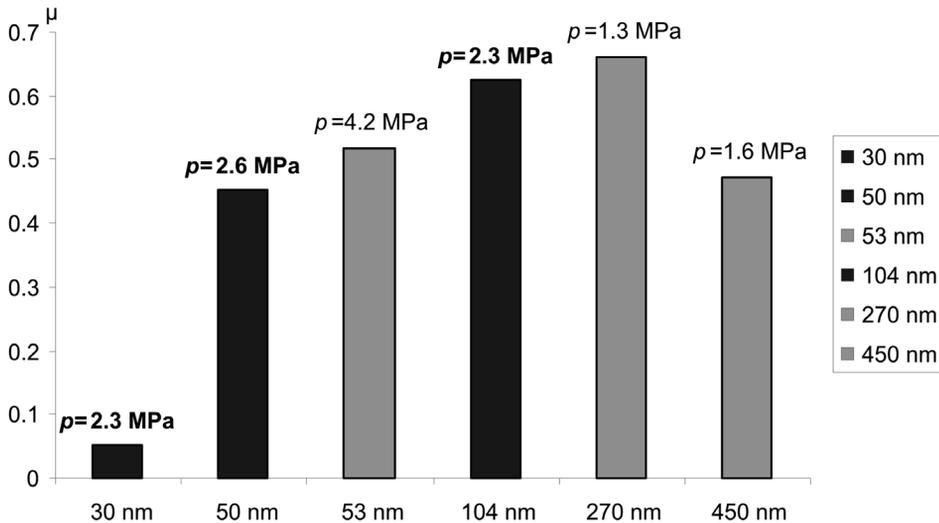


Fig. 2. Friction coefficient vs. sample thickness

Results of measurements and calculations for all samples

| Thickness of PMMA film, nm | $dZ = dz/2$, nm | F_{fr} , μN | μ | F_{dep} , μN | E , GPa | p , MPa |
|----------------------------|------------------|--------------------------|-------|---------------------------|-----------|-----------|
| 30 | 15.5 | 4.2 | 0.05 | 83.4 | 1.2 | 2.35 |
| 50 | 278.6 | 75.7 | 0.45 | 167 | 1.0 | 2.62 |
| 53 | 317.0 | 86.1 | 0.52 | 167 | 2.0 | 4.16 |
| 104 | 384.3 | 104 | 0.62 | 167 | 1.1 | 2.26 |
| 270 | 607.8 | 165 | 0.66 | 250 | 0.3 | 1.35 |
| 450 | 434.0 | 118 | 0.47 | 250 | 0.4 | 1.63 |

Contact pressure for the films with thickness 30 nm, 50 nm and 104 nm was about 2.3–2.6 MPa. For those samples the following correspondence is seen, friction coefficient is higher and elastic modulus is lower for bigger thickness of films (fig. 2). With films thickness 270 and 450 nm the inverse correspondence is observed, friction coefficient is lower and elastic modulus is higher for bigger thickness of films. The pressure for that samples was about 1.4–1.6 MPa. The film with 53 nm thickness was measured under pressure near 4.2 MPa.

Conclusions. Evaluation of friction coefficients for thin PMMA films on silicon substrate was performed using LFM scanning on the basis of NT-206 SPM. The next correspondence between the elastic modulus and friction coefficient for films of 30, 50, 53, 104 and 270 nm can be observed. One can see an increase of friction coefficient and decrease of the elastic modulus, with increase of film thickness. There is an exception for the sample of 450 nm thickness, as it does not fit the trend mentioned before. This can be explained by adhesion from the substrate not affecting the top layer of the thick PMMA coatings. However there is a necessity for further detailed investigation of this result.

References

1. Koszewski, A. Development of AFM-based experimental technique for testing nanomechanical, nanotribological and adhesive properties of ultrathin polymer layers along with experimental result / A. Koszewski // M. Sc. thesis. – Warsaw: Warsaw University of Technology, Faculty of Mechatronics, 2007.
2. Micro-patterned polypropylene films: Reduced sliding friction / A. Ogale [et al.] // ASEE Annual Conference and Exposition: Conf. Proc., Atlanta GA, 23–26 June, 2013. – Atlanta, 2013. – 11 p.
3. Singh, R. A. Bio-inspired advanced materials for reducing friction & wear in MEMS devices / R. A. Singh, N. Satyanarayana, S. K. Sinha // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 545. – P. 359–363.
4. Su, L. Tribological behavior of fluorinated and nonfluorinated polyimide films / L. Su, L. Tao, T. Wang, Q. Wang // J. of Macromolecular Sc. Pt B: Phys. – 2012. – Vol. 51, N 11. – P. 2222–2231.

СТРУКТУРА И ЛОКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ-АЛЮМИНИЙ С РАЗЛИЧНОЙ АТОМНОЙ ДОЛЕЙ МЕТАЛЛА

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии исследованы структура и локальные механические свойства пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла (от 1 до 50 ат.% Al), полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложках из монокристаллического кремния. Установлена зависимость размера структурных элементов и распределения локальной жесткости и латеральных сил на поверхности пленок от атомной доли металла.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, пленки фуллерит-алюминий, латеральные силы, локальная жесткость.

Введение. Большой интерес к исследованию фуллеренов обусловлен особенностями их строения и рядом привлекательных свойств. Благодаря способности сублимировать при достаточно низких температурах фуллерен 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. В этой связи наибольший интерес для исследований представляет направление, связанное с синтезом и изучением свойств металлофуллеренов, особенно интеркалятов, в структуре которых атомы металла при заполнении пустот кристалла фуллерита формируют упорядоченные структуры, несвойственные данному веществу в чистом виде. Металлофуллерены с таким расположением атомов примеси – это новый класс искусственных объектов, которые могут проявлять уникальные свойства: высокотемпературную сверхпроводимость, нелинейные оптические, улучшенные механические и электрофизические свойства [1].

Целью работы является исследование методами атомно-силовой микроскопии структурно-фазового состояния и локальных механических свойств пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла.

Методика эксперимента. Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-5М получены пленочные структуры фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла. 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 алюминий высокой чистоты А99. 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 при температуре 870 К. Толщина пленок фуллерит-алюминий составила 600 нм, концентрация алюминия – 1; 2,5; 5; 10; 40; 50 ат.%.

Метод атомно-силовой микроскопии использовался для исследования топографии поверхности и локальных механических свойств пленок фуллерит-алюминий. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro.

Для изучения локальной жесткости использовался метод модуляции силы [2]. В процессе сканирования в контактном режиме на Z-секцию сканера подается дополнительное модулированное напряжение, совершающее вертикальные периодические колебания сканера. В соответствии с локальной жесткостью поверхности образца изменяются величина продавливания образца и изгиб кантилевера. На жестких участках поверхности величина прогибов поверхности от зонда будет маленькой, а величина изгиба кантилевера – большой. На мягких же участках глубина прогибов поверхности увеличится, а величина изгиба кантилевера уменьшится. Отслеживание рельефа поверхности образца проводится с использованием усредненного изгиба кантилевера в системе обратной связи.

Для исследования сил трения использовался метод латеральных сил, основанный на регистрации боковых отклонений зонда при сканировании. Силу трения нельзя получить непосредственно по результатам одного прохода. Дело в том, что на латеральные силы оказывает влияние не только трение, но и рельеф поверхности. На наклонных участках рельефа сила нормальной реакции образца имеет горизонтальную составляющую, поэтому регистрируемые латеральные силы несут информацию как о распределении силы трения, так и о рельефе поверхности. Чтобы отделить трибологический эффект от влияния топографии, достаточно провести второе сканирование поверхности в обратном направлении. Сила трения при этом меняет знак, а нормальная сила реакции образца остается прежней. Разность результатов первого и второго проходов дает удвоенное значение силы трения.

При проведении измерений в качестве зондовых датчиков использовались стандартные кантилеверы для контактных методов (CSG10, $\omega = 28$ кГц, коэффициент жесткости 0,2 Н/м).

Результаты и их обсуждение. При конденсации пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла на подложки из окисленного монокристаллического кремния формируется зеренная структура (рис. 1).

Для образцов с атомной долей алюминия 1 % средний латеральный размер зерен составляет 50 нм. При увеличении атомной доли металла в пленках происходит уменьшение размера структурных элементов: в пленках с атомной долей алюминия 50 % размер зерен составляет 5–10 нм.

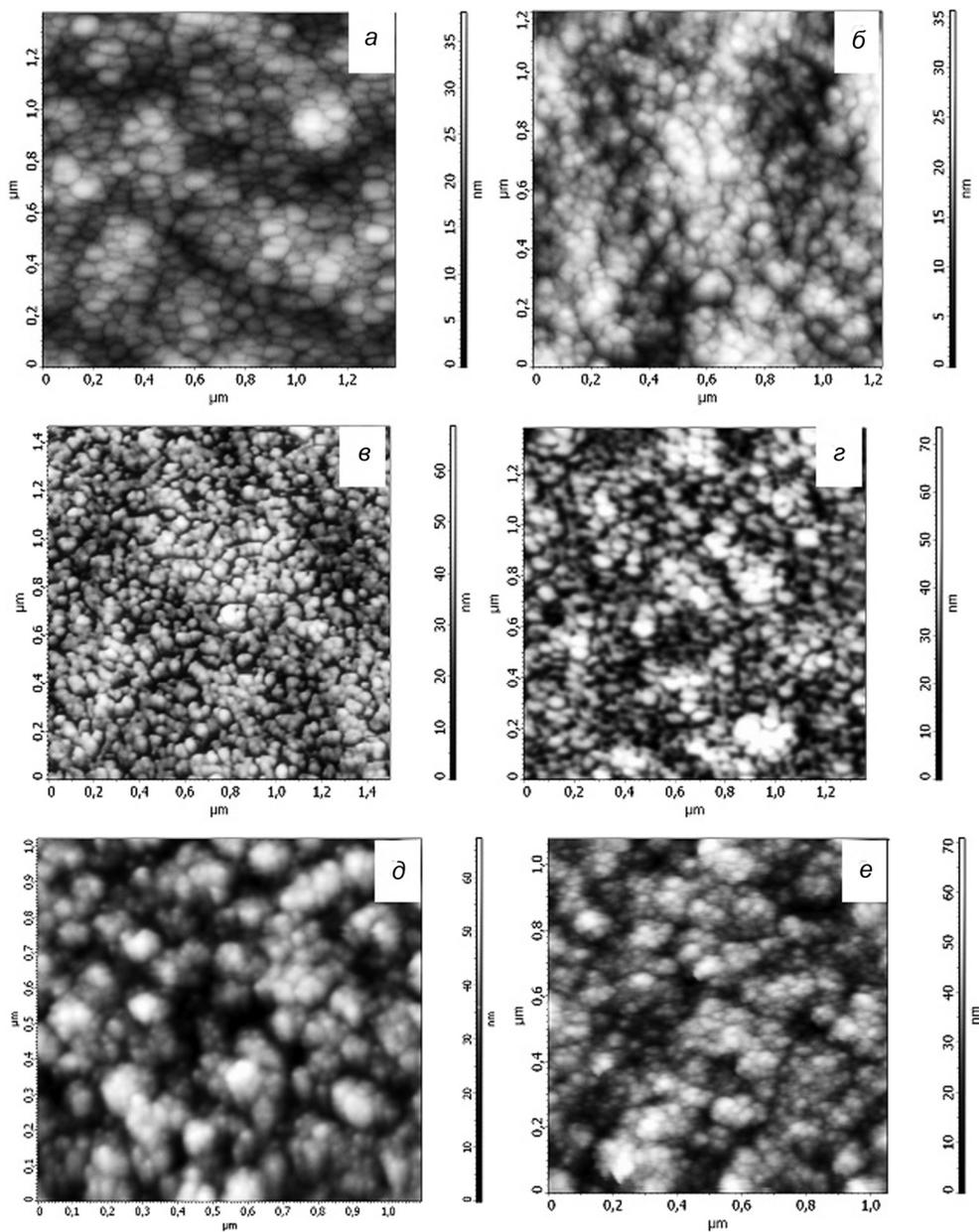


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности свежеконденсированных пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла:

a – 1 ат.% Al; *б* – 2,5 ат.% Al; *в* – 5 ат.% Al; *г* – 10 ат.% Al; *д* – 40 ат.% Al; *е* – 50 ат.% Al

Методом модуляции силы установлено, что локальная жесткость приповерхностных слоев неоднородна, о чем свидетельствует наличие контраста на АСМ-изображении сигнала, пропорционального локальной жесткости (рис. 2).

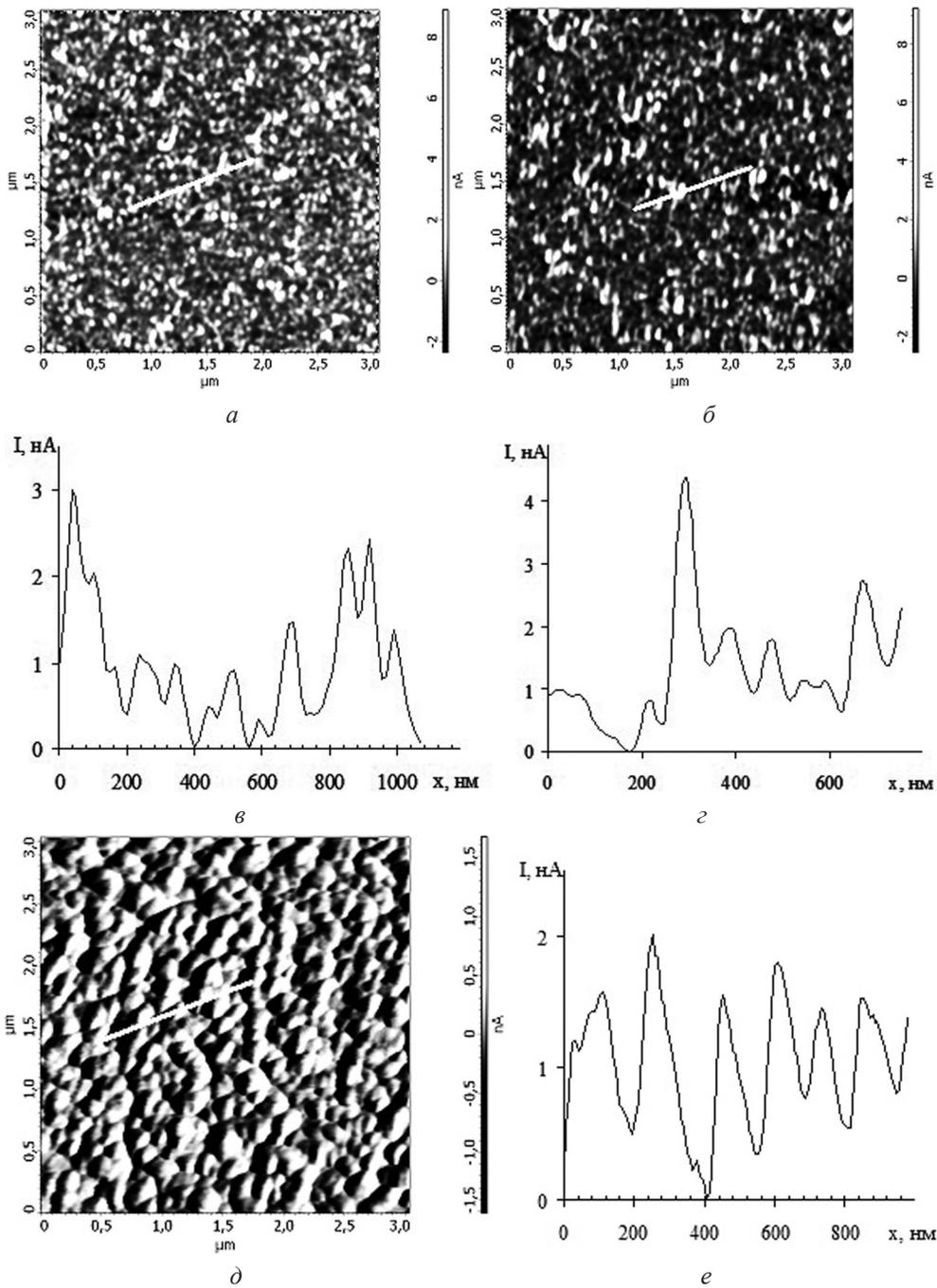


Рис. 2. АСМ-изображения сигнала, пропорционального локальной жесткости поверхности (*a*, *б*, *д*) пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла, и профили сечения вдоль заданной линии (*в*, *г*, *е*): *a*, *в* – 2,5 ат.% Al; *б*, *г* – 5 ат.% Al; *д*, *е* – 50 ат.% Al

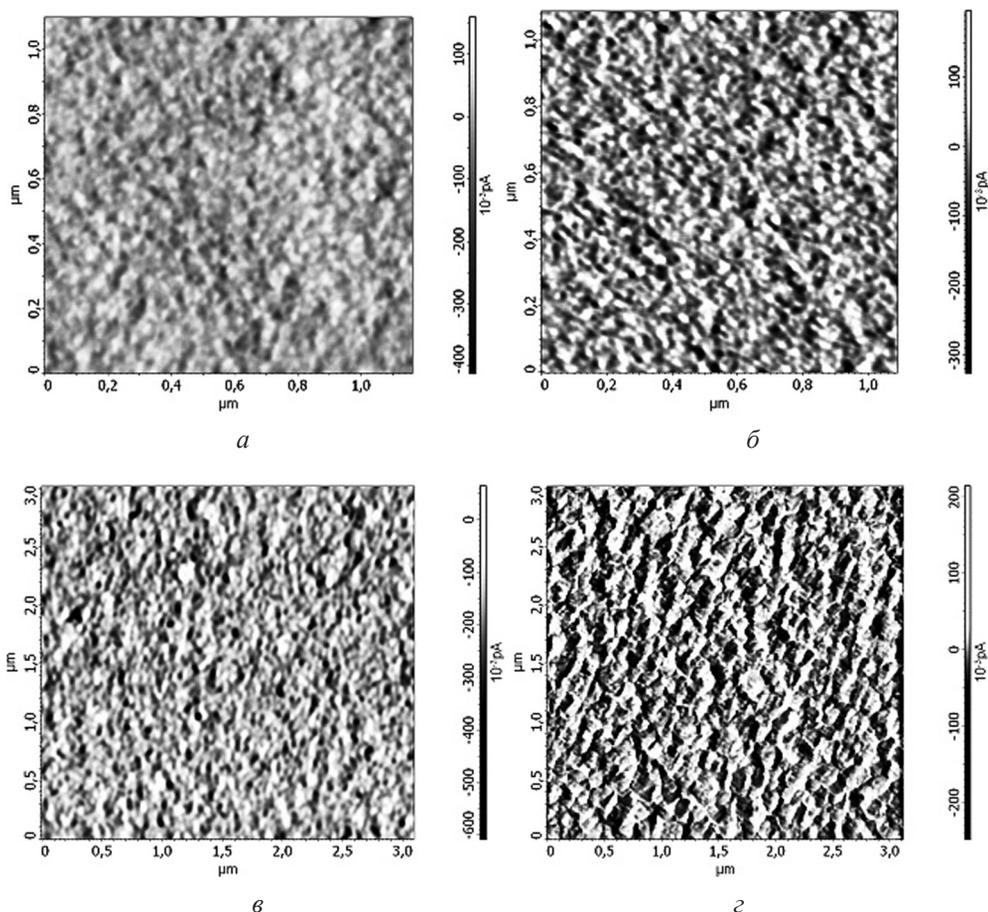


Рис. 3. Распределение латеральных сил на поверхности пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла: *a* – 1 ат.% Al; *б* – 2,5 ат.% Al; *в* – 5 ат.% Al; *г* – 50 ат.% Al

Анализ профилей сечений вдоль заданных линий показал, что величина сигнала, пропорционального локальной жесткости отдельных участков образца, отличается более чем в 4 раза. В пленках с низкой концентрацией металла области с высоким коэффициентом жесткости неоднородно распределены по поверхности образца. В образцах же с атомной долей металла 50 % наблюдается периодическое чередование областей с низким и высоким коэффициентами жесткости (рис. 2, *е*).

Характер распределения латеральных сил по поверхности пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла подтверждает выводы, сделанные по результатам исследования локальной жесткости образцов. Так, наиболее контрастными являются изображения латеральных сил на поверхности пленок с 50%-м содержанием металла (рис. 3).

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на подложки из окисленного монокристал-

лического кремния из совмещенного атомно-молекулярного потока пленки фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла имеют зеренную структуру, при этом размер зерен уменьшается с увеличением атомной доли алюминия.

Методом атомно-силовой микроскопии в режиме модуляции силы получено неравномерное распределение сигнала, пропорционального локальной жесткости приповерхностных слоев пленок, что свидетельствует о наличии разных фаз в образцах. Изучение распределения латеральных сил пленок фуллерит-алюминий также свидетельствует о многофазности изучаемой системы.

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.

МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА, АДсорБИРОВАННЫХ НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

С. С. Ануфрик¹, М. И. Игнатовский², Г. Г. Сазонко¹, В. В. Тарковский¹

¹Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

²Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Гродно, Беларусь

Аннотация. В докладе рассматриваются вопросы применения АСМ для изучения морфологии тонких пленок наночастиц благородных металлов. Показана возможность получения коллоидных растворов, содержащих сферические наночастицы благородных металлов, излучением основной частоты и второй гармоники Nd:YAG-лазера. Определено, что при осаждении наночастиц на подложку образуются конгломераты различных размеров.

Ключевые слова: наночастицы, коллоидный раствор, лазерная абляция, АСМ, поверхность, морфология.

Введение. Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является альтернативным методом получения разнообразных наночастиц [1, 2]. Химические методы синтеза наночастиц, в частности металлических, хорошо известны, но при этом, кроме наночастиц, образующихся в результате реакций восстановления или ионного обмена, жидкость всегда содержит другие ионы и продукты реакций, которые невозможно от нее отделить. Лазерная абляция твердых тел в жидкостях в принципе свободна от этого ограничения, так как при этом наночастицы образуются вследствие механического взаимодействия плотных паров жидкости с расплавленным слоем на поверхности мишени. Это, разумеется, не исключает химического взаимодействия наночастиц с парами окружающей жидкости, особенно эффективного при повышенной температуре мишени во время лазерного импульса. С другой стороны, практически всегда можно выбрать жидкость, минимизирующую указанное химическое взаимодействие.

Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в вакууме или газе детально исследовалось в течение последнего десятилетия в связи с развитием метода лазерного абляционного напыления тонких пленок. Формирование нанокластеров происходит вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом при адиабатическом расширении и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. Характерная длина свободного пробега в этом случае составляет десятки сантиметров, а образовавшиеся наночастицы, как правило, адсорбируются либо на подложке, размещаемой на выбранном расстоянии от мишени, либо на стенках камеры. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков меньше, чем в вакууме, так как испаренный материал мишени сталкивается с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление

паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т. е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство, безусловно, оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, образовавшиеся в замкнутом объеме жидкости наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие ее конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению их функции распределения по размерам по мере облучения. Процесс сбора наночастиц проблематичен в случае их образования при лазерной абляции в вакууме, а при абляции в жидкости наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя так называемый коллоидный раствор.

Материалы и инструменты. Изображения тонких пленок получали при помощи оптического микроскопа «Mico 200T-01», оснащенного цифровой видеокамерой, в отраженном свете. Изучение морфологии поверхности тонких пленок выполняли с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-206 в статическом режиме сканирования кремниевым кантилевером CSC 38 и динамическом режиме – NSC 11. Для обработки и визуализации экспериментальных данных использовали программное обеспечение SurfaceExplorer (производства ОДО «Микротестмашины») и nanoImages (ГНУ «НИЦПР НАН Беларуси»).

Получение наночастиц и наноструктур. Одним из наиболее распространенных лазерных методов получения наночастиц и наноструктур является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твердых мишеней, находящихся в вакууме или в окружающем газе либо в жидкости [3]. При этом наночастицы (НЧ) собираются либо в форме нанопорошка или тонкой пленки, либо в виде коллоидного раствора. Лазерная абляция – это довольно простой, быстрый и прямой способ синтеза НЧ, позволяющий получать наночастицы различного типа: металлические, полупроводниковые, полимерные, а также наночастицы сложных многоэлементных металлических и полупроводниковых сплавов (рис. 1, см. цветную вклейку). В случае использования этого метода не требуется больших времен для проведения химических реакций, а также высоких температур и давления или многоступенчатых процессов, характерных для химического синтеза; нет необходимости использовать токсичные или взрывоопасные химические исходные вещества. В случае, когда генерация НЧ происходит в воде, получаемые коллоидные растворы являются весьма чистыми, что соответствует биологическим или биохимическим применениям наночастиц в естественных условиях.

Свойства генерируемых наночастиц – форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени – зависят от параметров лазера, используемого для абляции (длины волны излучения, длительности и частоты следования импульсов, энергии в импульсе), а также от условий окружения (вакуум, фиксированное давление газа либо жидкость) и коррелируют с морфологией подложек (рис. 2). Хорошо прослеживается ячеистая структура поверхности подложки с диаметром ячейки ~450 нм у обычного стекла и ~150 нм у кварцевого.

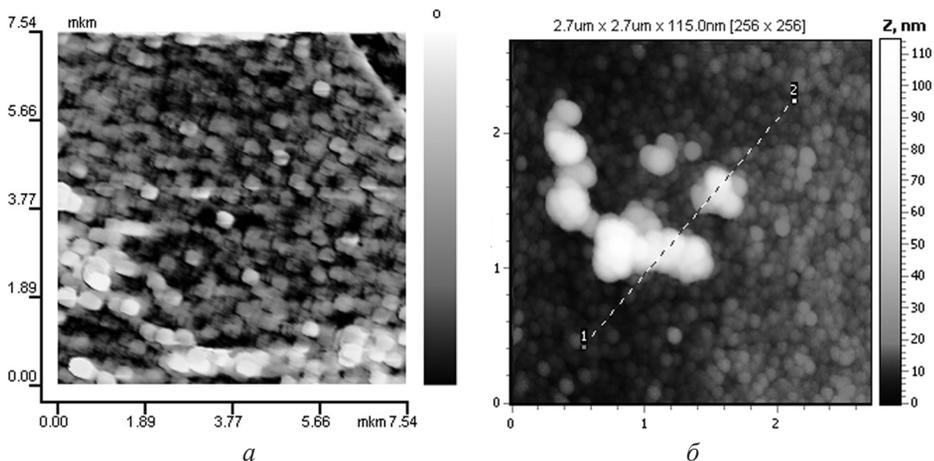


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности подложек:
a – покрывное стекло 7,5×7,5 мкм; *б* – кварцевое стекло 2,7×2,7 мкм

Кроме того, при генерации НЧ в жидкостях удается реализовать уникальное преимущество – возможность управлять распределением НЧ по размеру за счет изменения длительности процесса абляции или дополнительного облучения НЧ в коллоидном растворе после их получения. Методом импульсной лазерной абляции можно формировать коллоидные растворы, которые состоят из НЧ-сплава или из смеси разных типов наночастиц. Основным недостатком метода ИЛА мишеней для получения наночастиц и наноструктур является его довольно низкая производительность. Другой недостаток этого метода – большая дисперсия получаемых частиц по форме и размеру (примерно от 1–5 до 100–150 нм). Полоска золота сечением 3×2 мм была помещена в прямоугольную стеклянную кювету с дистиллированной водой объемом 20 мл. В экспериментах использован Nd:YAG-лазер LS-2147 (производства Lotis ТП). Лазерный пучок (с длиной волны 1064 нм и энергией в импульсе 100 мДж или с длиной волны 532 нм и энергией в импульсе 80 мДж, частота следования импульсов 10–15 Гц) фокусировался короткофокусной линзой

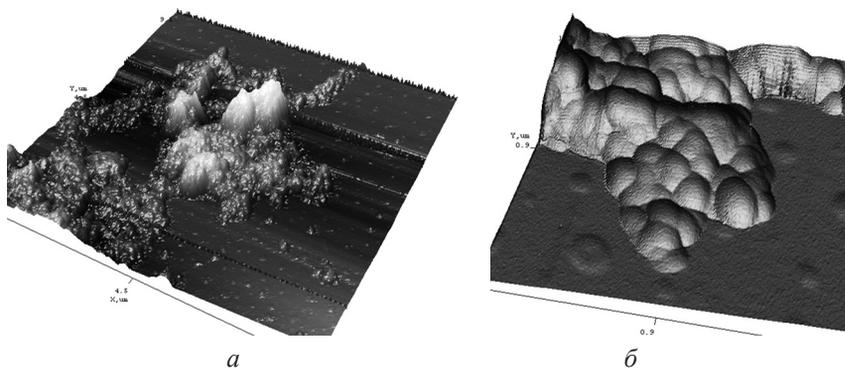


Рис. 3. АСМ-изображения конгломерата наночастиц Au: *a* – 6,4×6,4 мкм; *б* – 1,7×1,7 мкм

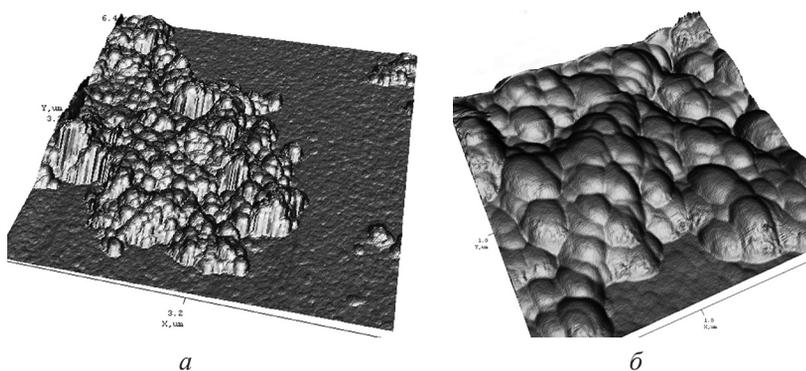


Рис. 4. АСМ-изображения конгломерата наночастиц Ag: *a* – 6,4×6,4 мкм; *б* – 2,0×2,0 мкм

$F = 10$ см на поверхность мишени. Последняя находилась на расстоянии $\sim 1,5$ см от боковой поверхности кюветы.

Наночастицы золота имеют пик плазмонного поглощения в области 510–540 нм [4], поэтому они эффективно поглощают излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм, уменьшают его интенсивность и препятствуют дальнейшей абляции (рис. 3). Показан общий вид конгломерата наночастиц и его участка. Диаметр одиночных сферических частиц при вершине от 100 до 200 нм.

Для серебра наночастицы получались аналогичным способом. Их осаждение на стеклянную (кварцевую) подложку происходило путем выпаривания спиртового коллоидного раствора в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Частицы наносились 10 слоями по 0,1 мл, каждый из которых держался в шкафу до полного высыхания. Аналогичным способом были нанесены наночастицы из коллоидного раствора с добавкой стабилизатора тетраметиламина. На рис. 4 приведен крупный конгломерат частиц серебра и его увеличенный участок. Линейный размер конгломерата лежит в пределах от 5 до 9 мкм, а высота – до 400 нм; размеры частиц – от 200 до 270 нм.

На рис. 5 приведены несколько малых конгломератов частиц серебра и детализация некоторых из них. Линейные размеры конгломератов лежат в пределах от 300 до 800 нм, а высота – до 70 нм; размеры вершин частиц – от 190 до 250 нм.

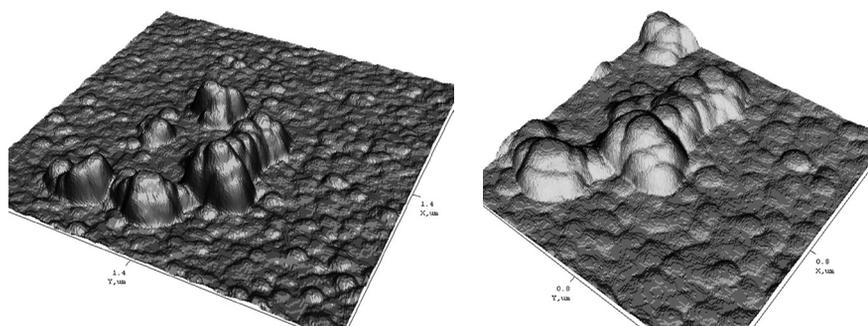


Рис. 5. АСМ-изображения конгломерата наночастиц Ag: *a* – 2,5×2,5 мкм; *б* – 1,6×1,6 мкм

Были исследованы спектры поглощения полученных коллоидных растворов наночастиц. Для образца, полученного при воздействии излучения с длиной волны 1064 нм, максимум плазмонного поглощения соответствует длине волны 533 нм, средний размер наночастиц составил 34 нм. При абляции излучением с длиной волны 532 нм максимум плазмонного поглощения наночастиц приходится на 520 нм. В этом случае наблюдалось бимодальное распределение наночастиц по размерам – основной пик частицы размером 10 нм и второй пик – 20 нм. Меньший размер частиц золота при абляции с длиной волны 532 нм связан с тем, что пик плазмонного поглощения наночастиц золота лежит вблизи длины волны излучения лазера и обусловлен следующим.

Во-первых, в результате поглощения и рассеяния излучения накачки его интенсивность уменьшается и абляция происходит вблизи энергетического порога, что способствует образованию более мелких частиц по сравнению с абляцией при возбуждении излучением с длиной волны 1064 нм.

Во-вторых, образующиеся наночастицы, попадая в пучок возбуждающего излучения, нагреваются и дробятся на более мелкие. В свою очередь, при большой концентрации частиц возможен и обратный процесс – слияния мелких частиц при облучении и нагреве в более крупные.

Заключение. Для адсорбирования наночастиц благородных металлов из коллоидных растворов была выбрана подложка с минимальной ячеистой структурой поверхности. Нарботаны наночастицы золота и серебра из коллоидных растворов при помощи лазерного пучка с длиной волны 1064 нм и энергией в импульсе 100 мДж, или с 532 нм и 80 мДж. Выполнены микроскопические исследования, показавшие распределение наночастиц на поверхности подложек в агломератах латеральным размером от 300 нм и высотой от 70 нм. Зондовые методы измерения выявили минимальный размер у частиц золота – 100 нм, серебра – 150 нм. Спектральные методы изучения коллоидных растворов наночастиц показали зависимость распределения размеров частиц от длины волны при абляции; выявлены частицы с размерами, меньшими, чем осажденные на подложке.

Список использованных источников

1. *Иванов, А. М.* Получение наночастиц при лазерной абляции металлических поверхностей в жидкости и исследование полученных структур оптическими методами / А. М. Иванов, Н. А. Мыслицкая, М. С. Капелевич // Изв. КГТУ. – 2011. – № 23. – С. 18–24.
2. *Симакин, А. В.* Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А. В. Симакин, В. В. Воронов, Г. А. Шафеев // Тр. ин-та общ. физики им. А. М. Прохорова. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.
3. *Светличный, В. А.* Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd:YAG-лазера / В. А. Светличный, Т. И. Изаак, О. В. Бабкина, А. В. Шабалина // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 12. – С. 110–115.
4. *Антипов, А. А.* Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхность твердых тел: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. / А. А. Антипов. – М., 2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРЕНИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Т. А. Кузнецова¹, С. А. Чижик¹, А. С. Кравчук², Т. И. Ширяева³,
К. А. Судиловская³

¹ *Институт тепло-и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

² *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

³ *Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

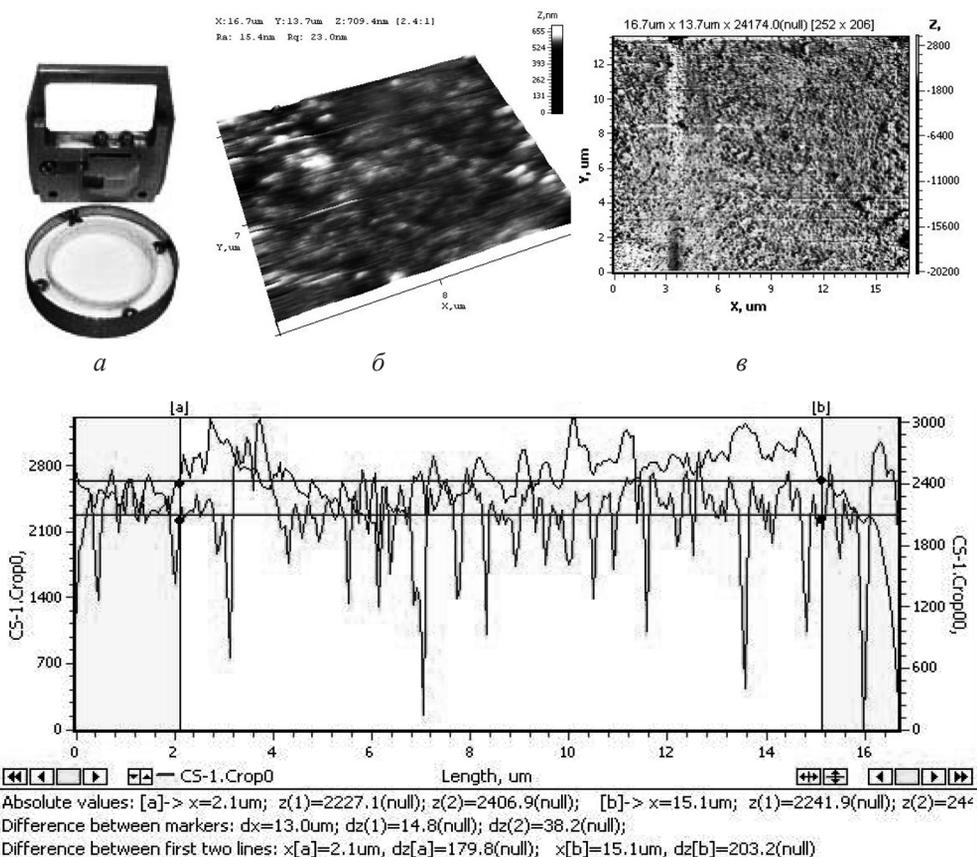
Аннотация. Методом атомно-силовой микроскопии проведено сравнение сил и коэффициентов трения на поверхностях МЭМС в условиях «сухого» и «жидкостного» контакта двух типов: с нанесением микрокапли на поверхность и с полным погружением образца в жидкостную ячейку АСМ.

Ключевые слова: трение, силы, коэффициент, жидкая среда, атомно-силовая микроскопия, жидкостная ячейка.

Введение. Для механизмов микроэлектромеханических систем (МЭМС) чрезвычайную важность представляют экспериментальные исследования процессов трения в присутствии жидкости [1–3]. Жидкость может находиться между контактирующими поверхностями как в специализированных микрожидкостных системах, так и во многих других типах систем при адсорбции влаги поверхностями, в результате чего имеет место «жидкостный» контакт движущихся частей. Прибором, в котором можно экспериментально смоделировать трибоконтакт МЭМС в таких условиях и измерить силы в диапазоне 10^{-8} – 10^{-6} Н, является атомно-силовой микроскоп (АСМ).

Целью данной работы являлось получение АСМ-изображений поверхности образцов и определение коэффициентов и сил трения на примере широко применяемых поверхностей МЭМС: кремния, эпитаксиального кремния и металлизации алюминием в среде жидкости.

Методика эксперимента. Методика расчета коэффициента и сил трения с применением АСМ описана в работе [4]. Условия «жидкостного» контакта были реализованы двумя способами. АСМ позволяет создать условия как в виде жидкостных мостиков между поверхностью и зондом, так и в виде полного погружения зонда в воду в жидкостной ячейке. Первый способ предполагал нанесение микрокапли дистиллированной воды на поверхность МЭМС, сближение с поверхностью и многократное сканирование с изменением параметров трибологического контакта (силы прижатия и скорости сканирования) внутри этой капли. При многократном сканировании микрокапля испарялась и уменьшалась. Таким образом, параметры контакта мы изменяли намеренно, а параметры среды изменялись произвольно. Для получения неизменяемых условий среды использовали второй способ. Зонд с образцом полностью погружали в жидкостную ячейку с дистиллированной водой и высыхания жидкости



2

Вид поверхности металлизации алюминием при сканировании в жидкостной ячейке (поле сканирования 17×17 мкм, сила прижатия 1,5 мкН): *a* – специальный холдер со стеклянной призмой и жидкостная ячейка для НТ-206; *б* – режим топографии; *в* – режим латеральных сил «Torsion»; *г* – профиль поперечного сечения поверхности в режиме «Torsion» в прямом и обратном направлении для расчета коэффициента и сил трения

не происходило. Для реализации таких условий использовали ячейку с тефлоновым резервуаром внутри, устанавливаемую на предметный столик АСМ модели НТ-206 и специальный холдер, где чип с иглой закрепляется на стеклянной призме, через которую происходит настройка лазерного луча на обратную сторону зонда (рисунок).

Результаты и их обсуждение. По результатам определения коэффициентов и сил трения составлена таблица, позволяющая сравнить значения, полученные в «сухом» и «жидкостном» трибоконтакте.

Расчитанный коэффициент трения для поверхности металлизации алюминием в жидкостной ячейке оказался значительно выше, чем в сухом трибоконтакте, а также в жидком трении в капле, и составил 1,22, в то время как сила трения оказалась на порядок ниже и составила $3 \cdot 10^{-8}$ Н. Экспериментальные данные для определения сил и коэффициента трения поверхности метал-

Сравнение параметров сухого и жидкого трибоконтакта на поверхностях кремния, эпитаксиального кремния и металлизации алюминием

| Вид поверхности | Заданные параметры | | Определенные характеристики | | | |
|------------------------|--------------------|---|-----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| | Сила прижатия, мкН | Скорость передвижения зонда относительно поверхности, мкм/с | $K_{тр}$ | | Сила трения, Н | |
| | | | Сухой трибоконтакт | Жидкий трибоконтакт | Сухой трибоконтакт | Жидкий трибоконтакт |
| Кремний | 1,5 | 20 | 0,280 | 0,290 | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | $4,30 \cdot 10^{-7}$ |
| | | 13 | 0,310 | 0,680 | $4,8 \cdot 10^{-7}$ | $1,04 \cdot 10^{-6}$ |
| | 1,1 | 20 | 0,520 | 1,380 | $5,7 \cdot 10^{-7}$ | $15,20 \cdot 10^{-6}$ |
| | | 13 | 0,260 | 0,940 | $2,8 \cdot 10^{-7}$ | $1,03 \cdot 10^{-6}$ |
| Эпитаксиальный кремний | 1,5 | 20 | 0,018 | 0,440 | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | $6,70 \cdot 10^{-7}$ |
| | | 13 | 0,019 | – | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | – |
| | 1,1 | 20 | 0,028 | 0,326 | $4,0 \cdot 10^{-8}$ | $3,60 \cdot 10^{-7}$ |
| | | 13 | 0,016 | – | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Металлизация алюминием | 1,5 | 20 | 0,110 | 0,140 | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,10 \cdot 10^{-7}$ |
| | | 13 | 0,250 | 0,280 | $3,9 \cdot 10^{-7}$ | $4,20 \cdot 10^{-7}$ |
| | 1,1 | 20 | 0,060 | 0,310 | $7,0 \cdot 10^{-8}$ | $3,50 \cdot 10^{-7}$ |
| | | 13 | 0,110 | 0,180 | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $2,00 \cdot 10^{-7}$ |

лизации алюминием в жидкостной ячейке представлены на рисунке. Значение коэффициента трения, полученное из этих данных, составляет 18,5, а сила трения $4,8 \cdot 10^{-7}$ соизмерима с силами в сухом контакте.

Анализируя данные, приведенные в таблице и полученные в жидкостной ячейке, можно сделать следующие обобщения.

В режиме сухого трения $K_{тр}$ не зависит от силы прижатия **Set Point** и скорости сканирования, а в большей мере определяется природой контактирующих поверхностей. У эпитаксиального кремния $K_{тр}$ наименьший 0,016–0,028, поверхность металлизации алюминием занимает среднее положение 0,06–0,25, у кремния $K_{тр}$ наибольший 0,26–0,52. Силы трения на поверхности эпитаксиального кремния $2 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-8}$ Н, на поверхности металлизации алюминием $7 \cdot 10^{-8}$ – $3,9 \cdot 10^{-7}$ Н, на поверхности кремния $2,8 \cdot 10^{-7}$ – $5,7 \cdot 10^{-7}$ Н.

В целом в жидком контакте $K_{тр}$ значительно выше, чем в сухом, из-за возникновения жидкостных мостиков, удерживающих зонд у поверхности и составляет у эпитаксиального кремния 0,3–0,4, у поверхности металлизации алюминием 0,14–0,31, у кремния 0,29–1,38. Силы трения на поверхности эпитаксиального кремния $3,6 \cdot 10^{-7}$ – $6,7 \cdot 10^{-7}$ Н, на поверхности металлизации алюминием $2 \cdot 10^{-7}$ – $4,2 \cdot 10^{-7}$ Н, на поверхности кремния $4,3 \cdot 10^{-7}$ – $1,52 \cdot 10^{-6}$ Н. Возрастание $K_{тр}$ в жидком контакте для поверхности Al менее значительно, чем для Si. $K_{тр}$ в жидком контакте имеет наименьшие значения у поверхности металлизации Al, а не кремния, так как ее поверхность содержит выступы в виде микрокапель, между которыми размещается жидкость. Отмеченная тенденция сохраняется и в жидкостной ячейке.

В сухом контакте на меньшей скорости сканирования (13 мкм/с) действует зависимость: больше сила прижатия Set Point – больше $K_{тр}$. При быстром сканировании зависимость обратная: больше сила прижатия – меньше $K_{тр}$.

В жидком контакте на медленной скорости сканирования наблюдается обратная зависимость по отношению к сухому контакту: больше сила прижатия – ниже $K_{тр}$.

Заключение. Определены параметры жидкого трибологического контакта методом АСМ поверхностей акселерометра кремния, эпитаксиального кремния и металлизации алюминием с использованием капли на поверхности и в жидкостной ячейке.

Силы трения в «жидкостном» контакте на порядок выше, чем в «сухом», а в жидкостной ячейке соизмеримы сухому контакту.

Список использованных источников

- 1 Springer Handbook of Nanotechnology / ed. by B. Bushan. – Berlin: Springer, 2004. – 1222 p.
2. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques / ed. B. Bhushan [et al.]. – [S. l.]: Springer, 2008. – 465 p.
3. Micro-and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces / S. A. Chizhik [et al.]; ed. R. Jabłoński [et al.]. – Berlin: Springer, 2007. – P. 541–545.
4. *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. X Междунар. конф., Минск, 13–16 нояб., 2012 г. / 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Т. И. Муравьева¹, О. О. Столярова^{1,2}, Б. Я. Сачек¹,
А. М. Мезрин¹, Д. Л. Загорский^{1,3}

¹Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

³Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва, Россия

Аннотация. В работе проводилась оптимизация состава многокомпонентных алюминиевых сплавов для последующей замены ими бронз в различных узлах трения. Исследовалась серия сплавов с различным содержанием Si и минимальным количеством Cu, Pb и Sn. Проводились трибологические испытания по схеме «вал-вкладыш». Исследование морфологии поверхности и химического состава экспериментальных алюминиевых сплавов до и после трибологических испытаний осуществлялось различными микроскопическими методами (оптическая микроскопия, СЭМ с микроанализом и АСМ). Продемонстрировано успешное применение метода склерометрии, заменившего длительный предварительный отбор на трибометре Т-10. Показано, что лучшие свойства продемонстрировали образцы с содержанием кремния 5–10 % и меди 4 %.

Ключевые слова: металлографические исследования, антифрикционные материалы, износостойкость, массоперенос.

Введение. Важной проблемой в машиностроении является повышение трибологических свойств материалов, используемых в узлах трения, в частности в подшипниках скольжения. Один из способов решения этой проблемы – создание новых антифрикционных сплавов. Принцип работы подшипников на основе таких сплавов заключается в том, что при благоприятных режимах трения на поверхности вала образуется защитная пленка, которая создается за счет переноса мягкой фазы из твердого сплава вкладыша подшипника. В настоящее время для изготовления подшипников скольжения используются главным образом сплавы на основе меди (бронзы). Поскольку такие сплавы достаточно дороги, широкое распространение получили сплавы на основе алюминия, которые значительно дешевле. Кроме того, замена бронзы на алюминий повышает экологическую безопасность, поскольку в сплавах уменьшается процентное содержание свинца (от 15–20 до 1–3 %). Известно также, что алюминиевые сплавы обладают достаточной усталостной прочностью, коррозионной стойкостью в маслах, имеют сравнительно высокую задиростойкость и хорошие антифрикционные свойства. Для этих сплавов проводятся работы по оптимизации состава и изучению физико-механических и трибологических свойств [1, 2]. Ранее нами была предложена методика исследования трибологических свойств новых алюминиевых сплавов с целью выявления наиболее

перспективных [3], которая предполагала длительные экспериментальные работы, включающие в себя испытания на прирабатываемость, износостойкость и задиростойкость.

Однако оценивать служебные свойства антифрикционных материалов можно не только по результатам традиционных триботехнических испытаний, но и дополнить их приборными методами определения свойств непосредственно поверхностных слоев, поскольку за процессы, происходящие в контактной зоне трения, в наибольшей степени ответственны именно эти слои [4]. Исходя из этого, дальнейшие работы по предварительному отбору новых сплавов мы проводили, используя метод склерометрии. Этот метод позволяет в полной мере дать оценку склонности материала к задире, в частности по контактным давлениям, обуславливающим процесс микрорезания и значительно сокращает время испытаний предварительного отбора сплавов. Дальнейшее исследование предварительно отобранных по результатам склерометрии образцов проводилось на трибометре Т-05 по схеме «вал-вкладыш».

Целью работы являлось исследование исходной поверхности экспериментальных сплавов и изучение процессов, происшедших на поверхности во время трибологических испытаний.

Материалы и методы исследования. Для исследования были отлиты 8 сплавов на основе алюминия. Содержание олова и свинца в них оставалось неизменным и составляло соответственно 6 и 2 %, а количество меди и кремния варьировалось. В табл. 1 приведен химический состав этих сплавов.

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

| № образца | Содержание, мас.% | | | | |
|-----------|-------------------|----|----|----|----|
| | Si | Cu | Sn | Pb | Al |
| 1 | – | – | 6 | 2 | 92 |
| 2 | – | 4 | 6 | 2 | 88 |
| 3 | 2 | – | 6 | 2 | 90 |
| 4 | 2 | 4 | 6 | 2 | 86 |
| 5 | 5 | – | 6 | 2 | 87 |
| 6 | 5 | 4 | 6 | 2 | 83 |
| 7 | 10 | – | 6 | 2 | 82 |
| 8 | 10 | 4 | 6 | 2 | 78 |

Металлографические исследования проводились с использованием оптического микроскопа «Neophot-2» с системой наблюдения изображения в цифровом формате «Image Scope», сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Philips SEM 505» с системой рентгеновского микроанализа «Genesis 2000 XMS 60 SEM» и сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) «SMART-SPM™». Предварительный отбор сплавов проводился на скретч-тестере «REVETEST», на котором стандартный алмазный конусный индентор был заменен на стальной сферический индентор диаметром 6 мм. Для трибологических испытаний отобранных сплавов использовался трибометр Т-05.

Результаты и их обсуждение. Исследование исходной структуры сплавов. Для металлографических исследований были изготовлены шлифы, материал для которых брался из центральной части отливок. Исходная поверхность одного из сплавов (сплав № 2, не содержащий Si) представлена на рис. 1, 2.

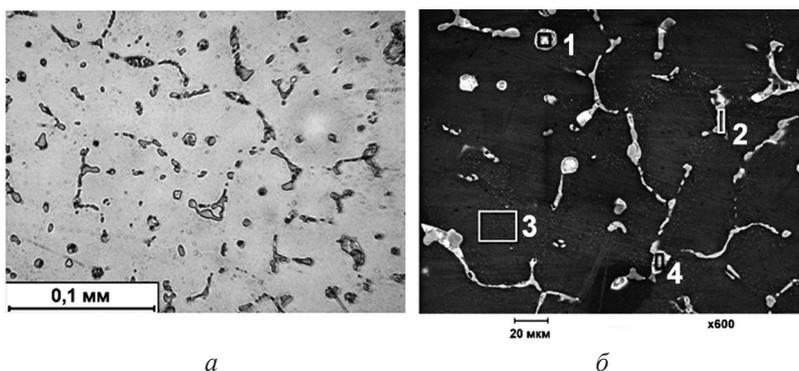


Рис. 1. Микрофотографии исходной поверхности сплава № 2: *а* – оптическая микроскопия; *б* – электронная микроскопия (квадратами выделены области проведения микроанализа)

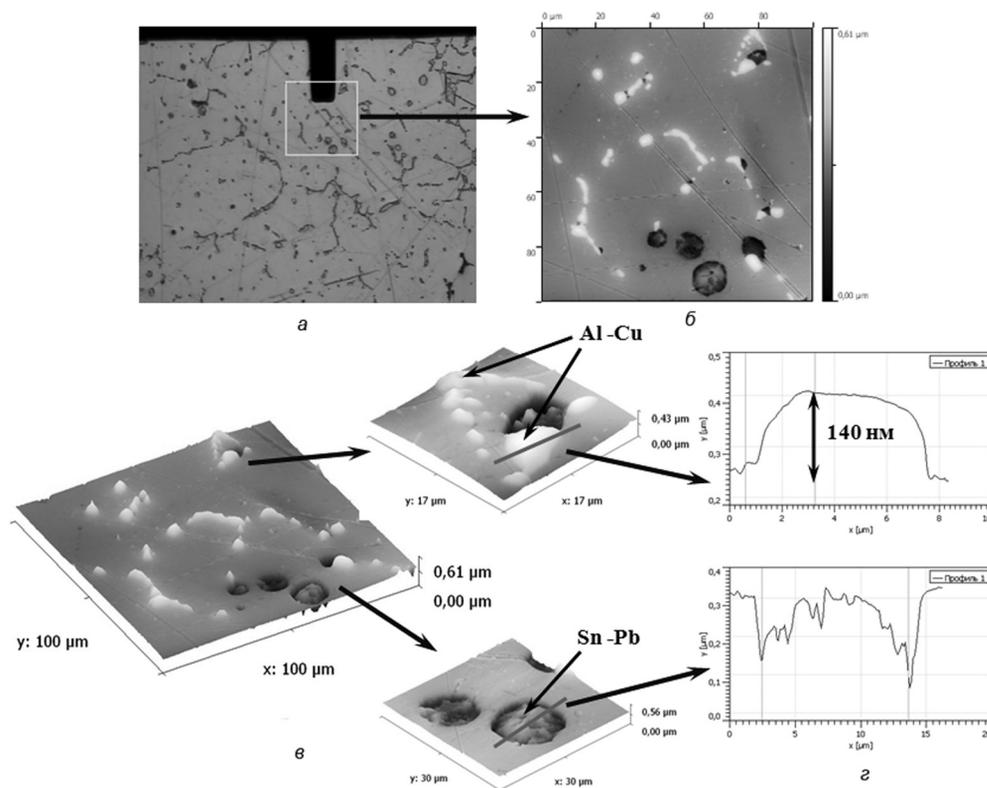


Рис. 2. Изображение исходной поверхности сплава № 2, полученное методом СЗМ: *а, б* – общий вид исследуемой области (область сканирования – 100 мкм); *в* – 3D-изображение отдельных участков; *г* – характер неровностей

В табл. 2 показан элементный состав выделенных областей.

Таблица 2. Химический состав выделенных областей

| № образца | № исследуемого участка | Установленный химический состав (% по массе) | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|--|------|----|-------|-------|-------|---|
| | | Al | O | Si | Sn | Pb | Cu | C |
| 2 (б) | № 1, область твердой смазки | 0,75 | 3,82 | – | 21,51 | 73,92 | – | – |
| | № 2, область Θ-фазы | 47,67 | – | – | – | – | 52,33 | – |
| | № 3, область матрицы | 100,00 | – | – | – | – | – | – |
| | № 4, область твердой смазки | 1,86 | – | – | 95,59 | 2,55 | – | – |
| | Весь участок | 92,74 | – | – | 2,29 | 1,14 | 3,83 | – |

Проведенный химический анализ показал, что основой сплава является алюминиевая матрица (участок 3), по границам зерен которой выделяется Θ-фаза (участок 1) и мягкая фазовая составляющая (участки 2 и 4).

Применение сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) позволило определить пространственную геометрию поверхности сплавов (см. рис. 2). Так, сопоставляя данные СЗМ с данными микроанализа, можно идентифицировать различные фазы и определить их рельеф.

На рис. 3, 4 представлены фотографии поверхности сплава № 8, содержащего в своем составе Si.

В табл. 3 показан элементный состав выделенных областей.

Наличие кремния в структуре алюминиевого сплава способствует образованию слабо разветвленных зерен Al, обрамленных по границам ячеек хрупкой сеткой крупных эвтектических кремниевых кристаллов в виде объемных древовидных ветвящихся образований – дендритов.

На поверхности исследуемой области было проведено несколько секущих линий по фазовым включениям (рис. 4, б). Это позволило определить высоту фазовых включений по отношению к поверхности матрицы (табл. 4).

Видно, что кремниевые включения выступают над поверхностью матрицы до 90 нм, другие же фазовые включения имеют высоту до 300 нм.

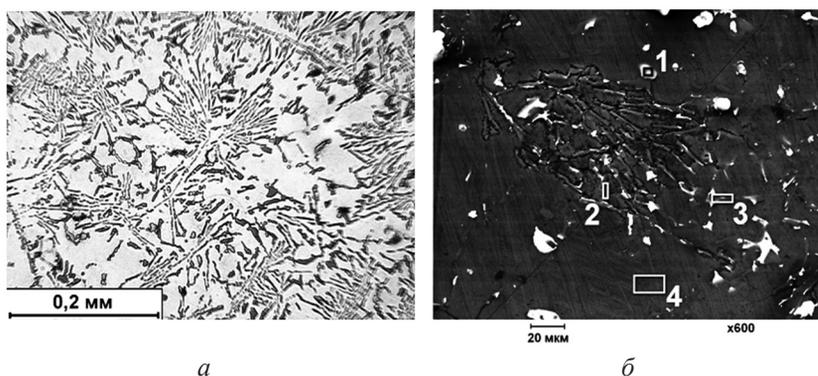


Рис. 3. Микрофотографии исходной поверхности сплава № 8: а – оптическая микроскопия; б – электронная микроскопия (квадратами выделены области проведения микроанализа)

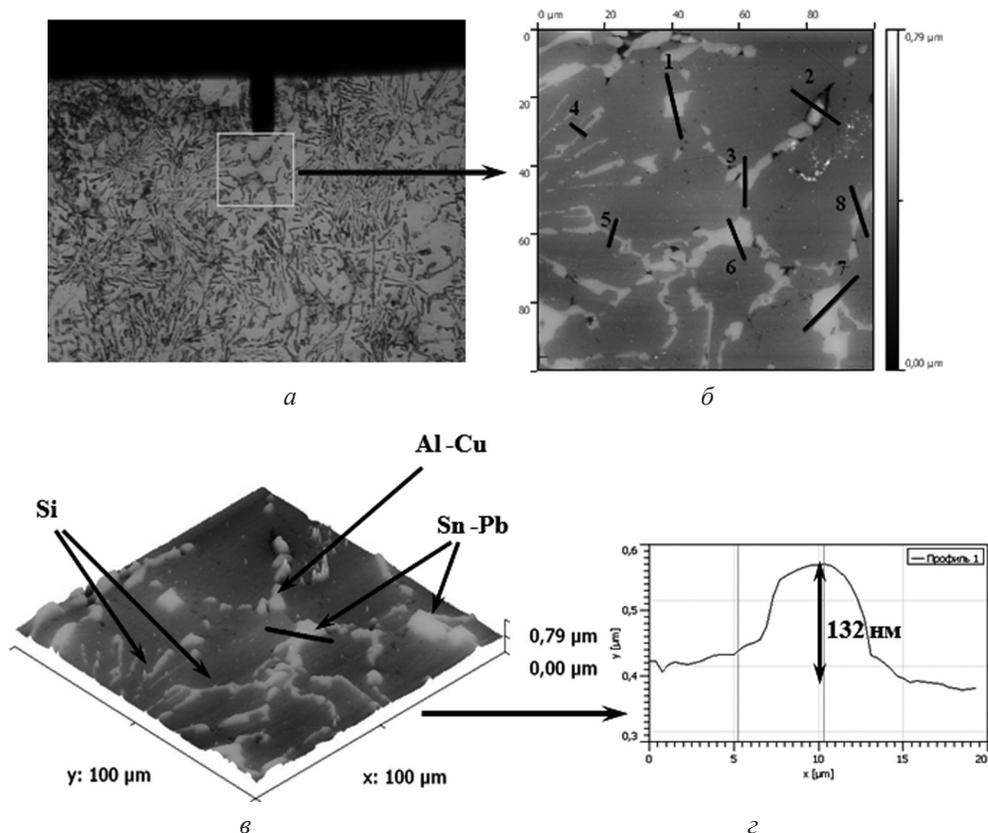


Рис. 4. Изображение исходной поверхности сплава № 8, полученное методом СЗМ: *а* – общий вид поверхности; *б* – исследуемая область с секущими линиями (область сканирования – 100 мкм); *в* – 3D-изображение; *г* – профиль секущей № 6

Таблица 3. Химический состав выделенных областей

| № образца | № исследуемого участка | Установленный химический состав (% по массе) | | | | | | |
|-----------|------------------------------|--|---|-------|-------|-------|-------|---|
| | | Al | O | Si | Sn | Pb | Cu | C |
| 8 (б) | № 1, область твердой смазки | 3,49 | – | 4,34 | 78,45 | 13,73 | – | – |
| | № 2, область эвтектики Al-Si | 46,49 | – | 47,90 | 5,61 | – | – | – |
| | № 3, область Θ-фазы | 54,51 | – | – | – | – | 45,49 | – |
| | № 4, область матрицы | 97,94 | – | 2,06 | – | – | – | – |
| | Весь участок | 76,72 | – | 14,01 | 3,07 | 1,35 | 4,86 | – |

Таблица 4. Расположение фазовых включений по отношению к поверхности матрицы

| Номер секущей | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|----|
| Максимальная высота, нм | 170 | 280 | 130 | 50 | 60 | 130 | 190 | 90 |

Трибологические испытания. Основной задачей работы являлся выбор алюминиевых сплавов, которые по своим триботехническим характеристикам были бы максимально приближены к медным сплавам. В качестве эталона

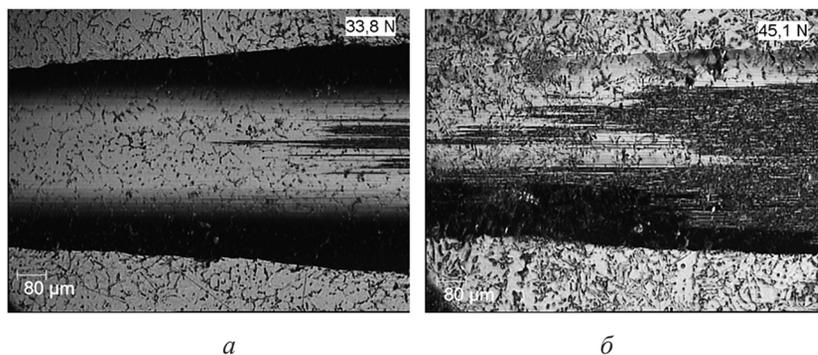


Рис. 5. Царапины (микрорезание) при скольжении сферического индентора по поверхности исследуемых сплавов: *а* – сплав № 5 системы Al–Si–Sn–Pb ($R = 3$ мм; $N = 33,8$ Н; $V = 5$ мм/мин); *б* – сплав № 8 системы Al–Si–Cu–Sn–Pb ($R = 3$ мм; $N = 45,1$ Н; $V = 5$ мм/мин)

выбрана бронза БрОЦС 4-4-17. Для предварительного отбора использовался метод склерометрии по известной методике [5] с переменной глубиной царапания. В процессе эксперимента регистрировалась зависимость коэффициента трения по длине царапания от нагрузки. На этапе заметного роста коэффициента трения (что обычно связано с появлением царапин и вырывов на поверхности бороздки, свидетельствующих о развитии процесса микрорезания на фрикционном контакте) производилась фотофиксация поверхности канавки (рис. 5) и велся отсчет величины нормальной критической нагрузки ($N_{кр}$), действующей в этот момент. Последняя затем пересчитывалась в критическое контактное давление микрорезания ($\sigma_{мкр}$).

Результаты склерометрии показали, что наиболее близкими по свойствам к медным сплавам являются алюминиевые сплавы № 6 и 8, поскольку по контактному давлению микрорезания ($\sigma_{мкр}$) они отличаются от нее не более чем на 20 %, в то время как остальные опытные сплавы – примерно на 30–60 %.

Затем отобранные сплавы № 6 и 8 испытывались на износостойкость. Испытания проводились на трибометре Т-05 по схеме «вал-вкладыш». Испытуемая пара – ролик (Ст. 45 HRc 30...35) – вкладыш (образцы, выполненные из алюминиевых сплавов). Условия испытаний: трение без смазки, $V = 1,0$ м/с; $P = 0,5...3,0$ МПа; для каждой нагрузки эксперимент повторяли 2–5 раз. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила определить искомую зависимость интенсивности изнашивания сплавов от давления $I = f(P)$.

Сопоставление зависимостей $I = f(P)$ для алюминиевых сплавов, предварительный отбор которых проводился по результатам традиционных триботехнических испытаний [6], и алюминиевых сплавов, отобранных с использованием склерометрии, показывает, что качественно они весьма близки, несмотря на различные методики их предварительного отбора.

На рис. 6 приведены микрофотографии ролика и колодки после трибологических испытаний.

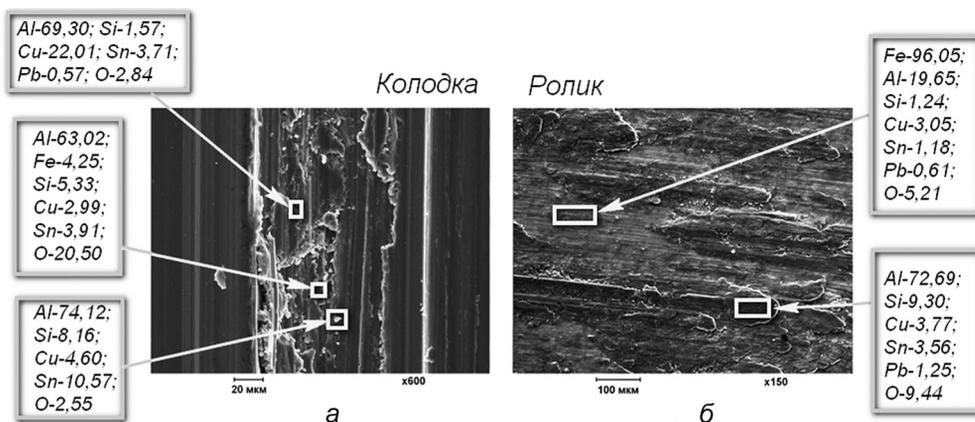


Рис. 6. Микрофотографии поверхностей пары трения образца № 6 после испытаний на износостойкость с указанием химического состава выделенных участков: а – колодка; б – ролик

Фотографии наглядно иллюстрируют, что в процессе трения происходит массоперенос материала колодки на стальную поверхность ролика, образуя пленку вторичных структур.

Выводы.

1. Металлографические исследования исходной поверхности сплавов показали, что присутствие в составе алюминиевых сплавов кремния приводит к образованию слабо разветвленных зерен Al, обрамленных по границам ячеек хрупкой сеткой крупных эвтектических кремниевых кристаллов в виде объемных древовидных ветвящихся образований – дендритов.

2. Исследование контактной поверхности сплавов после трибологических испытаний показало, что в процессе трения происходит перенос материала колодки на поверхность ролика.

3. Сопоставление предварительной оценки свойств сплавов по результатам традиционных триботехнических испытаний и сплавов, отобранных с использованием склерометрии, позволяет сделать вывод, что контактное напряжение микрорезания ($\sigma_{\text{мкр}}$) может быть использовано в качестве критерия износостойкости для предварительного отбора экспериментальных антифрикционных сплавов с целью их дальнейших триботехнических испытаний. По критерию $\sigma_{\text{мкр}}$ из партии исследованных образцов было установлено, что наиболее близкими по свойствам к медным сплавам являются образцы № 6 и 8.

Работа проведена при поддержке грантов РФФ 14-19-01033 (склерометрические испытания экспериментальных сплавов и определение их износостойкости), РФФИ 12-08-00411-а, 12-08-01171 и Гранта поддержки ведущих научных школ России Президента РФ НШ-2611.2012.1.

Список использованных источников

1. Миронов, А. Е. Разработка новых марок литейных алюминиевых антифрикционных сплавов для замены бронз в узлах трения / А. Е. Миронов, Е. Г. Котова // Изв. Самар. науч. центра РАН. – 2011. – Т. 13, № 4, вып. 3. – С. 1136–1140.

2. *Котова, Е. Г.* Исследование микроструктуры и механических свойств экспериментальных антифрикционных сплавов (для монометаллических подшипников скольжения) / Е. Г. Котова, И. И. Курбаткин, А. Е. Миронов, И. С. Гершман // Цветные металлы. – 2013. – № 5. – С. 66–72.

3. 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.

4. *Крагельский, И. В.* Основы расчетов на трение и износ: учеб. пособие / И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбатов. – М.: Машиностроение, 1977. – 523 с.

5. *Петржик, М. И.* Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта / М. И. Петржик, Е. А. Левашов // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 1002–1010.

6. Трибологические и микроскопические исследования новых подшипниковых сплавов / О. О. Столярова [и др.] // Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении: III Междунар. науч. конф., Москва, 13–15 мая 2014 г. / ИМАШ РАН; редкол.: Р. Ф. Ганиев [и др.]. – М., 2014. – С. 329–331.

ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ CuInSe_2 ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ НА ГИБКИЕ ПОДЛОЖКИ

Д. А. Сильванович, И. С. Ташлыков

*Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка,
Минск, Беларусь*

Аннотация. В работе представлены результаты исследования морфологии и смачиваемости поверхности тонких пленок CuInSe_2 , осажденных на гибких подложках методом термического осаждения. Показано, что поверхность пленок неоднородна, а шероховатость имеет различные значения (от 332 до 410 нм). Установлена гидрофильность поверхности исследуемых образцов.

Ключевые слова: тонкие пленки, ТСЭ, CIS, АСМ, шероховатость, смачиваемость, РКУС.

Введение. Среди халькопиритных полупроводников соединение CuInSe_2 (CIS) представляет значительный интерес в качестве поглощающего слоя для солнечных элементов вследствие подходящей ширины запрещенной зоны (1,0–2,4 эВ), высокого коэффициента оптического поглощения ($3 \cdot 10^5$ – $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$), высокой эффективности (20 %) и радиационной стойкости [1–5]. Данные особенности этого материала дают возможность для изготовления недорогих, стабильных в эксплуатации и высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ).

Хорошо изучены солнечные элементы, получаемые на стеклянных подложках. Но одной из проблем создания высокоэффективных ТСЭ на стекле является появление Na в CIS-пленках вследствие его диффузии из подложки в осаждаемую пленку [6–8]. Поэтому актуальным является изучение свойств ТСЭ на гибких подложках (пластик, Si, нержавеющей сталь и др.), в том числе и свойств поверхности CIS-пленок: шероховатости, смачиваемости. Недостаток данных о взаимном влиянии морфологии и смачиваемости поверхности CIS-пленок на таких подложках требует дополнительного детального изучения.

В работе представлены данные о морфологии и смачиваемости поверхности тонких пленок CuInSe_2 , осажденных на пластмассовых подложках методом термического осаждения интерметаллических слоев с последующим их отжигом в парах халькогена.

Материалы и методы исследования. Образцы были получены методом термического осаждения слоев Cu-In на пластмассовые подложки с последующим отжигом в парах селена, физико-химическая основа которого заключается в реакционной диффузии селена в данные слои [9]. Процесс селенизации проводился в три этапа при разных температурах: первый этап – насыщение слоев Cu-In необходимым количеством Se (260 °C); второй – синтез соединения CuInSe_2 (400 °C); третий этап должен способствовать процессам рекри-

сталлизации и формированию однофазного состава слоев (540 °С с последующим снижением температуры до комнатной).

Для исследования морфологии поверхности использовался контактный режим атомно-силового микроскопа NT-206. Для получения характеристик топографии поверхности применялась программа обработки, визуализации и анализа изображений SurfaceXplorer 1.0.8.65.

Данные о гидрофильности поверхности образцов получали по измерениям равновесного краевого угла смачивания (РКУС) согласно методу, описанному в работе [10]. В роли смачивающей жидкости выступала бидистиллированная вода. Ошибка в измерении РКУС составляла ~1 %.

Результаты и их обсуждение. При изучении поверхности тонких пленок CuInSe_2 , которые осаждались на пластиковые подложки, были получены данные о топографии поверхности и ее шероховатости. Топография поверхности образцов представлена на рис. 1, а ее характеристики отображены в таблице.

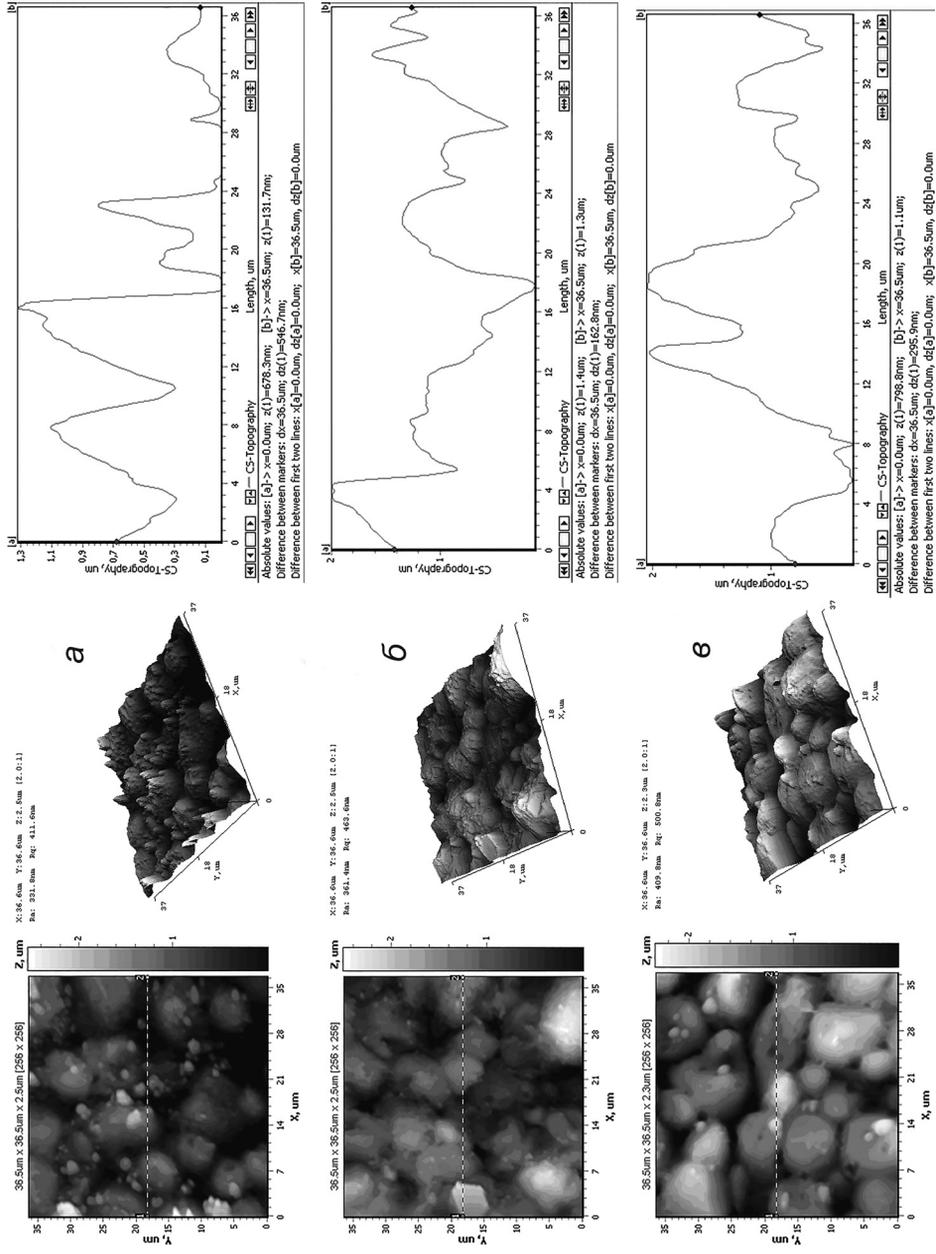
Вид поверхности CIS-пленок (см. рис. 1), а также условия осаждения позволяют говорить о том, что данный способ, несмотря на его простоту и преобладающее использование в режимах, отмеченных выше, не дает возможности получить однородную поверхность. Это же следует из недостаточной воспроизводимости свойств поверхности исследуемых образцов с применением данного метода в указанных выше режимах. Обсуждая морфологию полученных пленок, отметим, что поверхность всех образцов характеризуется крупными структурами разной высоты. Так как эта особенность характерна для всех образцов, можно предположить, что, вероятно, данные зерна «просматриваются» от подложки, на которые осаждается пленка CIS, увеличивая их размеры. Кроме того, на поверхности этих холмов встречаются вкрапления разного размера в виде продолговатых в основании столбиков, ориентированных в разных направлениях или столбиков с основанием в виде круга.

В целом поверхность представлена в виде ячеек-зерн с кругом в основании и закругленной или заостренной вершиной с преобладающим диаметром 0,1 мкм.

На профиле сечения, а также 3D-изображении поверхности CIS-пленок (см. рис. 1) видно, что описанные выше крупные зерна расположены не отдельно друг от друга, а сливаются. Возможно образование небольших каналов между зернами (образцы 1 и 3). Причем для поверхности образца 1 каналы выражены лучше (шире), чем для поверхности образца 3, и имеют места

Характеристики поверхности CIS-пленок

| Характеристики | Номер образца | | |
|--|---------------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Проективная площадь S_N , мкм ² | 1330,57 | 1330,57 | 1330,57 |
| Полная площадь S_F , мкм ² | 1490,13 | 1436,05 | 1466,12 |
| S_N/S_F | 0,89 | 0,93 | 0,91 |
| Шероховатость, нм | 331,78 | 361,42 | 409,76 |
| РКУС, град. | 61,80 | 72,60 | 88,70 |



161 Рис. 1. Топография и профиль сечения поверхности CIS-пленок для: а – образца 1; б – образца 2; е – образца 3, осажденных на гибкие подложки

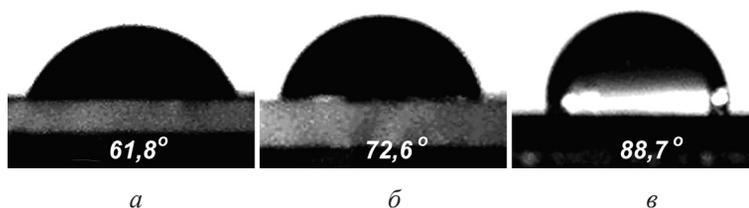


Рис. 2. Форма капли воды на поверхности: *a* – образца 1; *б* – образца 2; *в* – образца 3

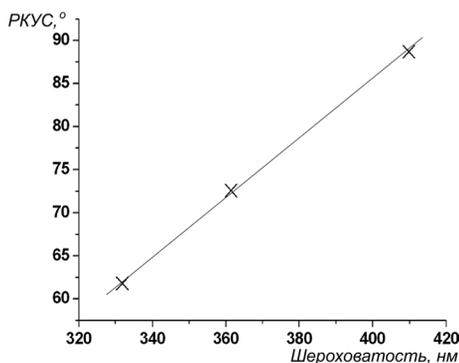


Рис. 3. Влияние шероховатости поверхности CIS-пленок на значение равновесного краевого угла смачивания

слияния друг с другом. Сросшиеся холмы, которыми представлена поверхность образца 2, располагаются плотнее, чем у предыдущего образца, при этом могут скапливаться в виде кольца.

Для изучения механизма смачивания поверхности пленок определялась форма капли воды (рис. 2), а также измерялся РКУС (см. таблицу). На основании полученных результатов установлено, что поверхность обладает гидрофильными свойствами, которые при уменьшении шероховатости проявляются в большей степени.

На рис. 3 представлен график зависимости РКУС от шероховатости. Как видно из графика, зависимость является линейной: с увеличением шероховатости поверхности CIS-пленок растет и РКУС, что свидетельствует о гомогенном механизме смачиваемости поверхности, подтверждаемом формулой Дерягина – Венцеля [11].

Заключение. Проведенные исследования морфологии и смачиваемости поверхности пленок CuInSe_2 , которые были получены термическим осаждением слоев Cu-In с последующим их отжигом в парах Se на пластиковых подложках, показали, что режимы, использованные в данном методе, не позволяют добиться однородности получаемых структур, а также обеспечивать воспроизводимость результатов. Установлено, что наносимая пленка укрупняет неоднородности подложки, образуя крупные зерна с четко выраженными границами (образцы 1 и 3). Выявлен гомогенный механизм смачивания поверхности CIS-пленок бидистиллированной водой. Поверхность обладает гидро-

фильными свойствами, которые ослабевают с ростом ее шероховатости. Установлен гомогенный механизм смачивания водой пленок CIS, осажденных на пластиковые подложки, определена зависимость смачиваемости поверхности пленок от их шероховатости, что позволяет сделать вывод о возможности формирования CIS-пленок с заданными равновесными углами смачивания водой и о возможности управления смачиваемостью поверхности изменением их шероховатости.

Список использованных источников

1. Якушев, М. В. Структурные, оптические и электронные свойства многокомпонентных халькогенидов металлов групп I и III для тонкопленочных фотопреобразователей солнечной энергии: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / М. В. Якушев; Урал. федерал. ун-т. – Екатеринбург, 2011. – 45 с.
2. Kazmerski, L. L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies / L. L. Kazmerski // Renewable and sustainable energy reviews. – 1997. – Vol. 1, N 1/2. – P. 71–170.
3. Contreras, M. A. Progress toward 20 % efficiency in Cu(In, Ga)Se₂ polycrystalline thin film solar cells / M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 1999. – Vol. 7, N 4. – P. 311–316.
4. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules / J. R. Herberholz [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1997. – Vol. 49, N 1–4. – P. 227–237.
5. 19,9 %-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81,2% fill factor / I. Repins [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2008. – Vol. 16. – P. 235–239.
6. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In, Ga)Se₂ thin films / D. Braunger [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361/362. – P. 161–166.
7. Influence of Na on Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In, Ga)Se₂/Mo interface / R. Caballero [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96: 092104.
8. Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current–voltage signatures in Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells / T. Eisenbarth [et al.] // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107: 034509.
9. Raman spectroscopy of CuInSe₂ thin films prepared by selenization / E. Zaretskaya [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1989–1993.
10. Elkin, B. Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by polymerization on smooth substrates / B. Elkin, J. Myer, B. Schindler, U. Vohrer // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 116/119. – P. 836–840.
11. Callies, M. On water repellency / M. Callies, D. Quere // Soft Matter. – 2005. – Vol. 1. – P. 55–61.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АНТИФРИКЦИОННЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ЗОНДОВОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ

О. О. Столярова^{1,2}, Т. И. Муравьева¹, Д. Л. Загорский^{1,3}, Н. А. Белов²

¹Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва, Россия

Аннотация. В работе проведены исследования структуры поверхности новых антифрикционных сплавов на основе систем Al–Cu–Si–Sn–Pb и Al–Cu–Sn–Pb методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии. Исследовались триботехнические характеристики сплавов. Была проведена оценка морфологии поверхности как исходных образцов, так и после трибологических испытаний. На основании проведенных исследований отобраны сплавы с лучшими механическими и антифрикционными свойствами.

Ключевые слова: антифрикционные материалы, коэффициент трения, износостойкость, вторичные структуры.

Введение. Увеличение мощности и скорости работы различных силовых агрегатов требует разработки новых материалов и конструкционных решений в создании узлов трения. Для выполнения поставленных задач предлагается создание новых алюминиевых сплавов, обеспечивающих требуемые свойства при экономном легировании. Они обладают достаточной усталостной прочностью, коррозионной стойкостью в маслах, имеют сравнительно высокую задиростойкость и хорошие трибологические свойства. Эти качества во многом определили тенденцию замены ими антифрикционных сплавов на свинцовой и оловянной основе, а также свинцовистой бронзы. В настоящей работе проводились исследования антифрикционных сплавов на основе систем Al–Cu–Si–Sn–Pb и Al–Cu–Sn–Pb. Важной их особенностью является то, что при неблагоприятных режимах трения на поверхности образуется защитная пленка вторичных структур (ВС), которая создается за счет переноса мягкой фазы из алюминиевого сплава вкладыша подшипника [1]. Выделение мягкой составляющей происходит при пластической деформации матрицы сплава и локальном повышении температуры. Изучение этого и других процессов включает широкий круг как теоретических, так и экспериментальных исследований, которые проводились в ряде работ (напр., [2, 3]). Однако многие вопросы остаются открытыми.

Целью данной работы является детальное исследование сплавов вышеупомянутых систем, изучение связи их трибологических свойств и химического

состава. Необходимо также исследование изменений морфологии поверхности контактной зоны в зависимости от условий трения и состава сплавов.

Материалы и методы исследования. Для исследования были выбраны перспективные многокомпонентные сплавы на основе систем Al–Cu–Si–Sn–Pb и Al–Cu–Sn–Pb [4, 5].

Трибологические исследования проводились на трибометре Т-10 (схема «пальчик-диск») по специально разработанной методике, которая включала испытания на прирабатываемость, износо- и задиростойкость.

Металлографические исследования поверхности образцов проводились как для исходных образцов, так и после различных этапов трибологических испытаний. Для изучения структуры использовался комплекс микроскопических методов – на первом этапе для исследования поверхности на макроуровне применялся оптический микроскоп «Neophot-2». Для изучения образцов на микроуровне и исследования их химического состава применялся сканирующий электронный микроскоп «Philips SEM 505», работавший в режиме вторичных электронов (ускоряющее напряжение 20 кВ и увеличение от 150 до 2400), а также система наблюдения изображения в цифровом формате «Image Score» и система рентгеновского микроанализа «Genesis 2000 XMS 60 SEM», которые обеспечивали качественный и количественный химический анализ исследуемых участков. Использование многофакторного анализа изображения давало полную информацию о структурном и элементном составе поверхности и позволяло правильно и надежно выбирать необходимые места для заключительного этапа исследования на наноуровне. Последнее проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа «SMART-SPM™», который позволяет определять пространственную геометрию поверхности образцов до и после трибологических испытаний. Данные исследования выполнялись полуконтактным методом (тэйпинг), с использованием кантилевера серии fr N 10 (НИИФП, Россия) с резонансной частотой ~250 кГц (длина балки 100 мкм, радиус скругления острия ≤ 25 нм, жесткость ~11 Н/м).

Результаты и их обсуждение. Исследование структуры и морфологии поверхности сплавов в исходном состоянии. Фотографии поверхности сплавов в исходном состоянии, полученные методом электронной микроскопии, представлены на рис. 1.

Исследования показали, что поверхность образцов имеет сложное химическое строение. В таблице приведен элементный состав поверхности. Установлено, что сплавы имеют три основные фазовые составляющие – матрица на основе алюминия, фаза состава Al_2Cu – Θ -фаза, которая играет роль упрочнителя, и мягкая фазовая составляющая Sn + Pb, выполняющая роль твердой смазки. Сплавы на основе системы Al–Cu–Si–Sn–Pb образуют с алюминием соединение Al–Si, которое приводит к появлению дендритов.

Изображения поверхности этих образцов, полученные с использованием атомно-силовой микроскопии, представлены на рис. 2 и 3.

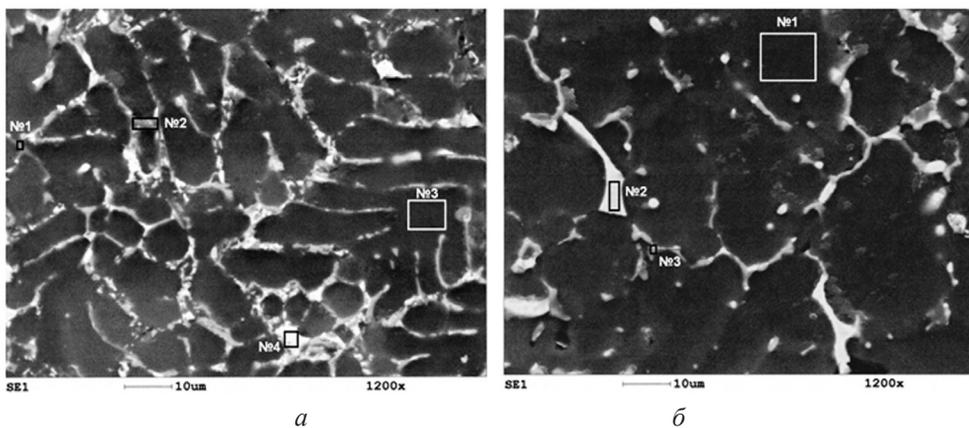


Рис. 1. Микрофотографии исходной поверхности сплавов:
a – на основе системы Al–Cu–Si–Sn–Pb, *б* – на основе системы Al–Cu–Sn–Pb
 (прямоугольниками выделены области проведения микроанализа)

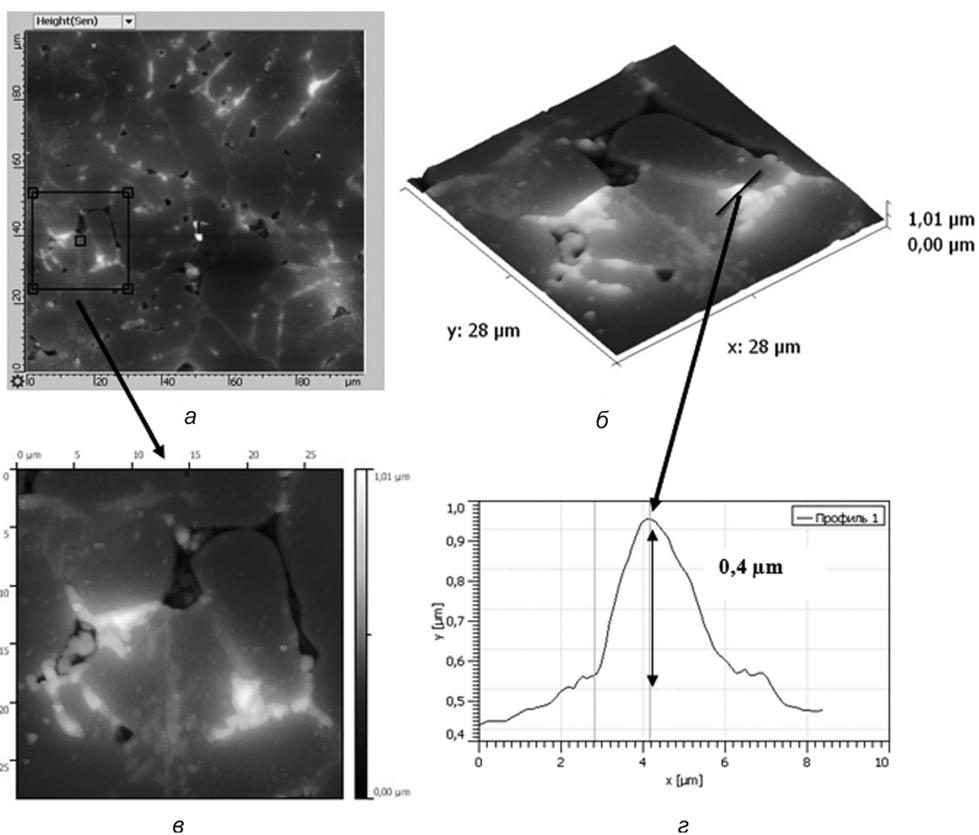


Рис. 2. СЗМ-изображение поверхности сплава системы Al–Cu–Si–Sn–Pb: *a* – общий вид поверхности; *б* – 3D-изображение исследуемого участка; *в* – исследуемый участок поверхности; *г* – профиль неровности

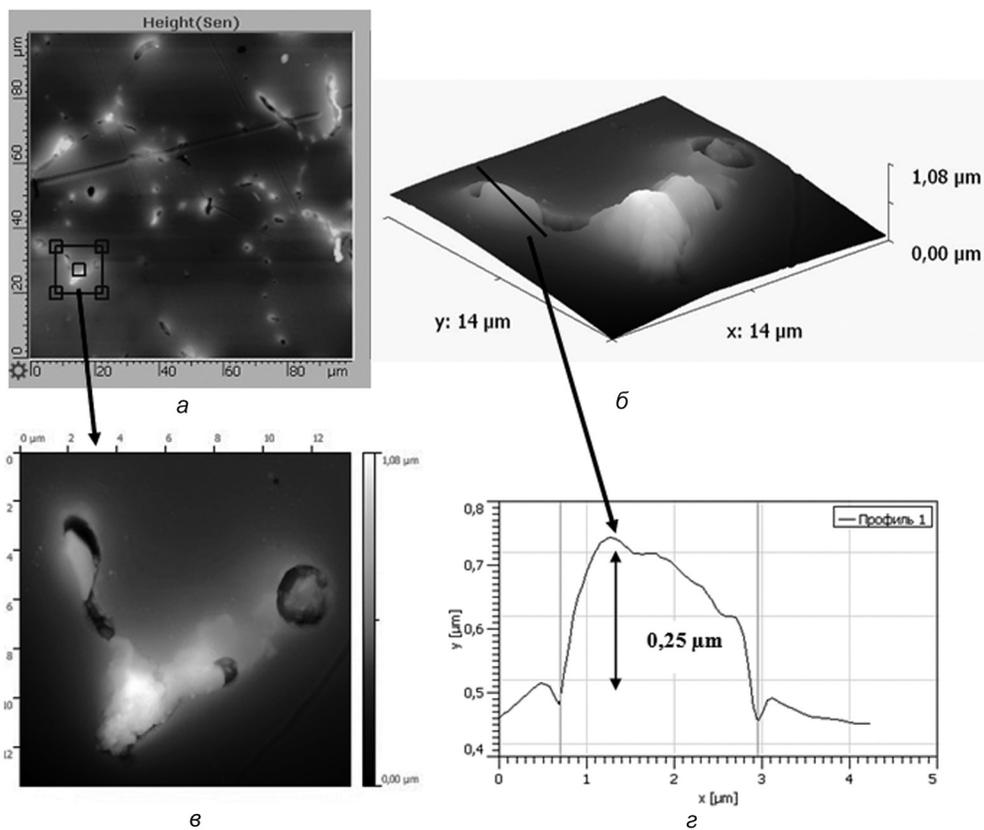


Рис. 3. СЗМ-изображение поверхности сплава системы Al–Cu–Sn–Pb: *a* – общий вид поверхности; *б* – 3D-изображение исследуемого участка; *в* – исследуемый участок поверхности; *г* – профиль неровности

Локальный химический анализ сплавов

| № образца | № исследуемого участка | Установленный химический состав (% по массе) | | | | | | |
|-----------|--|--|------|-------|-------|----|-------|---|
| | | Al | O | Si | Sn | Pb | Cu | C |
| 1 (а) | № 1, область соединения Al–Si | 51,48 | – | 48,52 | – | – | – | – |
| | № 2, область Θ -фазы + твердая смазка | 55,44 | 4,60 | 4,66 | 12,06 | – | 23,27 | – |
| | № 3, область матрицы | 100,00 | – | – | – | – | – | – |
| | № 4, область твердой смазки | 3,57 | – | – | 96,43 | – | – | – |
| 1 (б) | № 1, область матрицы | 100,00 | – | – | – | – | – | – |
| | № 2, область твердой смазки | 3,25 | – | 1,95 | 94,80 | – | – | – |
| | № 3, область Θ -фазы | 78,43 | – | – | – | – | 21,57 | – |

Трибологические испытания сплавов. Испытания на приработку проводились по стальному контртелу с пошаговым повышением нагрузки на образец от 10 до 50 Н, с шагом 10 Н (в пересчете на давление P это составляло от 0,32 до 1,6 МПа – с шагом 0,32 МПа). Полученные результаты позволили

выбрать сплавы с самым низким и самым высоким коэффициентом трения. Изображения поверхности контакта после приработочных испытаний показаны на рис. 4 (СЭМ и СЗМ).

Установлено, что при этом процессе на контактной поверхности у всех сплавов выделяется мягкая фазовая составляющая, которая выполняет роль твердой смазки.

Исследования износостойкости с целью форсирования проводились по абразивной шкурке (с зернистостью 1200), закрепленной на контртеле. Нагрузка составляла 15 Н ($P = 0,45$ МПа), время эксперимента – 5 мин. Определялся массовый износ образцов с точностью 0,0001 г. По массовому износу рассчитывалась линейная интенсивность изнашивания. Анализ полученных результатов показал, что сплавы на основы системы **Al–Cu–Sn–Pb** имеют более низкую интенсивность изнашивания.

На рис. 5 представлено изменение морфологии поверхности образца на основе системы **Al–Cu–Sn–Pb** после испытаний на износ. Как видим, контактная поверхность для всех образцов характеризуется наличием борозд трения, рисунок и областями микроразрушений.

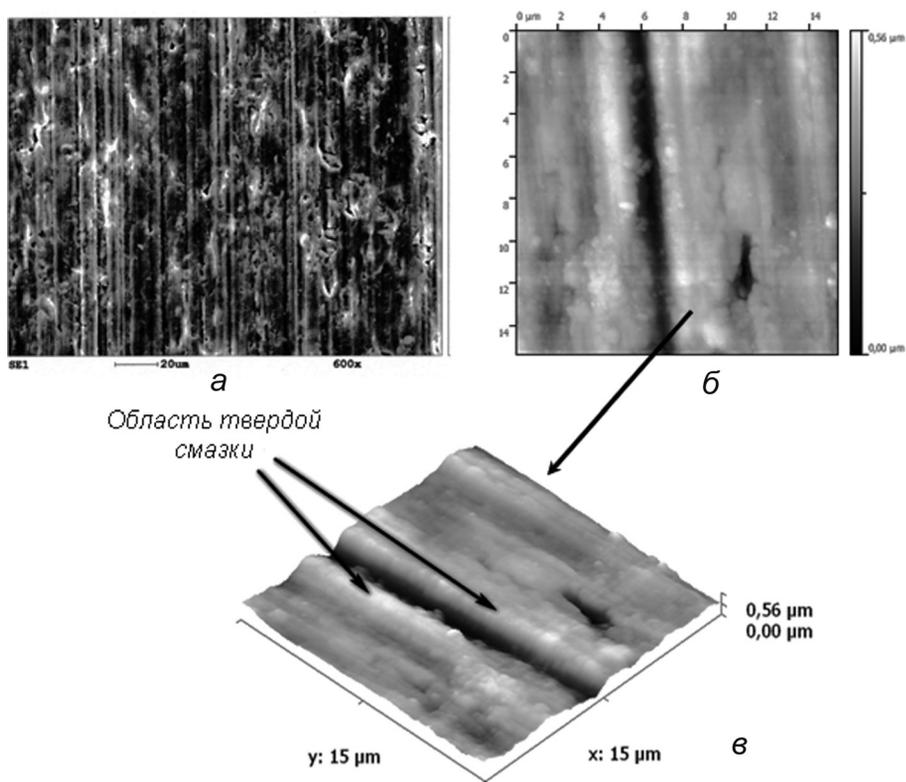


Рис. 4. Поверхность сплава с лучшими триботехническими характеристиками после приработки: *а* – СЭМ; *б* – СЗМ; *в* – 3D-изображение

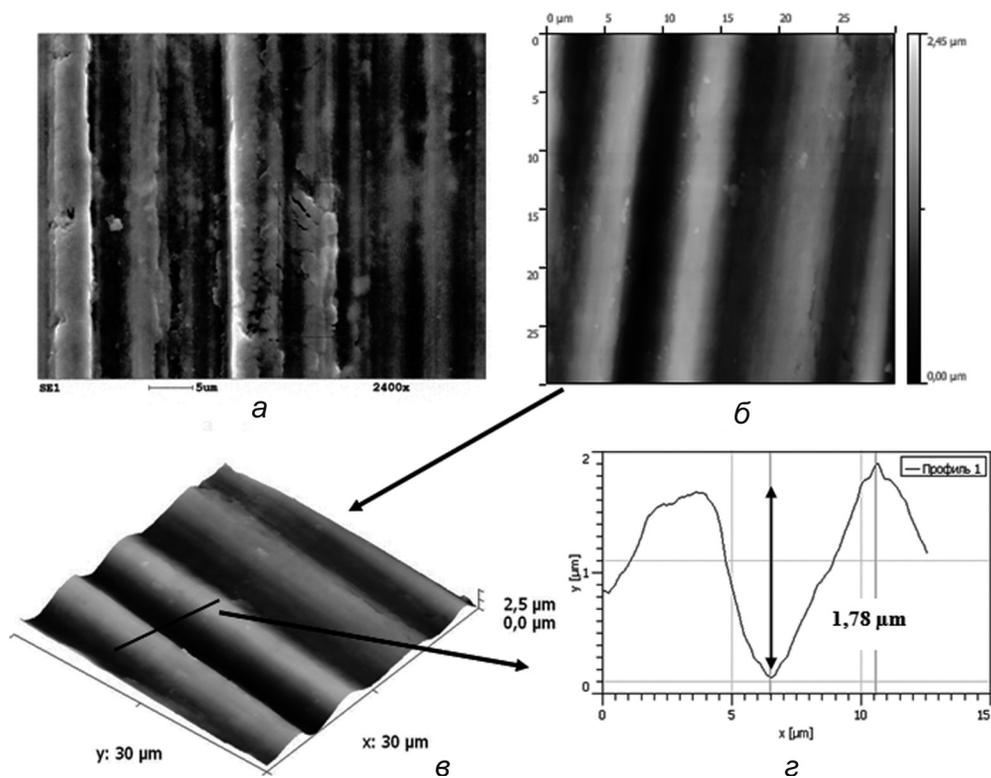


Рис. 5. Поверхность сплава на основе системы Al–Cu–Sn–Pb после испытаний на износ: а – СЭМ; б – СЗМ; в – 3D-изображение; г – профиль неровности

Исследования задиростойкости проводились в условиях граничного трения с пошаговым повышением нагрузки от 15 до 55 Н – с шагом 10 Н ($P = 0,45 \div \pm 1,67$ МПа – с шагом 0,45 МПа). Эксперимент продолжался до возникновения задира, критерием которого являлось резкое повышение коэффициента трения, температуры образца и появление характерного звука.

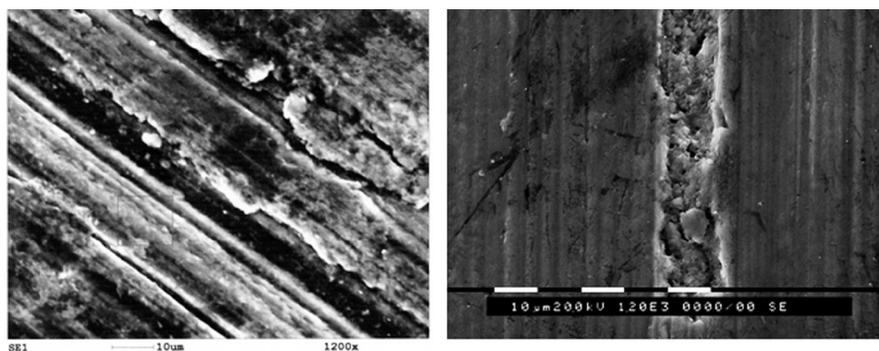


Рис 6. Микрофотографии поверхности сплавов после испытаний на задир, СЭМ: а – сплав на основе системы Al–Cu–Si–Sn–Pb; б – сплав на основе системы Al–Cu–Sn–Pb (увеличение на снимке $\times 1200$)

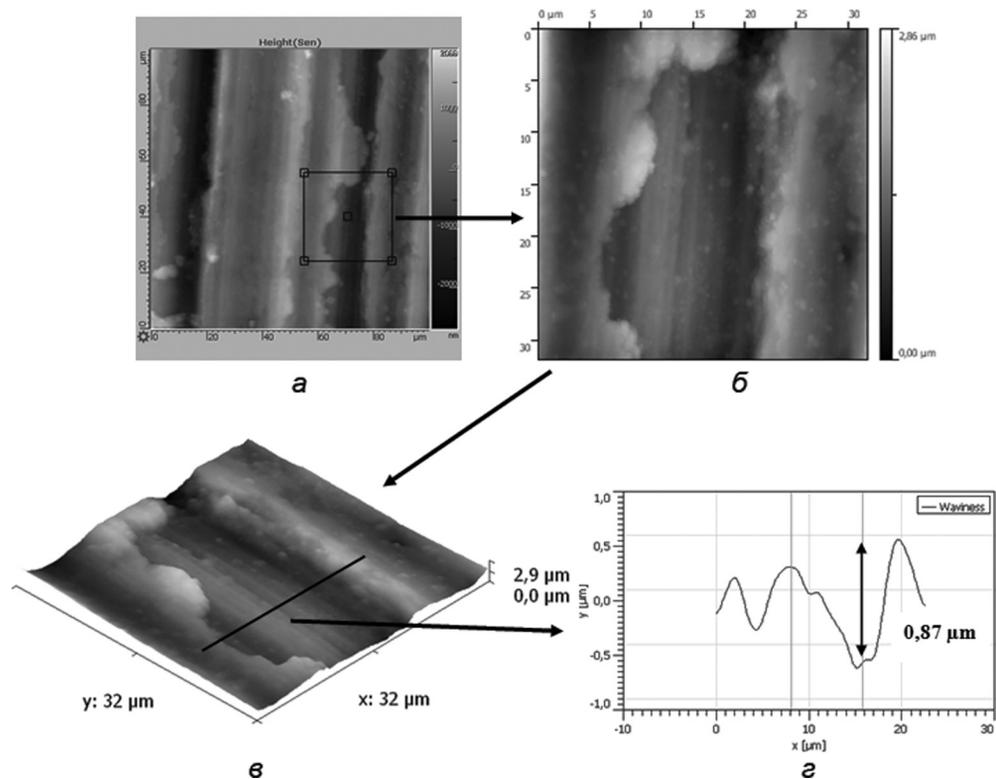


Рис. 7. Исследуемая поверхность алюминиевого сплава на основе системы Al–Cu–Si–Sn–Pb при задире: а, б – общий вид поверхности; в – 3D-изображение поверхности; г – профиль дефекта поверхности при задире

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения микроструктуры контактной поверхности образцов двух систем – Al–Cu–Si–Sn–Pb и Al–Cu–Sn–Pb после испытаний на задира.

Соответствующие СЭМ-изображения этих образцов приведены на рис. 7 и 8.

В предзадирном состоянии происходит утолщение пленки ВС. Установлено, что она имеет сложную топографию поверхности, которая состоит из отдельных областей, представляющих собой налипы. Дальнейший рост макро-рельефа приводит к образованию задира на поверхности.

Заключение. Проведены структурные исследования на микро- и нано-уровне и установлен химический состав контактной поверхности сплавов до и после трибологических испытаний. Показано, что при проведении испытаний на износ и приработочных испытаний в условиях граничной смазки формирующаяся в зоне контакта пленка ВС, при повышении давления и температуры, насыщается другими химическими элементами. В результате происходит утолщение пленки, которая и обладает свойствами твердой смазки. В предзадирном состоянии на поверхности формируется развитый макро-рельеф, который приводит к образованию задира.

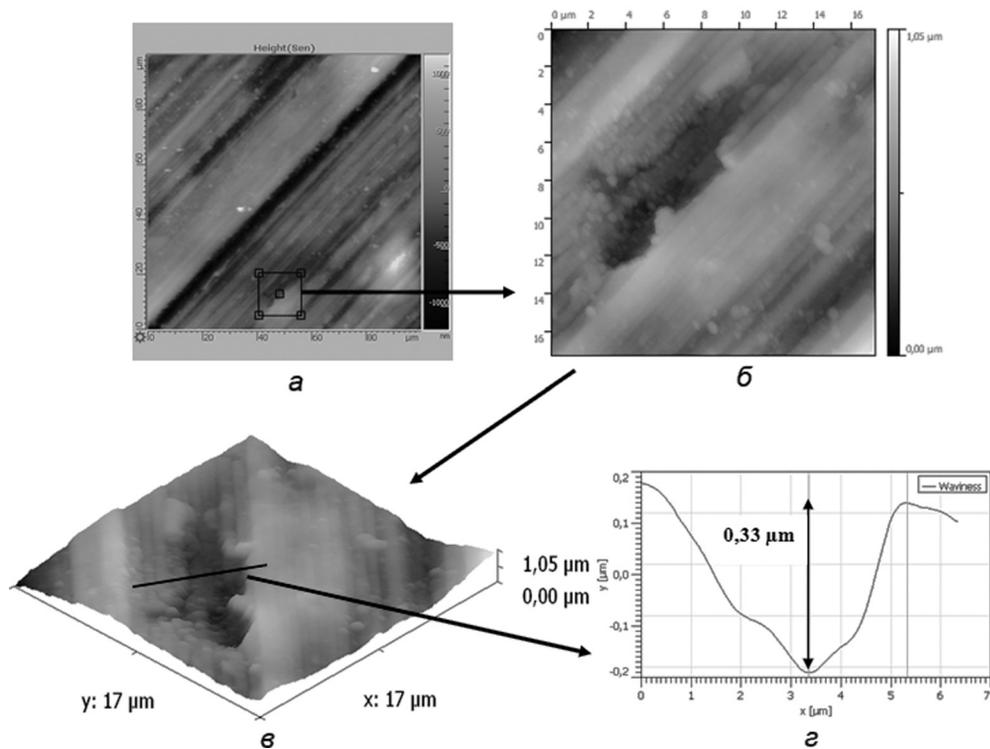


Рис. 8. Исследуемая поверхность алюминиевого сплава на основе системы Al–Cu–Sn–Pb при задире: *a*, *б* – общий вид поверхности; *в* – 3D-изображение поверхности; *г* – профиль дефекта поверхности при задире

Работа проведена при поддержке грантов РФФ 14-19-01033, РФФИ 12-08-00411-а, 12-08-01171 и Гранта поддержки ведущих научных школ России Президента РФ НШ-2611.2012.1. Авторы также выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории «Цветные металлы и трибология» ВНИИЖТ за предоставление сплавов.

Список использованных источников

1. Подшипники из алюминиевых сплавов: учеб. пособие / Н. А. Буше [и др.]. – М.: Транспорт, 1974. – 225 с.
2. Буше, Н. А. Контактное взаимодействие антифрикционных сплавов, содержащих мягкую фазу / Н. А. Буше, И. Г. Горячева, Р. А. Корнеев // Изв. вузов. Северокавказ. регион. Техн. науки. – 2001. – Спецвып. – С. 35–39.
3. Горячева, И. Г. Моделирование процессов образования пленки вторичных структур и исследование ее свойств / И. Г. Горячева, И. И. Курбаткин, Н. А. Буше // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 51–58.
4. Миронов, А. Е. Разработка новых марок литейных алюминиевых антифрикционных сплавов для замены бронз в узлах трения / А. Е. Миронов, Е. Г. Котова // Изв. Самар. науч. центра РАН. – 2011. – Т. 13, № 4, вып. 3. – С. 1136–1140.
5. Котова, Е. Г. Исследование микроструктуры и механических свойств экспериментальных антифрикционных сплавов (для монометаллических подшипников скольжения) / Е. Г. Котова, И. И. Курбаткин, А. Е. Миронов, И. С. Гершман // Цветные металлы. – 2013. – № 5. – С. 66–72.

МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КАК ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФОЛЫГ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич¹, Ю. С. Яковенко², В. С. Куликаускас³,
С. М. Барайшук², В. Г. Шепелевич⁴, И. С. Ташлыков²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

²Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка,
Минск, Беларусь

³Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына МГУ,
Москва, Россия

⁴Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования влияния элементного состава, морфологии и микроструктуры на смачиваемость поверхностей быстрозатвердевших сплавов Al–In.

Ключевые слова: смачивание, элементный состав, морфология поверхности, микроструктура, сплавы Al–In.

Введение. В последние годы большое внимание уделяется исследованию и изготовлению гидрофобных материалов с микро-/нанорельефом поверхности. Такие материалы приобретают ряд уникальных свойств, среди которых повышенное водоотталкивание (супергидрофобность) и способность снижать гидродинамическое сопротивление течению жидкостей [1]. Показано, что на макроскопическом уровне подобный эффект приводит к появлению сильных водоотталкивающих свойств, «самоотчистке» поверхностей и заставляет жидкость катиться по наклонной поверхности под действием силы тяжести и при столкновении отскакивать от поверхности (а не растекаться по ней) [2]. Не менее важным представляется решение проблемы растекания жидкости по поверхности изделий, например по поверхности лобового стекла транспортных средств. Поэтому микроструктурированные материалы находят широкое применение в современной науке, технике, промышленных разработках (в том числе для защиты линий электропередач от обледенения и сопровождающего его обрыва провода).

Гидрофобизация играет ключевую роль в таких явлениях, как адгезия, смачивание и изучение явлений на границах раздела фаз и представляет собой актуальную задачу. Также стоит отметить, что гидрофобность – свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностных слоев, а следовательно, морфология поверхности играет исключительно важную роль в комплексе поверхностных свойств покрытий [1].

Для практического использования эффекта гидрофобности важно показать, как элементы топологии поверхности твердых тел изменяют поведение жидкости вблизи них. В связи с вышесказанным первостепенной задачей является создание рационального дизайна текстуры поверхности.

Благодаря технологии сверхбыстрой закалки (СБЗР) представляется возможным создать требуемую микротекстуру рельефа. Данные научных исследований показывают, что СБЗР обуславливает структурные изменения расплава, которые приводят к улучшению его физических и механических свойств [3].

На данный момент в литературе мало внимания уделено смачиванию быстрозакаленных (БЗ) алюминиевых материалов и выделению факторов, определяющих смачивание поверхностей БЗ-фольг. В силу большой доли производства алюминиевых изделий в промышленности и научному интересу к изучению поверхностных свойств микроструктурированных материалов, эти вопросы представляют как практический, так и теоретический интерес.

Методика эксперимента. При проведении эксперимента были исследованы БЗ-фольги сплавов алюминия с различным содержанием легирующего элемента – индия: Al – 0,35 ат.% In, Al – 0,7 ат.% In, Al – 1,4 ат.% In, Al – 4,7 ат.% In.

Для получения БЗ-образцов была использована технология центробежной закалки [3]. Равновесный краевой угол смачивания (РКУС) исследуемых поверхностей определен методом покоящейся капли [4]. Измерение РКУС проводили в двух случаях: на поверхности А фольг, контактирующей с цилиндром, и на поверхности Б, контактирующей с воздухом.

Для получения изображения топографии поверхности и определения ее шероховатости был использован атомно-силовой микроскоп (АСМ) NT-206. Изображения поверхностей получены в режиме двухпроходного сканирования (Two-pass scanning). Значение шероховатости определялось по данным, полученным с семи площадок, выбранных произвольным образом. Для обработки данных, полученных на АСМ, применялась программа SurfaceView.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В таблице показаны экспериментальные результаты измерения краевых углов смачивания и шероховатости исследуемых поверхностей. Ниже обсуждаются полученные данные. Погрешность измерений оценивалась по методике, изложенной в работе [5]. Относительная погрешность измерений составила ~1 %.

Результаты измерения краевых углов смачивания и шероховатости поверхности для исследованных образцов

| Поверхность анализа | Значение шероховатости поверхности, нм | | РКУС, град. | | Отношение полной площади выбранной области к ее проективной площади | |
|---------------------|--|------|-------------|------|---|------|
| | А | Б | А | Б | А | Б |
| Al – 0,35 ат.% In | 25,1 | 98,6 | 78,5 | 40,5 | 1,01 | 1,02 |
| Al – 0,7 ат.% In | 31,1 | 72,8 | 57,4 | 62,5 | 0,97 | 1,06 |
| Al – 1,4 ат.% In | 17,2 | 56,7 | 65,2 | 55,2 | 0,99 | 0,98 |
| Al – 4,7 ат.% In | 24,6 | 17,0 | 47,2 | 35,8 | 0,99 | 1,02 |

Роль шероховатости анализируемой поверхности образцов. Шероховатость является одной из основных геометрических характеристик качества поверхности деталей и оказывает влияние на эксплуатационные показатели. Шероховатость поверхности оценивается по неровностям профиля. Для отделения шероховатости поверхности от других неровностей с относительно большими шагами (отклонения формы и волнистости) ее рассматривают в пределах ограниченного участка. Для оценки значений шероховатости образцов были выбраны площадки размером 20×20 мкм. Полученные результаты указывают на то, что смачивание зависит от степени шероховатости поверхности. На рис. 1, который представляет собой 3D-изображения поверхностей исследованных образцов, видно, что рельеф поверхностей А и Б качественно различается. Такие различия в рельефе исследованных образцов объясняются отличием скорости кристаллизации для поверхностей А и Б (отвод тепла от поверхности А осуществляется интенсивнее, нежели от поверхности Б). В связи с этим оказывается, что поверхности одного и того же сплава имеют геометрические особенности рельефа, различную морфологию, а значит, и свойства, что принципиально важно в рамках промышленного использования [3].

Шероховатость поверхности оказывает влияние на характер смачивания образцов. Для гетерогенного режима смачивания РКУС определяется соотношением Касси – Бакстера [6]:

$$\cos \theta_{\text{ш}} = fR_{\delta} \cos \theta + f - 1, \quad (1)$$

где f – доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учетом частичного заполнения пор, R_{δ} – коэффициент шероховатости смоченной поверхности. В данной работе по причине малости высот выступов поверхности и расстояний между ними приняли $f \rightarrow 0$, в связи с чем, согласно (1), режим смачивания считали гомогенным и характер смачивания устанавливали согласно уравнению Венцеля – Дерягина:

$$\cos \theta_{\text{ш}} = \frac{S}{S_0} \cos \theta = R_{\delta} \cos \theta, \quad (2)$$

где θ и $\theta_{\text{ш}}$ – краевые углы на гладкой и шероховатой поверхности соответственно [6].

По результатам эксперимента получено, что поверхности А и Б рассматриваемых образцов проявили гидрофильные свойства.

Роль концентрации легирующего элемента. Исходя из данных, приведенных в таблице, и данных, полученных ранее для БЗ-фольг чистого алюминия [7], можно сделать вывод о том, что значение шероховатости и РКУС фольг сплавов Al–In зависит от концентрации легирующего элемента – индия.

Для поверхности А увеличение концентрации хрома приводит к незначительному изменению значения шероховатости поверхности. Для поверхности Б увеличение концентрации легирующего элемента приводит к уменьшению

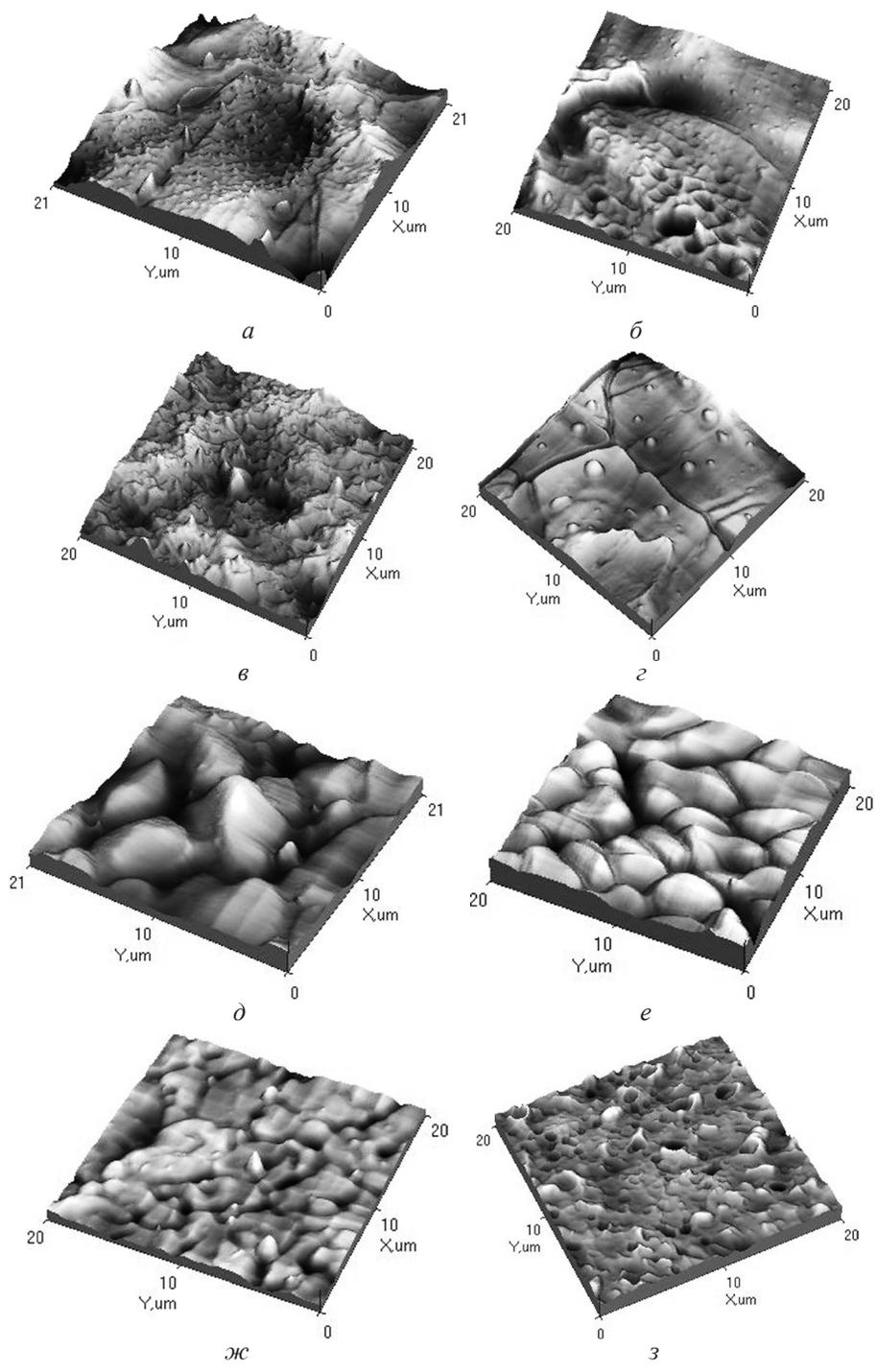


Рис. 1. 3D-АСМ-изображения рельефов поверхностей сплавов Al – 0,35 ат.% In, Al – 0,7 ат.% In, Al – 1,4 ат.% In, Al – 4,7 ат.% In; поверхности А (*a*, *б*, *в*, *г*), поверхности Б (*д*, *e*, *ж*, *з*) соответственно

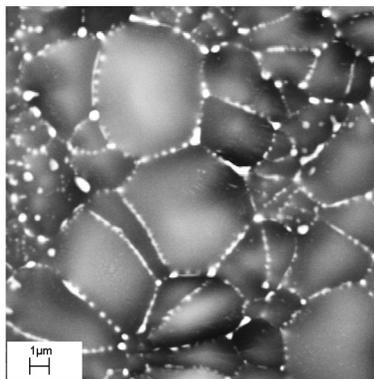


Рис. 2. Микроструктура БЗ-фольги сплава Al – 0,4 ат.% In [7]

величины шероховатости от 98,6 до 17,0 нм. Вариации в значениях шероховатости ведут к изменению РКУС поверхностей образцов.

В работе [7] было установлено, что послойный состав фольг изменяется с глубиной, и концентрация In на поверхности **кратно превышает его концентрацию в объеме**. Эффект максимальный при малых значениях индия в фольгах. Также на примере БЗ-фольги сплава Al – 0,4 ат.% In **получено, что микроструктура фольг, легированных индием, мелкоячеистая и характеризуется распределением легирующего элемента по границам зерен** рис. 2 [7].

Как известно, молекула воды биполярна: положительный заряд сконцентрирован в районе атомов водорода, а отрицательный – атомов кислорода. Следовательно, характер взаимодействия молекул воды с поверхностью определяется знаком электрических зарядов на поверхности образца. Если поверхность обогащена металлом, то молекулы ориентируются к ней своими электроотрицательными зарядами, т. е. атомами кислорода. При этом между молекулами воды возникают ван-дер-ваальсовы силы притяжения с малой энергией связи (4,18–8,37 кДж/моль). Если же на поверхности находятся электроотрицательные элементы (неметаллы, атомы кислорода), то молекула воды присоединяется к такой поверхности атомами водорода и формируются водородные связи, энергия которых значительно выше и составляет 29,9–33,49 кДж/моль. Поэтому такой элементный состав поверхности приводит к тому, что за счет водородных связей на поверхности образца формируется адсорбированная пленка воды, поверхностное натяжение на границе твердой и жидкой фаз уменьшается. В результате смачиваемость такой поверхности должна быть выше, чем у «металлической» поверхности, т. е. краевого угол смачивания наименьший [8].

Заключение. В данной работе было исследовано влияние на смачиваемость поверхностей БЗ-образцов Al – 0,35 ат.% In, Al – 0,7 ат.% In, Al – 1,4 ат.% In, Al – 4,7 ат.% In таких факторов, как элементный состав и морфология. По полученным в результате эксперимента данным установлено, что значение краевого угла смачивания зависит от концентрации легирующего элемента,

а также от поверхности анализа. Наблюдается зависимость смачиваемости и от шероховатости поверхности фольг. Значения краевого угла смачивания позволяют судить о свойствах поверхностей быстрозатвердевших фольг сплава Al–In. Все поверхности сплавов, легированных индием, проявили гидрофильные свойства, которые наиболее выраженными оказались у образца Al – 4,7 ат.% In.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о возможности управления гидрофобностью и гидрофильностью поверхности алюминиевых материалов, полученных сверхбыстрой закалкой, путем введения легирующих добавок в БЗ-сплавы алюминия. Также стоит отметить, что быстрозакаленные материалы могут стать своеобразной моделью для подбора оптимального рельефа с целью получения материала с **выраженными гидрофобными** (гидрофильными) свойствами.

Список использованных источников

1. *Беляев, А. В.* Гидродинамические и электрокинетические течения вблизи супергидрофобных поверхностей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А. В. Беляев; Моск. гос. ун-т. – М., 2012. – 22 с.
2. *Boinovich, L. B.* Anti – icing potential of superhydrophobic coatings / L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko // *Mendeleev Communications*. – 2013. – N 23. – P. 3–10.
3. *Мирошниченко, И. С.* Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
4. *Ташлыков, И. С.* Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением покрытий / И. С. Ташлыков, С. М. Барайшук // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2008. – № 1. – С. 30–35.
5. Аттестация алгоритмов и программ обработки данных при измерениях / Гос. система обеспечения единства измерений Рос. Федерации // Рекомендации МИ2955 [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа: <http://www.stepsdocs.ru>.
6. *Зимон, А. Д.* Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1994. – 413 с.
7. Элементный состав, морфология и смачиваемость поверхности фольг сплавов алюминия / И. И. Ташлыкова-Бушкевич [и др.] // Тез. докл. XLIV Междунар. Тулинов. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 27–29 мая 2014 г. / под ред. проф. М. И. Панасюка. – М.: Унив. кн., 2014. – С. 116.
8. *Сажин, В. Б.* Иллюстрации к началам курса «Основы материаловедения» / В. Б. Сажин. – М.: Теис, 2005. – 78 с.

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. С. Чумаков¹, И. А. Горбачев¹, А. В. Ермаков¹,
В. П. Ким², Е. Г. Глуховской¹

¹Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Аннотация. В работе изучено формирование ленгмюровских монослоев жирных кислот под действием нормально приложенного электрического поля. Показано, что поле оказывает заметное влияние, в частности создает эффект «разрыхления» монослоя.

Ключевые слова: технология Ленгмюра – Блоджетт, монослои, жирные кислоты, электрическое поле.

В настоящее время метод Ленгмюра – Блоджетт позволяет формировать мономолекулярные слои (так называемые ленгмюровские монослои, далее – МС) на границе раздела газ-жидкость и получать уникальные слоистые структуры, в которых каждый мономолекулярный слой может иметь свой собственный химический состав, кристаллическую структуру и ориентацию молекул [1, 2].

Формирование монослоя и его структура зависят от многих факторов [3, 4]. Одним из менее изученных остается воздействие электрического поля. Обычно оно используется лишь при проведении исследований МС, например в методе скачка потенциала [4, 5]. Влияние электрического поля на процессы, протекающие в ленгмюровской ванне, описывается в работе [6], но при этом поле направленно вдоль поверхности монослоя. Исследования, посвященные влиянию на МС электрического поля, направленного нормально к поверхности монослоя, найдены не были. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния направления электрического поля на свойства МС, сформированного на поверхности воды и водных растворов солей NiCl_2 .

В деионизованной воде с кислотностью $\text{pH} = 7$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ концентрации ионов водорода ($[\text{H}^+]$) и гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-]$) одинаковы и составляют 10^{-7} моль/л. Эти ионы будут разделяться и перераспределяться в электрическом поле. Аналогично на электрическое поле будут откликаться различные водные растворы неорганических солей [7]. При растворении неорганических солей и увеличении концентрации в растворе проводимость воды может меняться на несколько порядков. Аналогичные изменения происходят при постепенном растворении в ней молекул CO_2 , которые поступают из естественной атмосферы. При наложении электрического поля все эти процессы также необходимо учитывать. Еще более интересные и сложные процессы можно

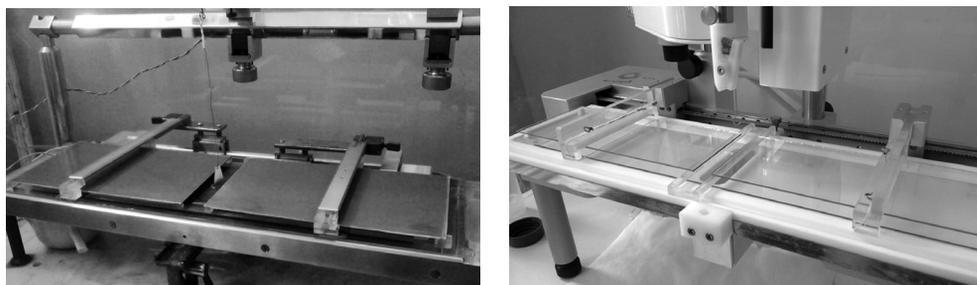


Рис. 1. Фотографии установок с планарными электродами и модифицированными барьерами

ожидать при формировании на поверхности воды монослоя амфифильного вещества или веществ, молекулы которых имеют большой дипольный момент. Такие молекулы будут откликаться на электрическое поле изменением своей ориентации, как это происходит в жидкокристаллических (ЖК) материалах. Таким образом, видно, что задача по изучению влияния электрического поля на формирование ленгмюровских монослоев довольно сложна.

Исследования влияния электрического поля проводились на двух моделях ленгмюровских ванн – KSV-Nima LBThrough Medium KN 1003 (KSV-Nima, Finland) и производства MDT-LB5 (NT-MDT, Russia, Zelenograd). Для такого рода исследований была специально разработана система электродов и изменена конструкция барьеров. Последние были выполнены в виде нитей из диэлектрического гидрофобного материала (или проволок во фторопластовой оплетке), расположенных на поверхности жидкой субфазы под верхним электродом. Такие нити (или проволоки) натягивались на каркасы, расположенные и свободно перемещающиеся над верхним электродом (рис. 1) [8].

В наших экспериментах варьировалось направление вектора напряженности – вверх и вниз, а также в отсутствие электрических полей. Так же проводились исследования МС на поверхности различных составов субфазы – на поверхности свежеприготовленной деионизованной воды и на поверхности водных растворов $NiCl_2$.

В результате экспериментов были выявлены следующие факты.

Ф а к т 1. (Agh-МС – деионизованная вода): электрическое поле оказывает наиболее существенное влияние на формирование жидкоконденсированной (ЖК) фазы. Участок изотермы ЖК-участка растягивается (примерно на 25 % и для «+/-» сверху – вниз) (рис. 2) при приложении напряжения на электроды. Величина растяжения не столько зависит

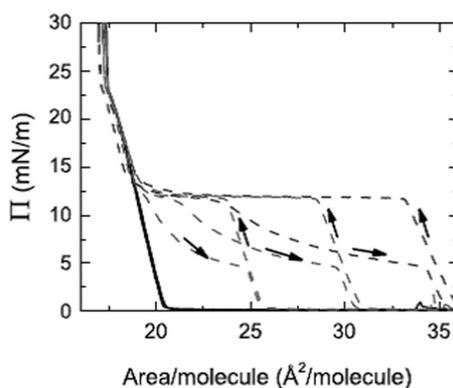


Рис. 2. Изотермы МС жидкокристаллического материала 8CB [9]

от направления вектора поля (вверх или вниз), сколько от самого факта наложения поля (есть или нет).

Ф а к т 2. Наблюдается различный характер растяжения: в случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен вниз, зависимость π - A на ЖК-участке имеет линейный характер, что типично для формирования ЖК-фазы FA. В случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен вверх, зависимость π - A на ЖК-участке имеет особую точку. Такое поведение характерно для систем типа MC молекул жидкого кристалла на поверхности воды (см. [9]).

Состояние справа от этой точки аналогично выстраиванию молекул в вертикальное состояние. Подъем же левее этой точки происходит с изменением крутизны, что может быть связано с двумя процессами: двумерной агрегацией молекул в состояние трехслойной структуры и/или формированием жидкорасширенного состояния.

Приложение электрического поля приводит к зарядке (положительно или отрицательно) приповерхностной области, непосредственно под MC. При этом ионы H^+ , OH^- встраиваются в пространство головных частей молекул монослоя, что приводит к «разрыхлению» последнего.

Сложнее интерпретируются процессы с растворами солей, в которых концентрация ионов металлов может отличаться от концентрации заряженных ионов воды на 4 и более порядков (к примеру, если $C_{M^+} = 10^{-3}$ М и более, $C_{H^+, OH^-} = 10^{-7}$ М).

Так, при формировании MC на поверхности раствора $NiCl_2$ наблюдаются, по сути, обратные эффекты. А именно, ЖК-состояние в MC Arh формируется при достаточно сильном разряжении молекул на поверхности – при значении $A = 0,55$ нм² (рис. 3, 4). В то же время, как при приложении электрического поля, значение удельной площади для ЖК-состояния становится заметно меньше.

Возможно, часть ионов OH^- вступает во взаимодействие с ионами Ni^{+2} (при приложении положительного потенциала к верхнему электроду) и препятствует протеканию реакции образования соли (арахината никеля), которая разрыхляет монослой без поля.

При другой полярности подтягиваются ионы Cl^- , которые не взаимодействуют с монослоем, поскольку его нижняя часть итак заряжена отрицательно [4], а ионы Ni^{+2} уходят вниз, также блокируя образование соли.

Для подтверждения этого предположения была создана установка, которая позволяет произвести предварительное разделение ионов в воде перед началом эксперимента и добиться разницы в pH порядка четырех единиц, что доказывается прямыми измерениями, без добавления каких-либо буферов. Такой эффект достигался тем, что сосуд, в который помещалась вода, был разделен пополам полупроницаемой мембраной (диализной пленкой), которая устраняет возможность механического перемешивания воды, но при этом не может мешать свободному движению ионов. Таким образом, если создать между различными частями этого сосуда разность потенциалов, то удастся

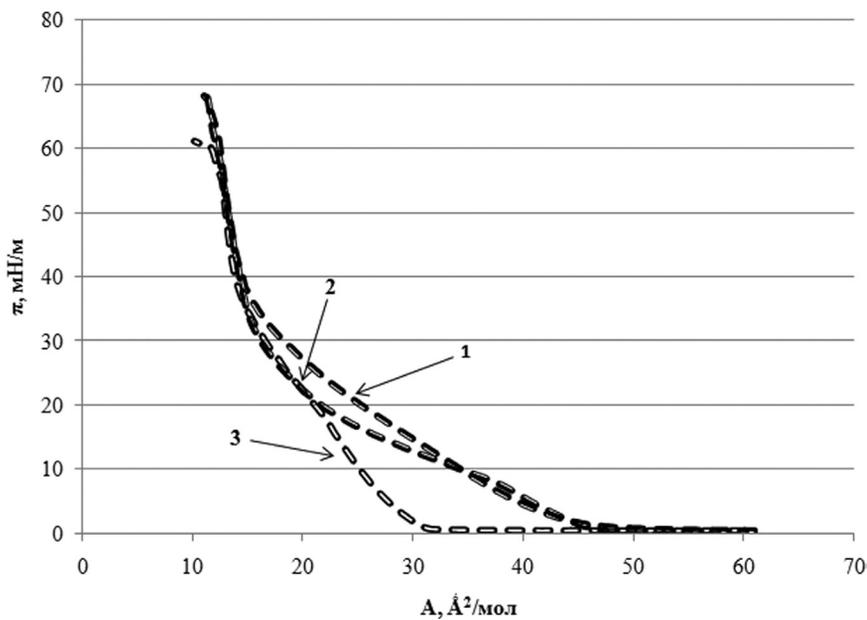


Рис. 3. Изотермы сжатия монослоя арахидиновой кислоты на поверхности деионизованной воды под воздействием нормально приложенного электрического поля: 1 – вектор напряженности электрического поля направлен вниз; 2 – вектор напряженности электрического поля направлен вверх; 3 – электрическое поле отсутствует

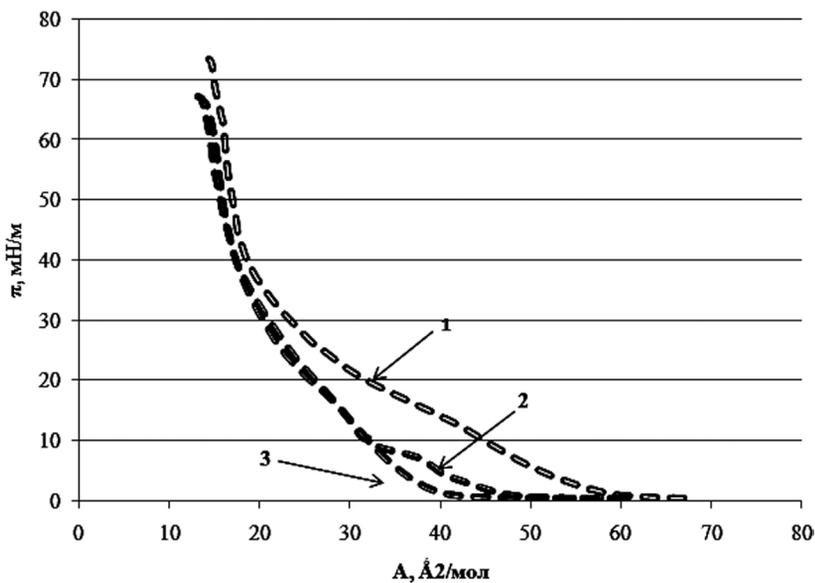


Рис. 4. Изотермы сжатия монослоя арахидиновой кислоты на поверхности раствора NiCl_2 под воздействием нормально приложенного электрического поля: 1 – электрическое поле отсутствует; 2 – вектор напряженности электрического поля направлен вниз; 3 – вектор напряженности электрического поля направлен вверх

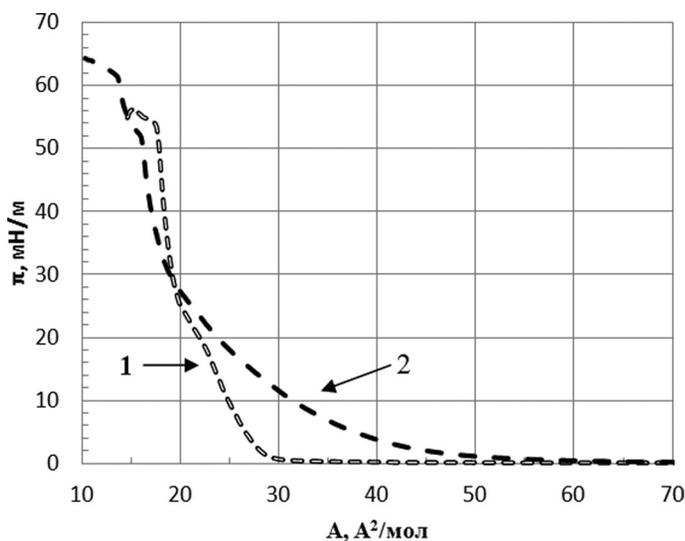


Рис. 5. Изотермы на поверхности деионизованной (1) и предварительно подготовленной (2) воды со смещенным рН

разделить ионы и получить, фактически, чистую с химической точки зрения воду, но при этом ее рН будет отличаться от нейтрального значения. Единственным минусом такого метода является лишь то, что необходимо использовать максимально инертные электроды и произвести необходимые измерения в течение небольшого промежутка времени. Изотермы на предварительно подготовленной воде более ярко (рис. 5) показали обнаруженный ранее эффект, который заключается в увеличении условной площади молекулы ПАВ на участке жидкоконденсированной фазы. Это позволяет судить о том, что именно разделение ионов является ключевым фактором, который изменяет структуру монослоя при воздействии на него электрического поля.

Заключение. Таким образом, в ходе работы доказана принципиальная возможность управления структурой ленгмюровского монослоя путем приложения электрического поля. Показано, что наиболее вероятной причиной такого эффекта является локальное изменение рН в субфазе.

Список использованных источников

1. *Chen, X.* Langmuir–Blodgett patterning: a bottom-up way to build mesostructures over large areas / X. Chen // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 40 (6). – P. 393–401.
2. *Cindy, Y.* Enhanced ordering in gold nanoparticles self-assembly through excess free ligands / Y. Cindy, D. Huigao, W. Fuke // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27 (7). – P. 3355–3360.
3. *Motschmann, H.* Langmuir–Blodgett films / H. Motschmann, M. Helmuth / *Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces.* – Gollm, 2001. – P. 629–645.
4. *Блинов, Л. М.* Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // *Успехи физ. наук.* – 1988. – Т. 155, вып. 3. – С. 443–480.
5. *Dynarowicz-Latka, P.* Modern physicochemical research on Langmuir monolayers / P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan, Jr. O. N. Oliveira // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2001. – Vol. 91 – P. 221–293.

6. *Khomutov, G. B.* Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields / G. B. Khomutov, S. P. Gubin, V. V. Khanin // *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2002. – Vol. 198/200. – P. 593–604.

7. *Ёсида, К.* Электроокисление в органической химии: пер. с англ. / К. Ёсида. – М.: Мир, 1987. – 336 с.

8. Установка для получения монослоев методом Ленгмюра – Блоджетт в электрическом поле: пат. 111297 Рос. Федерация, МПК G01N 13/02 / Е. Г. Глуховской, Г. Б. Брецезинский, И. А. Горбачев [и др.]; заявитель ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского»; заявл. 07.10.11.

9. *Collins, J.* Langmuir Blodgett films of arachidic acid and nematic liquid crystals: characterization and use in homeotropic alignment / J. Collins, D. Funfschilling, M. Dennin // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 496. – P. 601–605.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

УДК 538.911

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК SnS,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

С. М. Барайшук¹, С. А. Башкиров²

¹Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка,
Минск, Беларусь

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

Аннотация. Сульфид олова SnS представляет интерес для оптоэлектроники и рассматривается как перспективный поглощающий материал для тонкопленочных солнечных элементов. В работе методом атомно-силовой микроскопии исследована поверхность пленок SnS, полученных методом «горячей стенки». Установлено влияние параметров режима получения пленок на структуру их поверхности. Определена средняя шероховатость поверхности.

Ключевые слова: сульфид олова, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Полупроводник класса A^{IV}B^{IV} сульфид олова (SnS) в настоящее время привлекает внимание как один из наиболее перспективных поглощающих материалов для тонкопленочных солнечных элементов. В ряде работ показана возможность получения фоточувствительных тонкопленочных структур на основе гетеропереходов SnS/CdS и SnS/SnS₂ [1–5]. В числе достоинств SnS по сравнению с существующими материалами выделяют его низкую стоимость, нетоксичность и химическую стабильность. SnS характеризуется оптическим коэффициентом поглощения до 10⁴ см⁻¹ и шириной запрещенной зоны до 1,1–1,5 эВ, что является близким к оптимальным значениям данных параметров для солнечных элементов.

При проектировании тонкопленочных солнечных элементов требуется наличие детальной информации о поверхности каждого из наносимых слоев, поскольку морфология поверхности определяющим образом влияет на адгезию слоев, барьерные характеристики структуры, и в конечном счете определяет эффективность преобразования света. Основным инструментом диагно-

стики и исследования поверхности является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Ранее были представлены результаты изучения структуры, оптических и электрических свойств пленок SnS, полученных термическим вакуумным методом «горячей стенки» [6–8]. В настоящей работе методом АСМ исследованы особенности морфологии поверхности пленок SnS в зависимости от параметров их получения при использовании данного метода.

Методика эксперимента. Методика получения пленок SnS подробно описана в работах [6, 7]. Параметры режимов получения пленок, обозначенных S1, S2, S3 и S4, которые наносились на стеклянную подложку и исследовались в настоящей работе, представлены в таблице.

Условия получения образцов

| Обозначение в работе | Температура стенок T_w , °С | Температура подложки T_s , °С | Время напыления t_d , мин |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| S1 | 600 | 220 | 50 |
| S2 | 600 | 290 | 30 |
| S3 | 600 | 330 | 15 |
| S4 | 600 | 270 | 15 |

Морфологические особенности поверхности пленок изучали методом АСМ с использованием многофункционального сканирующего атомно-силового микроскопа NT-206. Участки поверхности 10×10 мкм исследовали в двухпроходном контактном режиме сканирования. Значения шероховатости определяли по данным, усредненным по 10 различным площадкам, выбранным произвольным образом.

Результаты и их обсуждение. Трехмерные изображения поверхности образцов S1 и S2 представлены на рис. 1. На изображениях поверхности образца S1 можно заметить наличие трех типов структур.

Пологие зерна 20–40 нм в высоту и 50–200 нм в диаметре являются основой пленки и формируются, по-видимому, на первых этапах нанесения материала. Наряду с пологими зернами наблюдаются более высокие – конусной формы с округлыми вершинами. Кроме того, на поверхности полученной пленки заметны мелкие разрозненные включения иного материала эллипсоидной формы длиной 10–30 нм шириной 5–15 нм. Перечисленные особенности поверхности сопровождаются ростом средней шероховатости поверхности по сравнению с исходной подложкой до 60–90 нм для области площадью 100 мкм².

Совершенно иная картина поверхности формируется у образца S2. На поверхности наблюдается большое количество острых конических зерен высотой 50–70 нм, пологие участки представлены в основном конгломерациями основных форм. Также наблюдается наличие областей, имеющих значительно меньшую шероховатость по сравнению с остальной поверхностью материала, что может свидетельствовать о неравномерном нанесении или о высокой

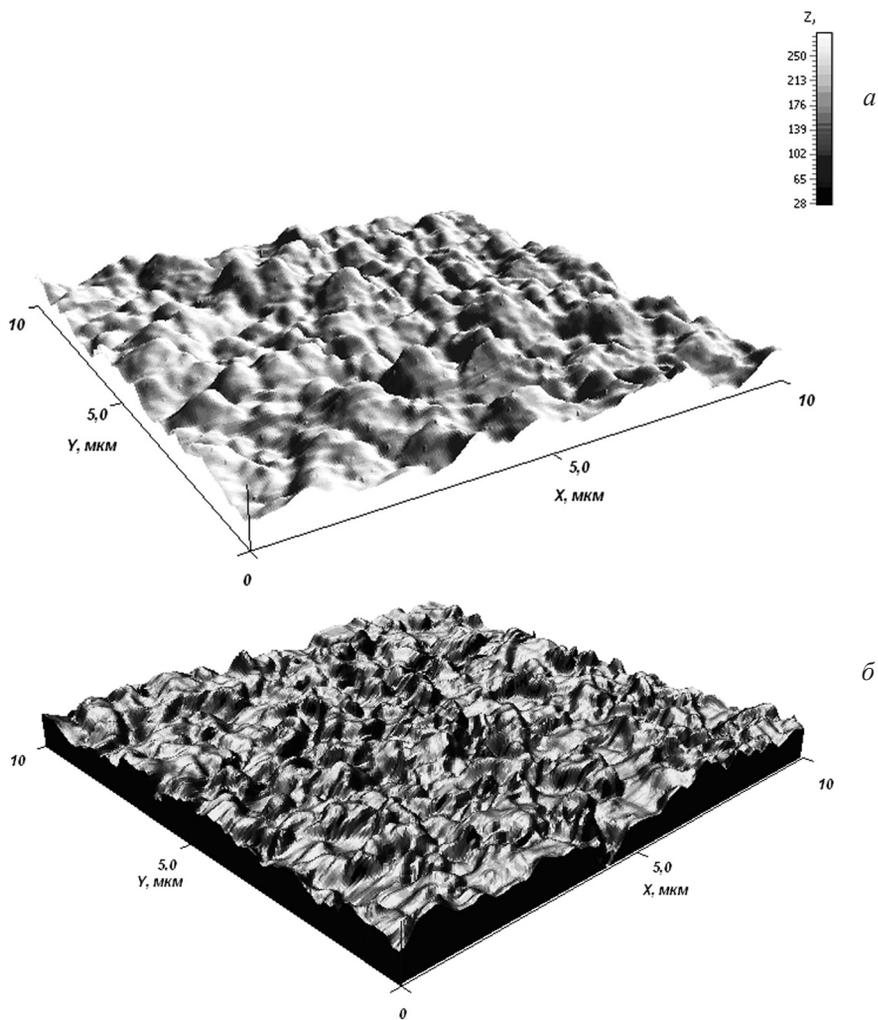


Рис. 1. Трехмерные изображения поверхности образцов: *a* – *S1*; *б* – *S2*

температуре во время нанесения, в результате чего на поверхности образуются выровненные площадки расплавов.

В отличие от *S1* и *S2*, образец *S3* обладает низкой шероховатостью поверхности. На ней практически отсутствуют участки с выраженной неоднородностью, малое количество включений материала при нанесении покрытия, что обусловлено хорошей адгезией наносимого слоя к подложке. Структура поверхности при этом однородна (рис. 2, *a*).

При изучении поверхности образца *S4* просматривается зерненная структура. Зерна можно условно разделить на малые – до 0,5 мкм в диаметре и большие – порядка 1 мкм в диаметре, при этом сформированная пленка имеет неоднородность по толщине порядка 20 %. Зерна большего диаметра имеют остро очерченную границу с толщиной 10–40 нм.

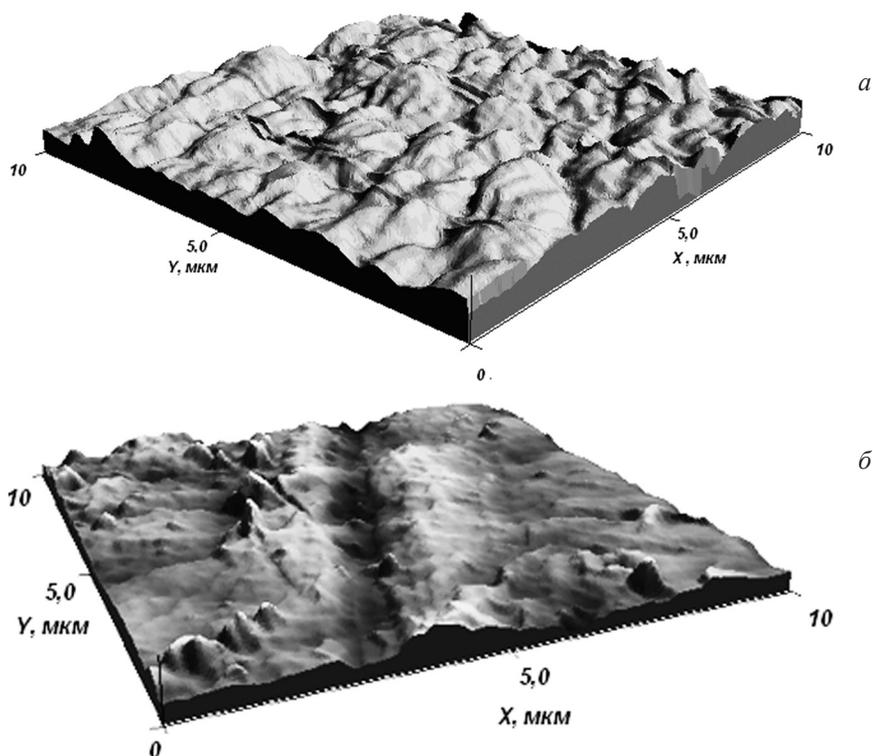


Рис. 2. Трехмерные изображения поверхности образцов: *a* – S3; *б* – S4

Заклучение. В настоящей работе методом АСМ исследована поверхность пленок SnS, полученных методом «горячей стенки» на стеклянных подложках. Установлено, что параметры режимов получения пленок существенным образом влияют на морфологические особенности поверхности пленок. В частности, наименьшей шероховатостью (~15 нм) обладает поверхность пленок, которые были напылены на подложку при $T = 330$ °С в течение 15 мин, в то время как при температуре подложек 220, 270 и 290 °С шероховатость поверхности пленок составила 65, 80 и 50 нм соответственно.

Выявлено существенное различие поверхностей, формирующихся при разных условиях нанесения пленок.

Список использованных источников

1. Ramakrishna Reddy, K. T. Photovoltaic properties of SnS based solar cells / K. T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R. W. Miles // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2006. – Vol. 90. – P. 3041–3046.
2. Avellaneda, D. Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells / D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515. – P. 5771–5776.
3. Ghosh, B. Fabrication of vacuum-evaporated SnS/CdS heterojunction for PV applications / B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2008. – Vol. 92. – P. 1099–1104.

4. *Avellaneda, D.* Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films / D. Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – P. 2500–2502.
5. *Ogah, O. E.* Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices / O. E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – P. 2485–2488.
6. *Башкиров, С. А.* Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом «горячей стенки» / С. А. Башкиров, В. Ф. Гременок, В. А. Иванов // *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т. 45, № 6. – С. 765–769.
7. *Bashkirov, S. A.* Microstructure of SnS Thin Films Obtained by Hot Wall Vacuum Deposition Method / S. A. Bashkirov, V. V. Lazenka, V. F. Gremenok, K. Bente // *J. Adv. Microsc. Res.* – 2011. – Vol. 6, N 2. – P. 153–158.
8. *Башкиров, С. А.* Микроструктура и электрические свойства тонких пленок SnS / С. А. Башкиров, В. Ф. Гременок, В. А. Иванов, В. В. Шевцова // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2180–2185.
9. *Ташлыков, И. С.* Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий / И. С. Ташлыков, С. М. Барайшук // *Изв. вузов. Сер. ПМиФП*. – 2008. – № 1. – С. 30–35.

AFM ANALYSIS NANOCOMPOSITES BASED ON POLIAMIDOIMIDES AND POLYHEDRAL OLIGOMER SILSESQUIOXANE NANOPARTICLES

M. E. Vylegzhanina, T. E. Sukhanova, A. Ya. Volkov,
L. I. Subbotina, V. M. Svetlichnyi

*Institute of Macromolecular compounds, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia*

Abstract. The effect of the polyhedral oligomer silsesquioxane (POSS) nanoparticles incorporation on the morphology and structure of polymer nanocomposites based on polyamidoimides (PAI) is examined by AFM and wide-angle X-ray diffraction methods. Morphological heterogeneity of nanocomposites on nano- and micro levels is established. It is shown, that the introduction of POSS nanoparticles into PAI matrix by the covalent bonding results in the exfoliation of nanoparticles within the polymer matrix and formation of the large-scale domain morphology.

Keywords: AFM, nanocomposites, polyamide imides, POSS nanoparticles, wide-angle X-ray diffraction.

Introduction. Nowadays hybrid organo-inorganic materials are of much scientific and practical interest due to unusual combination of properties characteristics of blocks of different chemical nature. Much attention is paid to organic silicon compounds – POSS with general formula $(RSiO_{1.5})_n$, where R is an organic radical. Interest in these compounds is due to silsesquioxane skeleton silica gel – containing the organic frames, preventing aggregation of nanoparticles and the ability of covalent binding to the matrix polymer. The introduction of POSS and its derivatives into polymer materials significantly affects their properties, e. g., enhances the oxidation and heat resistance, alters the mechanical characteristics, and reduces the inflammability and combustibility [1]. According to data published in [2], the size of the initial POSS particles varies from 1 to 3 nm, and it becomes more large – from 5 to 10 nm, if the organic substituents included.

The aim of our work is the study of influence of Glycidylisobutyl POSS ($C_{34}H_{74}O_{14}Si_8$) nanoparticles introduction – by blending or covalent binding to polymer, on morphology and structure of nanocomposites based on PAI matrix with different content of POSS nanoparticles.

Experimental. Polymer nanocomposites based on PAI with nanosized octahedral silsesquioxane particles containing reactive glycidyl groups were prepared by blending or covalent binding (fig. 1) according to procedure described in [3].

The morphology of the nanocomposite films was examined by AFM using a Nanotop NT-206 instrument (Microtestmashiny, Belarus) in a tapping mode. The topographic images, surface profiles and 3D images were obtained. The wide-angle X-ray diffraction measurements were carried out on a SEIFERT XRD 3003 TT diffractometer (GE, Germany), which was supplied with a primary monochromator;

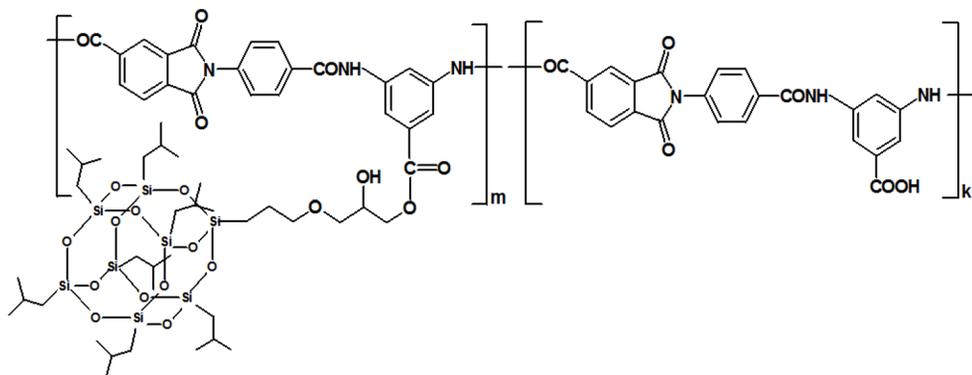


Fig. 1. Covalent binding of POSS to a polyamide imide matrix

CuK_α -radiation with a wavelength of $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ was used. All diffraction patterns have been obtained in the range of scattering angles $2\theta = 3\text{--}35^\circ$ with the step of 0.05° , and time of scanning equal to 6 sec in each point of scattering angles range.

Results and Discussion. Before studying the influence of POSS ($\text{C}_{34}\text{H}_{74}\text{O}_{14}\text{Si}_8$) nanoparticles introduction on structure and morphology of the nanocomposites, we first explore the surface topography of pure PAI films. The surface topography was carried out by tapping mode AFM. Fig. 2 represents AFM images of «free» surface (fig. 2, *a–c*) and surface, which was in contact with substrate («contact surface») (fig. 2, *d–f*) at a scale $3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}$. The fine structure of pure PAI film has grain morphology (fig. 2, *a*) with grain sizes $40\div 60 \text{ nm}$, also the aggregates containing from several to hundreds grains are observed. The values of roughness of free surface of neat PAI film are equal $R_a = 2.2 \text{ nm}$ and $R_q = 3.1 \text{ nm}$ (fig. 2, *b–c*). PAI grains are due to the existence of aggregates or clusters of PAI chains in the film-forming solution. On the other hand, the corresponding image of the contact surface (fig. 2, *d*) shows the presence of larger grains – about 100 nm , which form aggregates with sizes up to $400\text{--}500 \text{ nm}$. The values of roughness of contact surface of pure PAI film are equal $R_a = 5.8 \text{ nm}$ and $R_q = 7.4 \text{ nm}$ (fig. 2, *e–f*).

The free surface of PAI-POSS blend composite (fig. 3, *a–c*) retains grain morphology, at the same time grains dimensions become smaller and is equal $25\div 50 \text{ nm}$, the roughness of films is insignificantly increasing up to $R_a = 3.4 \text{ nm}$ and $R_q = 4.6 \text{ nm}$. The contact surface (fig. 3, *d–f*) exhibits another morphology in comparison with pure PAI. It looks more smooth, the roughness is comparatively low $R_a = 1.3 \text{ nm}$ and $R_q = 2.1 \text{ nm}$, the grain structures are not observed. This can be because of a solution viscosity decreasing which results in the fluidity increase.

The considerable changes in morphology can be seen in the case of POSS covalently bounded to PAI polymer (fig. 4, *a–c*). The formation of the large-scale domain morphology with domain sizes of $0.5\text{--}2 \text{ }\mu\text{m}$ and exfoliation of nanoparticles within the polymer can be observed at the free surface. The values of roughness are rising considerably up to $R_a = 21.3 \text{ nm}$ and $R_q = 25.8 \text{ nm}$. The analysis of profile (fig. 4, *b*) and 3D image (fig. 4, *c*) shows that domains are combined to large

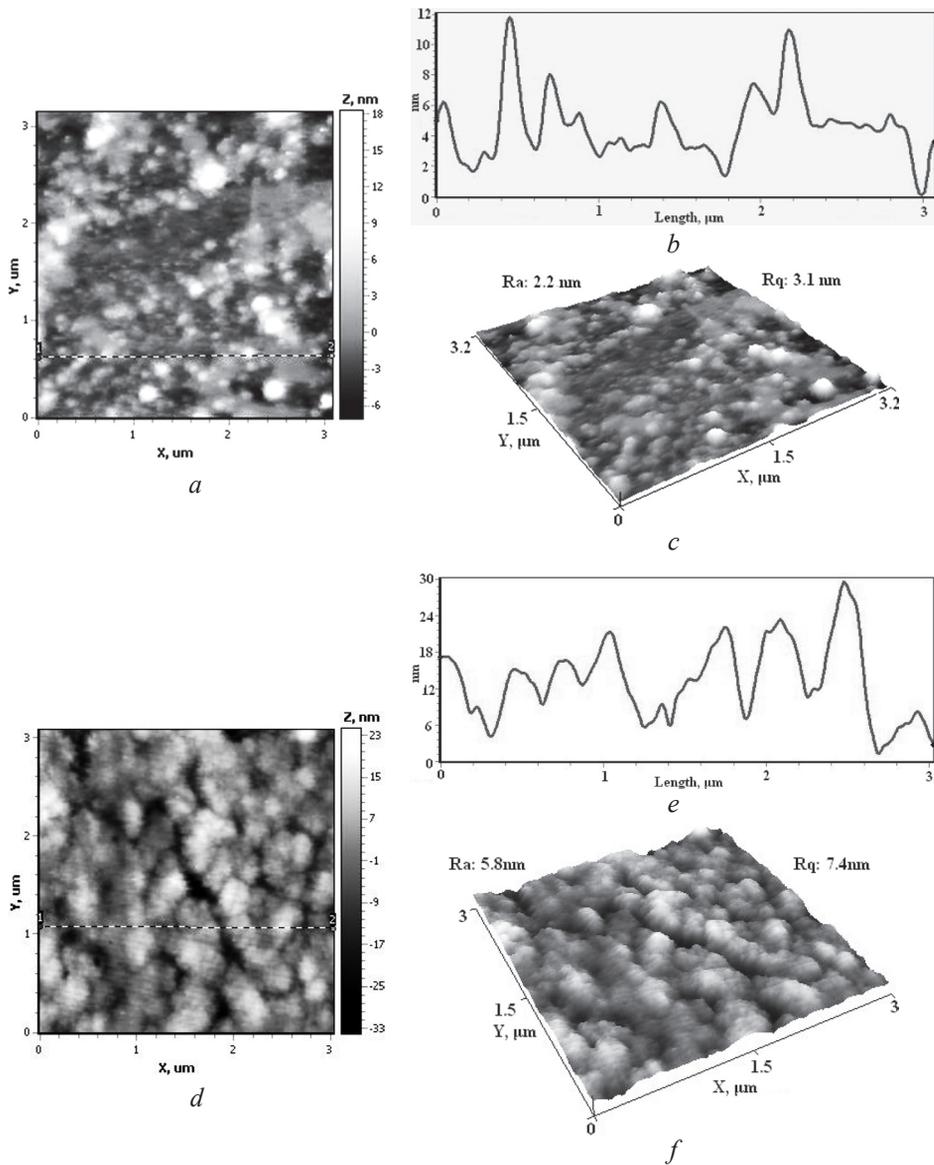


Fig. 2. AFM images of pure PAI film: free surface (*a–c*), surface which was in contact with substrate (*d–f*), topography images (*a, d*), profiles (*b, e*), 3D images (*c, f*)

associates. Contrary, the contact surface (fig. 4, *d–f*) retains very smooth with the roughness parameters $R_a = 2.0$ nm and $R_q = 2.5$ nm.

Phase contrast images reveal differences in terms of mechanical and damping properties of the surface.

Analysis of the diffraction patterns for neat PAI film, initial POSS sample and the composite film of PAI with covalently bound 9 wt.% POSS, which contained glycidyl groups show, that the PAI film exhibits two diffuse reflections with maxima

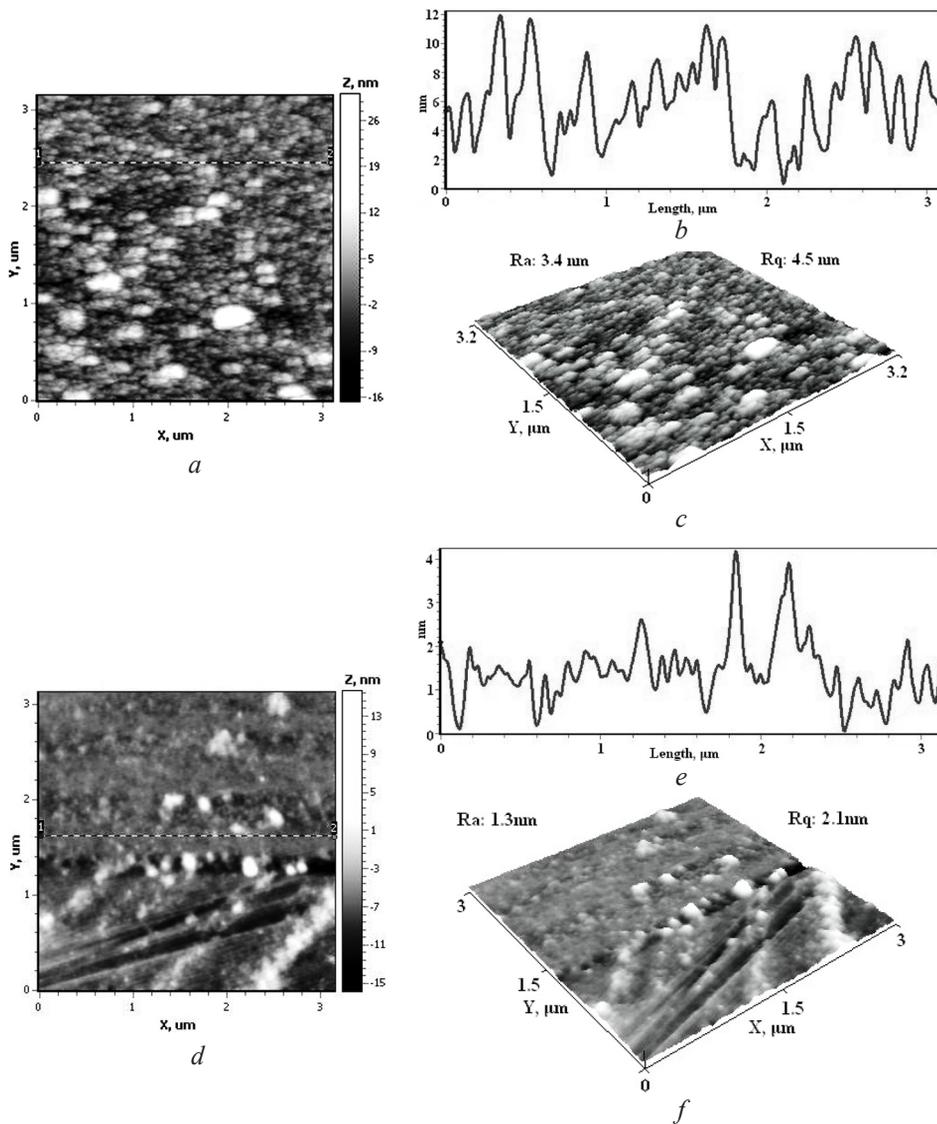


Fig. 3. AFM images of PAI-POSS composite film, prepared by blending: free surface (*a–c*), surface which was in contact with substrate (*d–f*), topography images (*a, d*), profiles (*b, e*), 3D images (*c, f*)

at 13.5° and 25.5° [4]. Table presents interlayer spacings d of the prepared samples obtained by WAXD analysis. Under polarizing microscope, a glow indicating that the PAI film has mesomorphic structure, is detected. On the other hand, a large number of sharp reflections characterizes the initial POSS sample. It means that POSS is a highly crystalline substance. The diffraction pattern of the composite film of PAI with covalently bound 9 wt.% POSS again show two diffuse halo, typical for mesomorphic phase, that testify to the homogenous (nanoscale) distribution of POSS in the polymer matrix [4].

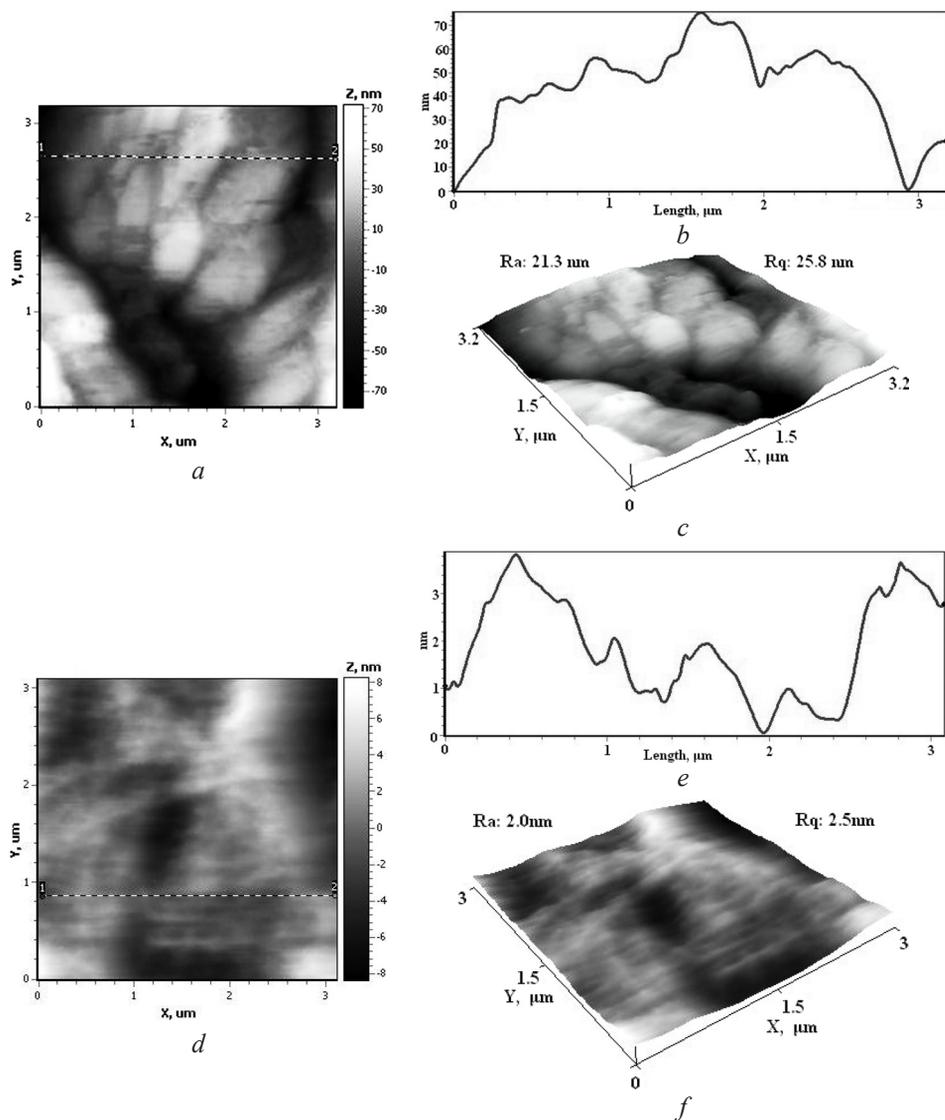


Fig. 4. AFM images of PAI-POSS composite film with covalently bounded POSS: free surface (*a–c*), surface which was in contact with substrate (*d–f*), topography images (*a, d*), profiles (*b, e*), 3D images (*c, f*)

The interlayer spacings (*d*) of the prepared samples

| | <i>d</i> , Å |
|-----------------------------|--|
| PAI | 6.3; 3.5 |
| POSS | 12.51; 11.30; 10.15; 9.28; 8.54; 7.82; 7.37; 7.04; 6.29; 6.02; 5.71; 5.28; 5.02; 4.87; 4.63; 4.48; 4.25; 4.04; 3.78; 3.64; 3.48; 3.42 |
| PAI – POSS covalent binding | 6.3; 3.5 |

A study of the deformation-strength mechanical characteristics of PAI film specimens with different amounts of the covalently bonded POSS shows that

the incorporation of POSS leads to some decrease in the elastic modulus (E) and strengths (σ) of the nanocomposites. At the same time, it results in very considerable (by 10 times) decrease of elongation at break (ϵ_p) – from 40 % for pure PAI to 3.7 % for a composite film with 9 wt.% of covalently bonded POSS [3]. The effect of reducing flexibility nanocomposites films can be explained by essential changes in morphology of PAI-POSS samples, which was revealed by AFM method.

The thermal gravimetric study of PAI samples with covalently bonded POSS, performed in an inert gas atmosphere (Ar) and in air, showed that introduction of 7 wt.% POSS nanoparticles into the polymer matrix results in the considerable (by 80–100 °C) enhancement of its heat resistance [3]. Such significant increasing of heat resistance of the PAI-POSS nanocomposites is due to the formation of the large-scale domain morphology in the films.

Conclusion. Tapping mode AFM analysis of PAI-POSS samples with different way of introduction of POSS nanoparticles indicates a great variation of free surface topography. Whereas no contrast was observed on the «contact surface» topography.

Consequently, the introduction of POSS nanoparticles into PAI matrix by the covalent bonding results in the exfoliation of nanoparticles within the polymer. Covalent bonding of POSS nanoparticles to PAI in amount of up to 10 wt.% leads to considerable (by 10 times) decrease of elongation at break of the nanocomposites as well as significant (by 80–100 °C) enhancement of PAI-POSS films heat resistance. Such changes in characteristics of the PAI-POSS nanocomposites is due to the formation of the large-scale domain morphology in the films.

This AFM study provides evidence of a relationship between type of morphology, structure and mechanical/thermal properties.

References

1. *Kickelhick, G.* Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale / G. Kickelhick // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28, N 1. – P. 83–114.
2. Preparation, characterization and properties of polystyrene composites using octaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its bromide derivative / Liu Lei [et al.] // *Iran. Polym. J.* – 2010. – Vol. 19, N 12. – P. 937–948.
3. Nanocomposites based on polyamido imide and cube-octameric silsesquioxane / V. M. Svetlichnyi [et al.] // *Russian J. of Applied Chemistry.* – 2013. – Vol. 86, N 3. – P. 415–422.
4. Impact of polyhedral oligomer silsesquioxane nanoparticles introduction onto structure and morphology of new polyamidoimide nanocomposites / A. Ya. Volkov [et al.] // *Molecular Mobility and Order in Polymer Systems: 8-th Intern. Symp., Saint Petersburg, June 2–6, 2014: Book of Abstracts.* – Saint Petersburg, 2014. – P. 232.

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ТЕРМОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ТУБУЛЯРНЫМИ ГИДРОСИЛИКАТАМИ

Г. Н. Губанова, М. Э. Вылегжанина, С. В. Кононова,
В. К. Лаврентьев, Т. Е. Суханова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа изучены морфология, структура и теплофизические особенности полимер-неорганических нанокomпозитов на основе полиамидоимида (ПАИ), синтезированного методом низкотемпературной поликонденсации из дихлорангидрида дикарбоксифенилфталимида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром. В качестве модификатора матрицы использовали гидросиликатные нанотрубки (НТ) состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила. Нанотрубки образуют ассоциаты, равномерно распределенные в объеме полимерной матрицы, при этом их выход на поверхность композиционной пленки не регистрируется. Показано, что при «введении» 1–7 мас.% неорганических НТ состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ мезоморфная структура, характерная для ПАИ, не нарушается.

Ключевые слова: нанокomпозит, гидросиликатные нанотрубки, полиамидоимид, структура, морфология, термические свойства.

Введение. Разработка органо-неорганических нанокomпозитов является в настоящее время актуальной задачей современного материаловедения. Показана перспективность использования таких материалов, в частности, для мембранных технологий [1, 2]. Предприняты попытки создания высокоэффективных мембран на основе ориентированных в тонких пленках углеродных и неорганических НТ, что позволяет реализовать механизм ускоренного транспорта по определенным компонентам [2]. В зависимости от структуры НТ, их формы, длины, осевого отношения, а также химии поверхности изменяются структура, морфология и, как следствие, транспортные свойства композитов [3].

В Институте высокомолекулярных соединений РАН на протяжении ряда лет ведется работа по созданию материалов для пермеационных мембран на основе термостойких полиамидоимидов и гидросиликатных тубулярных наночастиц состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [4, 5]. В данной работе проводится сравнительный анализ структурно-морфологических особенностей и термических свойств нанокomпозитов мембранного назначения на основе ПАИ матрицы с Mg- и Ni-гидросиликатными НТ хризотилового типа.

Результаты и их обсуждение. Нанотрубки состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ были получены методом гидротермального синтеза в Институте химии силикатов РАН [6, 7]. Нанотрубки состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ отличаются

от НТ состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ меньшими размерами (длина – 200 нм, внешний диаметр – 15 нм, внутренний диаметр – 3 нм), причем эти размеры закономерно уменьшаются с повышением степени замещения магния никелем [6]. Композиты готовились в среде N-метил-2-пирролидона (N-МП) при ультразвуковом воздействии на дисперсии НТ и перемешивании с растворами ПАИ (8 мас.%) на воздухе при комнатной температуре. Формование пленок осуществлялось путем полива полученных дисперсий на стеклянную поверхность с последующим удалением растворителя.

Методом рентгенофазового анализа проведено изучение фазового состояния пленок ПАИ исх., ПАИ-НТ (1 мас.%), ПАИ-НТ (2 мас.%), ПАИ-НТ (5 мас.%), ПАИ-НТ (7 мас.%).

Дифрактограмма образца НТ состава $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ содержит ряд узких рефлексов, что характеризует кристаллическое состояние нанонаполнителя (рис. 1, а). На дифрактограмме ПАИ исх. (рис. 1, б) наблюдаются интенсивные рефлексы при малых углах $2\theta = 3,4^\circ$ и аморфное гало при угле рассеяния $2\theta = 19^\circ 40'$, что свидетельствует о наличии мезоморфной структуры вследствие межмолекулярной упорядоченности пленочных образцов.

При введении 1 мас.% НТ Ni-хризотила в органическую матрицу картина рентгеновского рассеяния не изменяется. Гидросиликатные нанотрубки в композите ПАИ-НТ (1 мас.%) не проявляют себя на дифрактограммах, показывая, что занимают свободный объем полимера, а именно пустоты, формирующиеся в плотной полимерной пленке (рис. 1, в). На дифрактограммах остальных образцов присутствует незначительно меняющийся рефлекс при малых углах, характерный мезоморфной структуре ПАИ, и ряд рефлексов НТ, которые проявляют себя на фоне аморфного гало полимера. С увеличением процентного массового состава НТ в композитах интенсивность малоугловых рефлексов падает, но они не исчезают, сообщая о сохранении мезоморфной упорядоченной структуры (рис. 1, г). Из полученных данных можно сделать вывод, что исходный ПАИ и композиты ПАИ-НТ (1 мас.%), ПАИ-НТ (2 мас.%), ПАИ-НТ (5 мас.%), ПАИ-НТ (7 мас.%) находятся в мезоморфном состоянии. Введение НТ гидросиликата Ni не оказывает значительного влияния на полимер, структура ПАИ в целом не нарушается, что существенно отличает данные композиты от нанокомпозитов на основе той же ПАИ матрицы, но с НТ гидросиликата Mg. Для данных композитов мезоморфная структура полиамидоимидной матрицы сохраняется при низких концентрациях НТ, при превышении 5%-го порога концентрации на дифрактограммах нанокомпозитов наблюдается только аморфное гало с рефлексами, относящимися к НТ гидросиликата Mg [5]. Ранее методами АСМ и рентгеновской электронной микроскопии было показано также [8], что при превышении 5%-го порога концентрации нанотрубки «выталкиваются» на поверхность композиционной пленки, что сопровождается нарушением границы раздела между наночастицами и полимерной матрицей и, соответственно, снижает прочностные характеристики нанокомпозиционного материала.

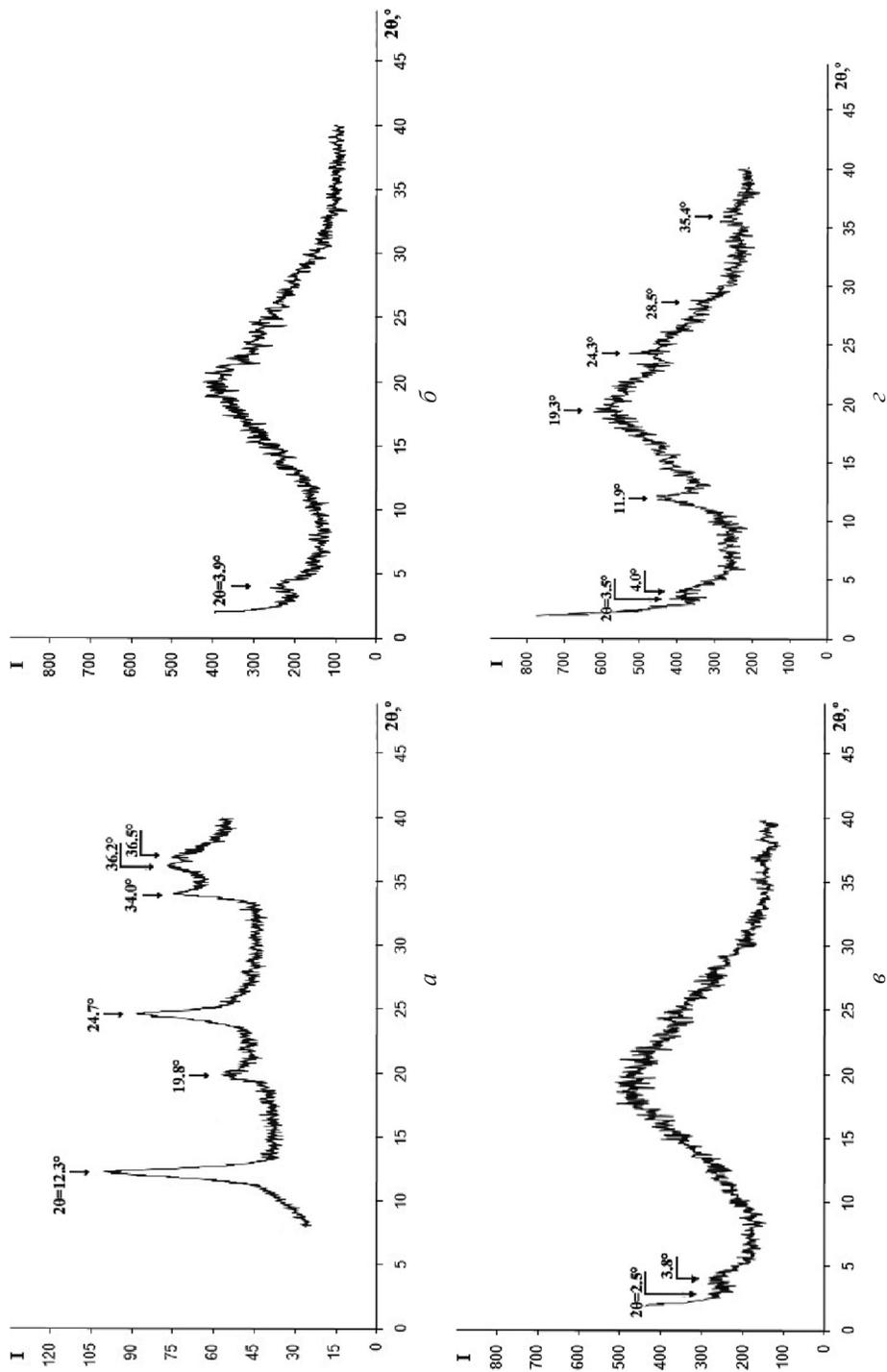


Рис. 1. Дифрактограммы.

a – нанотрубок гидросиликата Ni; *б* – исходного ПАИ; *в* – нанокompозита с 2 мас.% НТ; *г* – нанокompозита с 7 мас.% НТ

В данной работе методом АСМ исследовалась морфология поверхности пленок ПАИ и пленочных композиций с нанотрубками гидросиликата никеля $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила. Анализ топографии поверхностей пленок показал, что введение нанотрубок Ni приводит к ее сглаживанию при низком содержании НТ, высота рельефа не превышает нескольких нанометров (рис. 2, а). На АСМ-изображениях поверхности пленок в режиме фазового контраста не обнаружено наличия второй фазы, вплоть до достижения порога концентрации наночастиц равного 7 мас.%. В этом случае (рис. 2, б) отчетливо наблюдаются агломераты нанотрубок, образующих кластеры, дендритоподобные и кластероподобные образования в приповерхностных слоях нанокomпозиционной пленки, что приводит к увеличению высоты рельефа до 100–150 нм (рис. 2, б).

Проведен сравнительный анализ термических свойств нанокomпозитов с НТ состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Установлено, что введение НТ состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в матрицу ПАИ приводит к возрастанию термостойкости композита на 60 °С по сравнению с базовым полимером (420 и 360 °С соответственно). Для композитов с НТ состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ термостойкость практически не изменилась по сравнению с базовым полимером. Нанотрубки состава как $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, так и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ способствуют более затрудненному выходу из матричного полимера растворителя N-метилпирролидона. Выделение воды из пленок нанокomпозитов по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) происходит при более высоких температурах по сравнению с соответствующими пленками ПАИ, как это характерно для более гидрофильных материалов. Количество воды, выделяемое из нанокomпозитов, существенно выше, чем для исходного матричного полимера. Данный эффект может быть связан с выделением из нанокomпозита воды, адсорбированной на внешней поверхности нанотрубок, в противоположность воде, находящейся в межмолекулярных областях полимерной матрицы каждого из образцов. Методом динамического механического анализа показано наличие двух релаксационных переходов как в ПАИ, так и в композитах с НТ состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Установлено, что температуры как основного α -перехода (стеклование), так и вторичного – β -перехода зависят от химического состава нанотрубок, так же как и количество связанного с полимером растворителя в составе композиционного материала.

Закключение. Таким образом, введение нанотрубок состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в матрицу термостойкого полиамидоимида не нарушает мезоморфной упорядоченной структуры ПАИ в диапазоне исследуемых концентраций (1–7 мас.%). Ассоциаты НТ состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ равномерно распределены в блоке полимерной матрицы и не обнаружены на поверхности нанокomпозита при данных концентрациях. Морфология поверхности нанокomпозитов существенно отличается от морфологии пленок матричного полимера, что влияет на транспортные свойства исследуемых пленочных материалов.

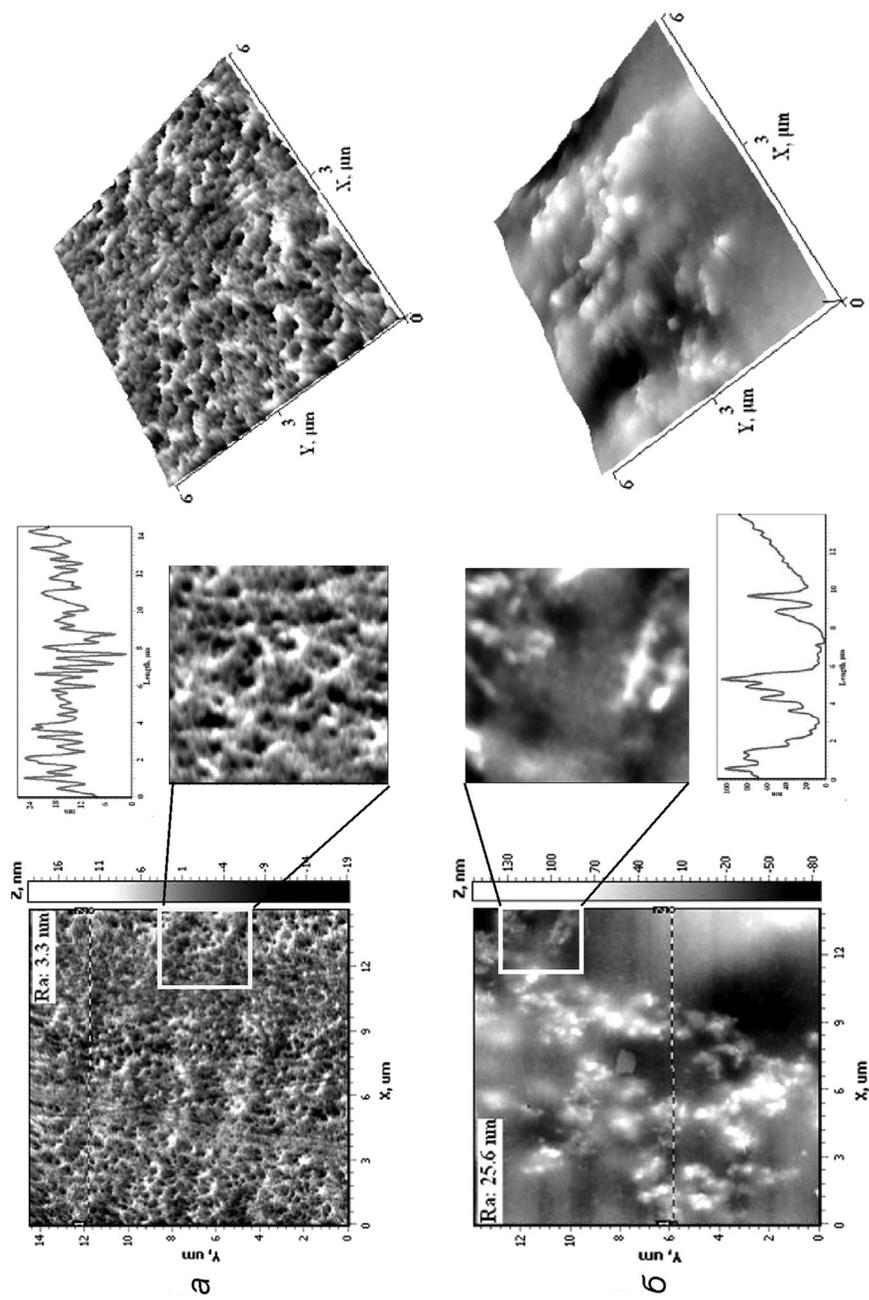


Рис. 2. Топография, профилограмма и 3D-АСМ-изображение поверхности композита:
а – с 1 мас.% нанотрубок гидросиликата Ni (roughness – 3 nm);
б – с 7 мас.% нанотрубок гидросиликата Ni (roughness – 34 nm)

Список использованных источников

1. *Baker, L. A. Biomaterials and Biotechnologies Based on Nanotube Membranes / L. A. Baker, P. Jin, C. R. Martin // Critical reviews in solid state and materials sciences. – 2005. – Vol. 30, N 4. – P. 183.*
2. *Baker, L. A. Nanotube Membranes for Biotechnology / L. A. Baker, C. R. Martin // In: Nanobiotechnology. Bioinspired devices and materials of the future. – [S. l.]: Humana Press, 2008. – 397 p.*
3. *Szleifer, I. Polymer and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology / I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen // Polymer. – 2005. – Vol. 46, N 19. – P. 7803–7818.*
4. *Наноккомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии / С. В. Кононова [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 2. – С. 2064–2070.*
5. *Structure, morphology, and thermal properties of nanocomposites based on polyamido-imide and hydrosilicatenanotubes / G. N. Gubanova [et al.] // Russ. Appl. Chem. – 2010. – Vol. 83, N 12. – P. 2175–2181.*
6. *Формирование нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях / Э. Н. Корыткова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 72–79.*
7. *Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышенных температурах и давлениях / Э. Н. Корыткова [и др.] // Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 849–855.*
8. *Nanocomposites based on Aromatic Polyamidolmide and Magnesium Hydrosilicate Nanotubes / G. N. Gubanova [et al.] // J. of Macromol. Sci. Pt. B. – 2014. – Vol. 53, N 4. – P. 555–567.*

МОРФОЛОГИЯ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДНЫХ ПЛЕНОК

**А. Н. Красковский, К. С. Гилевская, Е. А. Скопцов, Е. А. Грачева,
В. И. Куликовская, В. Е. Агабеков**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Методом послойного осаждения сформированы моно- и мультислойные пленки на основе полисахаридов. С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы их морфология и упругие свойства. Показана возможность создания покрытий с гладкой однородной бездефектной поверхностью (показатель шероховатости $< 0,5$ нм). **Установлено, что величина локального модуля Юнга возрастает с увеличением числа полисахаридных слоев.**

Ключевые слова: тонкие пленки, полисахариды, АСМ, модуль Юнга.

Введение. В связи с развитием микроэлектроники, а также миниатюризацией узлов трения возникла необходимость в разработке новых износостойчивых покрытий, в частности композиционных мультислойных полимерных систем на основе полиэлектролитов [1]. В последние годы большое внимание уделяется не только получению таких пленочных материалов и исследованию их свойств: эластичности, износостойчивости, смачиваемости, но и изучению межмолекулярных взаимодействий в них [2, 3]. Механические свойства полимерных пленок действительно важны для их практического применения как при модификации имплантатов (устойчивость к различным нагрузкам *in vivo*), так и в случае доставки биологически активных веществ с помощью биополимерных микрокапсул (жесткость стенок будет влиять на прочность капсулы в кровотоке).

Для исследования морфологии и упругих свойств полимерных покрытий на наноуровне используют сканирующую зондовую микроскопию [4–6]. Следует отметить, что физико-химические свойства мультислойных пленок на основе синтетических полиэлектролитов к настоящему времени хорошо изучены. В то же время для биомедицинского назначения перспективны мультислойные покрытия, состоящие только из биополимеров (белков, полисахаридов, липидов). Такие покрытия обладают биосовместимостью, являются биоразлагаемыми, нетоксичными, не накапливаются в организме.

Цель данной работы – изучение морфологии поверхности и упругих свойств полисахаридных моно- и мультислойных, сформированных методом послойного осаждения, с помощью АСМ.

Объектами исследования являются моно- и мультислойные пленки на основе полисахаридов. В качестве полианионов использовали сульфатированные (декстран ($M_w = 500\ 000$, Fluka), λ -каррагинан (Sigma-Aldrich)) и карбоксилированные (альгинат (Acros), пектин цитрусовый ($M_w = 100\ 000$, Sigma-Aldrich))

полисахариды, в качестве поликатиона – высокомолекулярный хитозан ($M_w = 700\ 000$, Sigma-Aldrich).

Результаты и их обсуждение. Изучение морфологии поверхности полисахаридных пленок атомно-силовой микроскопией проводили на воздухе в контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode III (Veeco, USA). Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения «Nanoscope 5.31r1». Полисахаридные пленки (хитозан/пектин)_n, (хитозан/альгинат)_n, (хитозан/декстран)_n и (хитозан/λ-каррагинан)_n (n – число бислоев, $n = 1; 9,5; 10$) формировали чередующейся адсорбцией полиэлектролитов [7] из их водных и солевых растворов с концентрацией 1–2 мг/мл на поверхности гидрофильного кремния. Ионную силу растворов регулировали введением низкомолекулярного электролита (NaCl). Полученные пленки высушивали на воздухе в течение 24 ч.

Шероховатость поверхности (Rms) рассчитывали по формуле

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{n}},$$

где Z_i – высота по оси Z в данной точке, n – число точек на изображении размером 3×3 мкм.

Пленка хитозана имеет гладкую поверхность, показатель шероховатости которой составляет $0,5 \pm 0,2$ нм (рис. 1, *a*, табл. 1). При адсорбции отрицательно заряженных полисахаридов из их водных растворов на кремний, модифицированный слоем хитозана, происходит формирование однородных структурированных бездефектных слоев (рис. 1, *b–d*). Значение Rms для пленок, сформированных из водных растворов, не превышает 0,5 нм (см. табл. 1).

При адсорбции альгината и пектина из их солевых растворов (0,5; 1,0 М NaCl) морфология сформированных слоев не претерпевает существенных

Таблица 1. Шероховатость полисахаридных пленок, адсорбированных из сред с разной ионной силой

| Пленка | Растворитель | Rms , нм |
|--------------------|---------------|---------------|
| хитозан | 2% CH_3COOH | $0,5 \pm 0,2$ |
| хитозан/пектин | H_2O | $0,5 \pm 0,2$ |
| хитозан/пектин | 0,5 М NaCl | $0,4 \pm 0,2$ |
| хитозан/пектин | 1,0 М NaCl | $0,4 \pm 0,1$ |
| хитозан/альгинат | H_2O | $0,4 \pm 0,2$ |
| хитозан/альгинат | 0,5 М NaCl | $0,3 \pm 0,1$ |
| хитозан/альгинат | 1,0 М NaCl | $0,5 \pm 0,2$ |
| хитозан/декстран | H_2O | $0,4 \pm 0,2$ |
| хитозан/декстран | 0,5 М NaCl | $1,0 \pm 0,2$ |
| хитозан/декстран | 1,0 М NaCl | $0,7 \pm 0,2$ |
| хитозан/каррагинан | H_2O | $0,5 \pm 0,1$ |
| хитозан/каррагинан | 0,5 М NaCl | $0,4 \pm 0,1$ |
| хитозан/каррагинан | 1,0 М NaCl | $0,5 \pm 0,2$ |

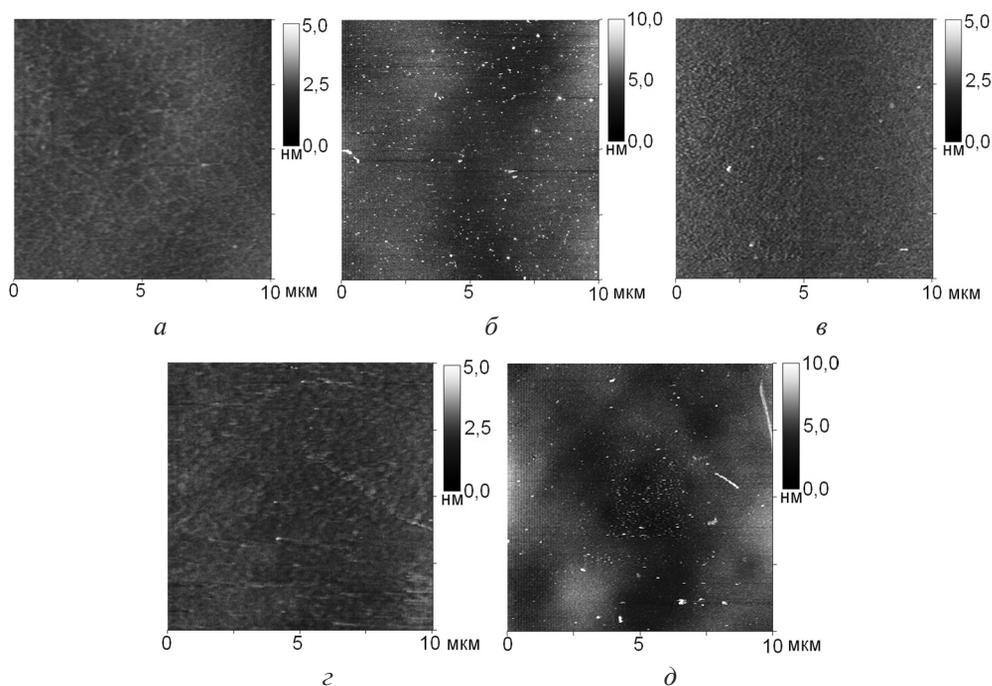


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных адсорбцией полисахаридов из водных растворов: *a* – хитозан; *б* – хитозан/пектин; *в* – хитозан/альгинат; *г* – хитозан/декстран; *д* – хитозан/каррагинан

изменений (рис. 2, *a*, *б*, табл. 1). В то же время для пленок декстрана и λ -каррагинана, полученных адсорбцией из солевых растворов, характерна зернистая структура (рис. 2, *в*, *г*). Значение *Rms* для слоев хитозан/декстран возрастает в 1,5–2,0 раза (см. табл. 1).

Таким образом, изменение ионной силы раствора за счет введения низкомолекулярного электролита оказывает большее влияние на морфологию тонких слоев на основе сульфатированных полисахаридов по сравнению с карбоксилированными.

С помощью атомно-силовой спектроскопии по силовым кривым подвода/отвода рассчитаны значения локального модуля Юнга (*E*) сухих пленок, а также работа адгезии (*A*) между зондом (Si_3N_4 , константа жесткости 0,58 Н/м) и пленкой.

При расчете локального модуля Юнга использовали модель Герца [8], в которой рассматривается взаимодействие жесткой полусферы (в нашем случае АСМ-зонд) и бесконечной плоскости (поверхность полисахаридных пленок):

$$F = \frac{4}{3} \frac{E}{1 - \nu^2} \delta^{3/2} \sqrt{R},$$

где *F* – сила, действующая на образец, Н; *E* – модуль Юнга, Па, δ – глубина внедрения зонда в образец, м; ν – коэффициент Пуассона для нитрида кремния

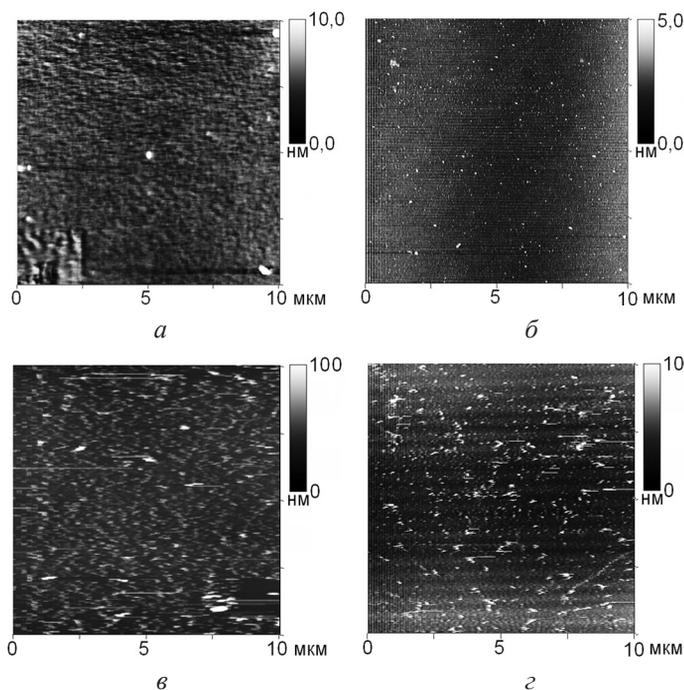


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных адсорбцией полисахаридов из их растворов в 1,0 М NaCl: *а* – хитозан/альгинат; *б* – хитозан/пектин; *в* – хитозан/декстран; *д* – хитозан/каррагинан

принимали равным 0,3; R – радиус кривизны зонда принимали равным 100 нм для моно- и бислоев и 30 нм для мультислойных пленок.

Для сформированных полисахаридных пленок величина локального модуля Юнга составляет $67,3 \pm 0,5$ МПа и существенно не зависит от ионной силы раствора. Величина работы адгезии находится в диапазоне от 30,3 до 44,2 Дж/м² (табл. 2).

Таблица 2. Работа адгезии между зондом и пленкой

| Пленка | Раствор, из которого адсорбировали полианион | A , Дж/м ² |
|--------------------------------|--|-------------------------|
| хитозан | – | $44,2 \pm 1,5$ |
| хитозан/пектин | водный | $31,9 \pm 1,5$ |
| | 0,5 М NaCl | $41,2 \pm 4,2$ |
| хитозан/альгинат | 1,0 М NaCl | $41,7 \pm 1,4$ |
| | водный | $43,2 \pm 0,9$ |
| | 0,5 М NaCl | $34,1 \pm 15,3$ |
| хитозан/декстран | 1,0 М NaCl | $44,0 \pm 2,2$ |
| | водный | $30,3 \pm 9,1$ |
| | 0,5 М NaCl | – |
| хитозан/ λ -каррагинан | 1,0 М NaCl | $33,9 \pm 5,7$ |
| | водный | $39,6 \pm 2,0$ |
| | 0,5 М NaCl | $36,8 \pm 0,2$ |
| | 1,0 М NaCl | $34,6 \pm 5,9$ |

Для поверхности мультислойных пленок (хитозан/полисахарид)_{*n*} характерна аморфная структура с выпуклостями овальной формы, связанная, по-видимому, с формированием комплексов поликатион/полианион (рис. 3). Для покрытий (хитозан/альгинат)₉/хитозан и (хитозан/альгинат)₁₀ показатель шероховатости практически не меняется по сравнению с бислоем хитозан/альгинат и составляет <0,5 нм. В то же время значение *Rms* существенно (в 10–70 раз) увеличивается для мультислойных покрытий на основе пектина, декстрана и каррагинана (табл. 3).

Следует отметить, что показатель шероховатости поверхности мультислойных пленок (хитозан/полисахарид)_{*n*} существенно не зависит от типа

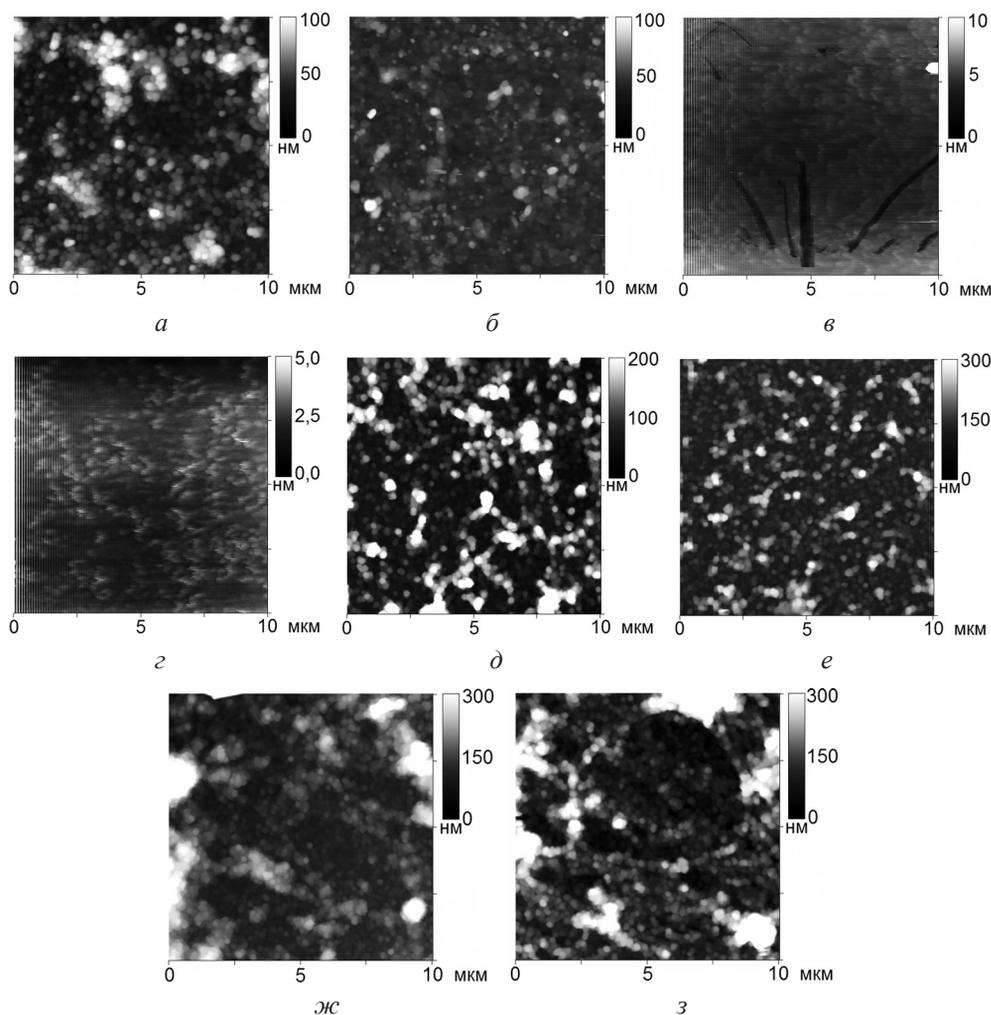


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных адсорбцией полисахаридов из водных растворов: *a* – (хитозан/пектин)₉/хитозан; *б* – (хитозан/пектин)₁₀; *в* – (хитозан/альгинат)₉/хитозан; *г* – (хитозан/альгинат)₁₀; *д* – (хитозан/декстран)₉/хитозан; *е* – (хитозан/декстран)₁₀; *ж* – (хитозан/каррагинан)₉/хитозан; *з* – (хитозан/каррагинан)₁₀

полисахарида (полианион или поликатион), формирующего верхний слой. В то же время значение Rms для мультислоев на основе сульфатированных полисахаридов (декстран, λ -каррагинан) в 3–6 раз выше, чем для пленок на основе пектина, и на порядок выше, чем для покрытий на основе альгината (см. табл. 3).

Таблица 3. Шероховатость полисахаридных мультислойных пленок

| Пленка | Rms , нм |
|--|------------|
| (хитозан/пектин) ₁₀ | 4,9 ± 0,9 |
| (хитозан/пектин) ₉ /хитозан | 10,1 ± 2,0 |
| (хитозан/альгинат) ₁₀ | 0,4 ± 0,1 |
| (хитозан/альгинат) ₉ /хитозан | 0,5 ± 0,3 |
| (хитозан/декстран) ₁₀ | 30,4 ± 6,2 |
| (хитозан/декстран) ₉ /хитозан | 34,9 ± 3,4 |
| (хитозан/каррагинан) ₁₀ | 35,1 ± 3,8 |
| (хитозан/каррагинан) ₉ /хитозан | 30,2 ± 8,7 |

Для мультислойных пленок определены значения локального модуля Юнга, а также работа адгезии между зондом (Si_3N_4 , константа жесткости 0,12 Н/м) и пленкой. Величина локального модуля Юнга для полисахаридных мультислоев увеличивается в 7–8 раз по сравнению с бислоями и составляет $\sim 5 \cdot 10^2$ МПа. Полученные данные согласуются с литературными, в соответствии с которыми модуль упругости для полиэлектролитных покрытий находится в диапазоне от 0,5 до 10,0 ГПа [3, 8]. Работа адгезии для мультислойных пленок на основе сульфатированных полисахаридов в 3–4 раза меньше, чем для карбоксилированных, и составляет менее 9,0 Дж/м² (табл. 4).

Таблица 4. Упругие свойства мультислойных полисахаридных пленок

| Пленка | E , МПа | A , Дж/м ² |
|--|--------------|-------------------------|
| (хитозан/пектин) ₉ /хитозан | 494,0 ± 5,0 | 25,3 ± 6,3 |
| (хитозан/пектин) ₁₀ | 495,0 ± 4,0 | 28,6 ± 4,7 |
| (хитозан/альгинат) ₉ /хитозан | 494,0 ± 10,0 | 20,1 ± 7,2 |
| (хитозан/альгинат) ₁₀ | 496,0 ± 8,0 | 23,3 ± 2,0 |
| (хитозан/декстран) ₉ /хитозан | 497,0 ± 3,0 | 8,4 ± 4,1 |
| (хитозан/декстран) ₁₀ | 497,0 ± 4,0 | 8,1 ± 5,4 |
| (хитозан/ λ -каррагинан) ₉ /хитозан | 493,0 ± 4,0 | 7,4 ± 3,4 |
| (хитозан/ λ -каррагинан) ₁₀ | 495,0 ± 7,0 | 7,9 ± 4,0 |

Заключение. С помощью АСМ установлено, что методом послойного осаждения можно сформировать эластичные полисахаридные пленки с гладкой однородной бездефектной поверхностью (показатель шероховатости < 0,5 нм). Показано, что с увеличением числа полисахаридных слоев происходит отчетливо выраженное изменение морфологии поверхности пленки и значительно возрастает величина локального модуля Юнга, которая для 10-бислойных пленок составляет $\sim 5 \cdot 10^2$ МПа.

Работа финансировалась БРФФИ (договор № X13M-037 от 16.04.2013 г).

Список использованных источников

1. *Gribova, V.* Polyelectrolyte Multilayer Assemblies on Materials Surfaces: From Cell Adhesion to Tissue Engineering / V. Gribova, R. Auzely-Velty, C. Picart // Chem. Mater. – 2012. – Vol. 24. – P. 854–869.
2. Multiple Functionalities of Polyelectrolyte Multilayer Films: New Biomedical Applications / T. Boudou [et al.] // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 1–27.
3. Dynamic Aspects of Films Prepared by a Sequential Deposition of Species: Perspectives for Smart and Responsive Materials / P. Lavalle [et al.] // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 1191–1221.
4. *Гилевская, К. С.* Моно- и мультислойные покрытия на основе полисахаридов и протамин сульфата / К. С. Гилевская, О. А. Масалова, Т. Г. Шутова, В. Е. Агабеков // Вест. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2009. – № 3. – С. 33–38.
5. *Шадрина, В. И.* Мультислойные пленки на основе полистиролсульфоната и модифицированного флуоресцеином полиаллиламин гидрохлорида / В. И. Шадрина, Т. Г. Шутова, В. Е. Агабеков // Вест. НАН Беларуси. – 2008. – № 3. – С. 29–32.
6. Measuring mechanical properties of polyelectrolyte multilayer thin films: Novel methods based on AFM and optical techniques / C. Picart [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Vol. 303 (1/2). – P. 30–36.
7. *Hileuskaya, K.* Formation and properties of protamine/pectin LbL-coatings / K. Hileuskaya, V. Agabekov // Phys. Procedia. – 2013. – Vol. 40. – P. 84–92.
8. Tuning of the Elastic Modulus of Polyelectrolyte Multilayer Films built up from Polyanions Mixture / K. Trenkenschuh [et al.] // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. – P. 8954–8961.

DETERMINATION OF CONDITIONS FOR SELECTIVE MODIFICATION OF POLYMER HONEYCOMB FILMS SURFACE BY SILVER NANOPARTICLES

V. I. Kulikouskaya¹, M. A. A. Binhussain², V. E. Agabekov¹

¹*The Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*The King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh, Saudi Arabia*

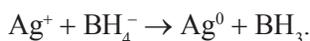
Abstract. Ordered composite materials containing silver nanoparticles on the surface of polymer matrix were formed on the basis of honeycomb carboxylated nitrocellulose films. The optimal conditions which allow forming silver layer only onto the surface of polymer honeycomb films were determined.

Keywords: honeycomb films, silver nanoparticles, atom force microscopy.

Introduction. Composite materials in which metal nanoparticles coated the surface of ordered honeycomb films are of interest in photonics and electronics and can be used, for example, as substrates for Raman scattering spectra registration [1, 2].

In this paper the influence of formation conditions on the morphology of microstructured honeycomb films modified by silver nanoparticles was investigated using atomic force microscopy (AFM).

Materials and methods. Honeycomb-patterned polymer films were prepared by water-assisted method from carboxylated nitrocellulose (CNC) solution in *i*-amyl acetate/*n*-butanol [3]. Deposition of silver nanoparticles on the surface of honeycomb films was carried by electroless plating. Polymer films were immersed into silver nitrate solution followed by reduction of the adsorbed Ag⁺ by sodium tetraborate:



The concentration of silver nitrate solution was varied from 3 to 10 mg/ml and sodium tetraborate one from 0.1 to 0.5 mg/ml. The duration of film treatment by above-mentioned solutions was changed from 5 min to 1 h.

Morphology of formed films was studied by atomic force microscopy (AFM) using scanning probe microscope (Multimode III, VEECO Metrology Group, USA) in tapping mode. Scanning conditions: TappingMode Etched Silicon Probes with stiffness in the 20–80 N/m, a resonance frequency of 330 kHz and tip radius of 8 nm. Scanning electron photomicrographs of the samples was obtained on microscope S4800 (Hitachi, Japan), equipped with a module for X-ray fluorescence analysis (XRF, Avalon-8000, Japan).

Results and discussion. It was determined that a key factor which affects the selectivity of the Ag⁰ deposition on the surface of microstructured films is the duration of its treatment with AgNO₃ solution (table). Thus, ordered honeycomb films modified by silver nanoparticles can be prepared by treatment the initial polymer films

with silver nitrate solution for 5 minutes (table). Such composite films constitute to polymer matrix the surface of which is covered with a uniform layer of silver nanoparticles. The depth of cells in such samples is about $0.5\ \mu\text{m}$ and their diameter is about $0.9\ \mu\text{m}$ (fig. 1, *b*). It should be noted that according to the AFM-data the initial honeycomb carboxylated nitrocellulose films has a smooth surface (fig. 1, *a*).

Investigation of obtained samples by scanning electron microscopy also has shown that honeycomb films from carboxylated nitrocellulose are characterized by smooth defect-free surface. Silver nanoparticles with a diameter of $\sim 20\ \text{nm}$ are visualized on the surface of such films after metallization (fig. 2).

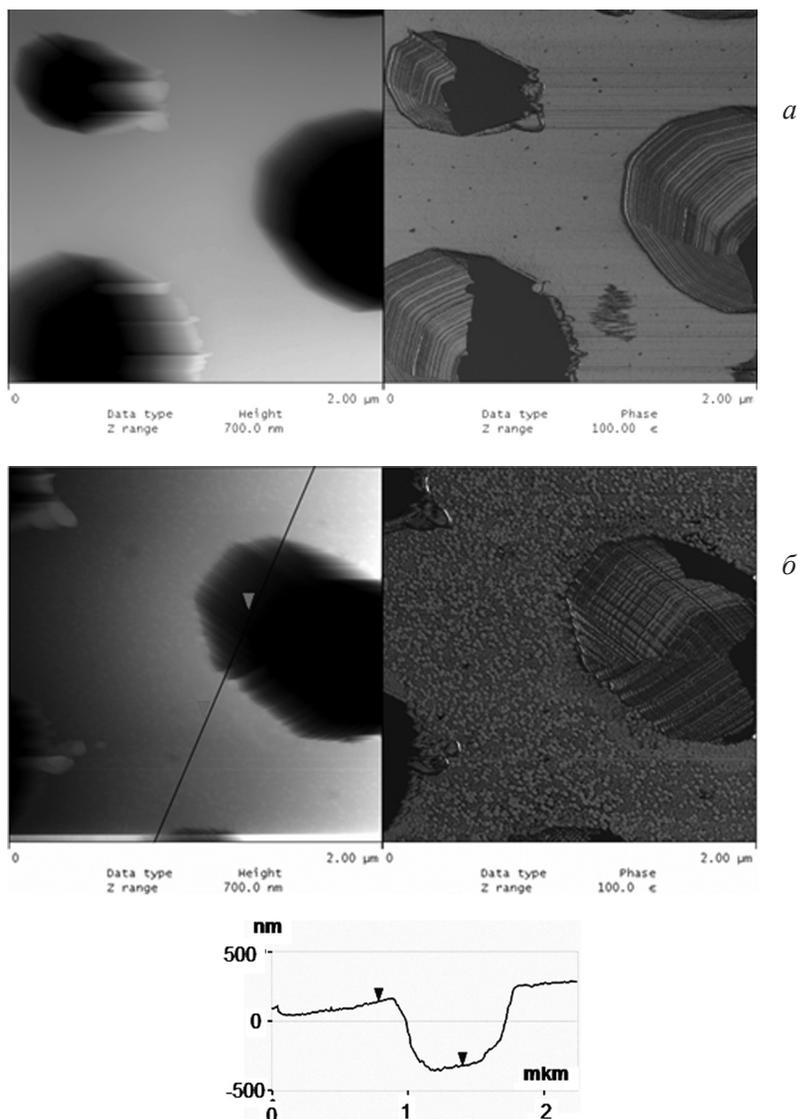


Fig. 1. AFM-images of initial (*a*) and modified by silver nanoparticles (*b*) CNC films

Selectivity of silver nanoparticles deposition under various synthesis conditions

| Ag ⁺ adsorption | | Reduction | | Presence Ag ⁰ nanoparticles inside cells* |
|--|--------|--|--------|--|
| Concentration of AgNO ₃ , mg/ml | t, min | Concentration of NaBH ₃ , mg/ml | t, min | |
| 10.0 | 5 | 0.5 | 5 | – |
| | 5 | | 15 | – |
| | 5 | | 30 | – |
| | 10 | | 30 | + |
| | 15 | | 30 | + |
| | 30 | | 30 | + |
| | 60 | | 30 | + |
| 10.0 | 5 | 0.1 | 15 | – |
| 3.0 | 5 | 0.1 | 15 | – |
| 3.0 | 5 | 0.1 | 5 | – |
| 3.0 | 15 | 0.1 | 5 | + |

* According to AFM-data.

The presence of silver nanoparticles is also confirmed by X-ray fluorescence analysis. Compared with the XRF spectrum of the initial polymer honeycomb films in the spectrum of modified sample appears characteristic lines of silver (fig. 3 at the color insert). It should be noted that the surface plasmon resonance band of silver nanoparticles with an absorption maximum at 440 nm is presence in the absorption spectrum of these composite films.

According to AFM studies, increase in CNC films treatment with AgNO₃ solution up to 10–60 minutes leads to the deposition of Ag⁰ nanoparticles after the reducing stage both on the film surfaces and inside the cells (table). AFM-images of these samples clearly show that metal nanoparticles completely cover the sample: they are both on the surface of the polymer films, and inside the cells (fig. 4). As to topography cross section (fig. 4), the depth of the cells in 4 times less than that of the sample with selectively modified surface (fig. 2, *b*) and is ~130 nm.

Upon treatment the polymer honeycomb films with silver nitrate solution during 5 minutes, change in other synthesis parameters (the concentration of AgNO₃ solution (from 3 to 10 mg/ml), the duration of film treatment with reducing agent (from 5

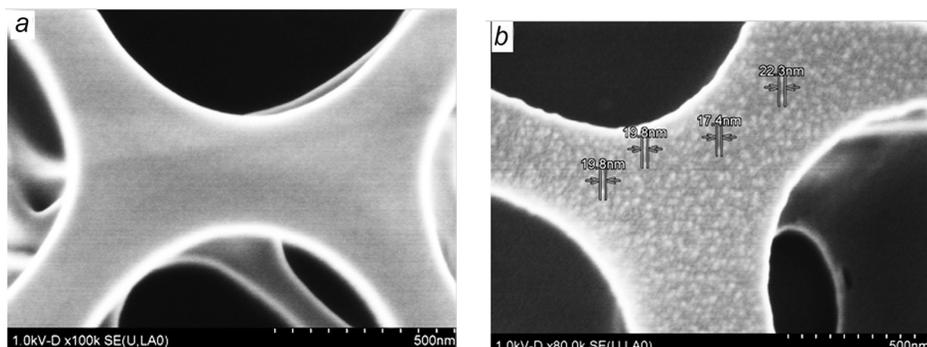


Fig. 2. SEM-images of the surface of initial (*a*) and modified by silver nanoparticles (*b*) honeycomb films

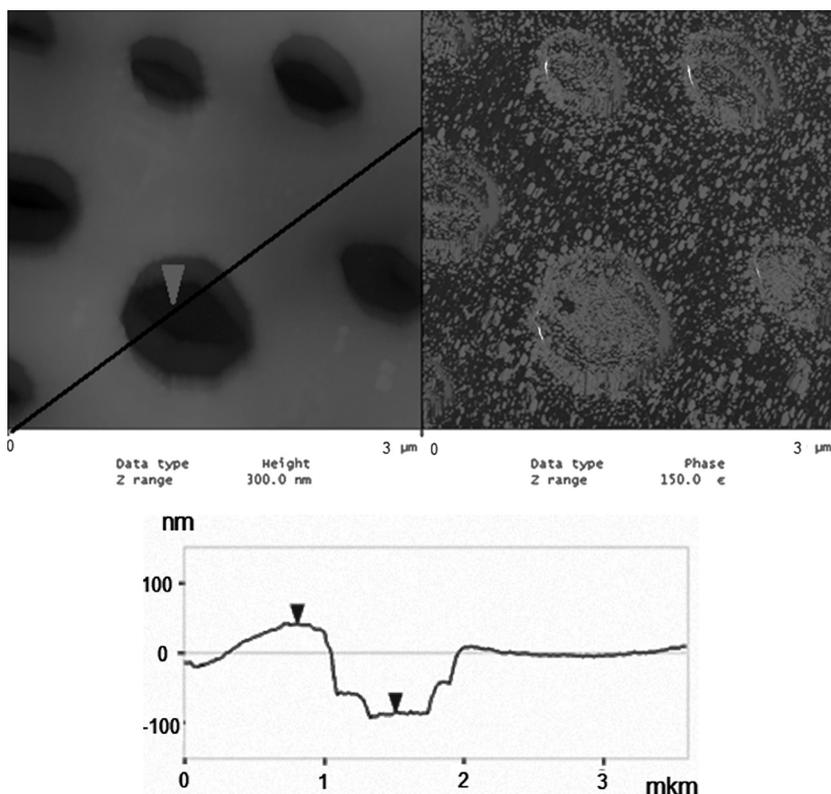


Fig. 4. AFM-image of honeycomb film, nonselective covered with silver nanoparticles (duration of polymer film treatment with silver nitrate and sodium tetraborate solutions is 30 min)

to 15 min) and its concentration (from 0.1 to 0.5 mg/ml)) does not lead to the deposition of silver inside the cells and affects only the density of nanoparticles on the surface of honeycomb films (table 1).

Conclusion. Thus the technique for formation of metal-polymer composite materials was developed. The ordered honeycomb films with selectively coated surface by silver nanoparticles (20 nm) can be obtained upon initial polymer matrix treatment by silver nitrate solution during 5 min followed by reduction of adsorbed Ag^+ to metal nanoparticles by sodium tetraborate.

References

1. *Ishii, D.* Selective metal deposition in hydrophobic porous cavities of self-organized honeycomb-patterned polymer films by all-wet electroless plating / D. Ishii, H. Yabu, M. Shimomura // *Colloids and surfaces A.* – 2008. – Vol. 313/314. – P. 590–594.
2. *Yabu, H.* Electroless plating of honeycomb and pincushion polymer films prepared by self-organization / H. Yabu, Yu. Hirai, M. Shimomura // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, N. 26. – P. 9760–9764.
3. Influence of the Conditions of Formation of Nitrocellulose Honeycomb-Structure Films on Their Morphology / V. I. Shadrina [et al.] // *Russian J. of applied chemistry.* – 2010. – Vol. 83, N 7. – P. 1318–1324.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Г. Б. Мельникова

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

Аннотация. В статье представлен обзор методов, основанных на определении структурно-морфологических параметров полимерных ультра- и микрофильтрационных мембран. Особое внимание уделено атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а именно определению размера пор и пористости на внутренней и внешней поверхности мембран и сравнению с результатами, полученными на основании определения параметров проницаемости. Кратко представлена сравнительная характеристика морфологии мембран и размера пор на их поверхности, полученных автором статьи методами АСМ и СЭМ.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, полимерные ультра- и микрофильтрационные мембраны.

Введение. Основные преимущества полимерных мембран – высокая технологичность и большие возможности по управлению свойствами и структурой мембран путем небольших химических и технологических изменений в ходе процесса изготовления.

При создании высокоэффективных мембран остается актуальной задача исследования структуры и функциональных свойств мембран для решения физико-химических и материаловедческих проблем. Структура поверхности мембраны является одним из определяющих факторов в мембранных процессах и технологиях. Мембрана должна быть разработана на основе материала со структурой, обладающей необходимыми функциональными свойствами с достаточной механической прочностью, химической и термической устойчивостью. Структура и физические свойства мембран зависят как от химической природы полимера, размеров и гибкости макромолекул, их взаимного расположения, надмолекулярной структуры, так и от способа получения мембраны.

Также необходимо учитывать особенности транспортных явлений в синтетических мембранах разного типа: ионообменных, газоразделительных, обратноосмотических, нано-, ультра- и микрофильтрационных. Комплекс методов исследования должен включать методики, позволяющие определить, насколько данная мембрана подходит для осуществления тех или иных процессов разделения. В настоящей работе остановимся на методах исследования структуры поверхности пористых ультра- и микрофильтрационных полимерных синтетических (УФ и МФ) мембран.

Сравнительный анализ методов. Для определения характеристик пористых мембран используют две группы методов:

– методы, основанные на определении структурно-морфологических параметров (размера пор, распределения их по размерам, толщины верхнего слоя и поверхностной пористости);

– методы, основанные на определении параметров проницаемости (параметры разделения реальных смесей с использованием растворенных веществ, в большей или меньшей степени задерживаемых мембраной, – оценка «отсечения» мембраны) [1].

Микрофильтрация используется для разделения частиц размером от 0,5 до 10 мкм при давлении до 5 атм. В случае ультрафильтрации – от 0,01 до 1,5 мкм при избыточном давлении от 5 до 10 атм. Разделение растворов и коллоидных систем этими способами фильтрации основано на различии в молекулярной массе или размерах частиц компонентов разделяемой системы [2]. Частицы, задерживаемые в процессах УФ и МФ, соизмеримы с размерами элементов надмолекулярной структуры полимера. Распределение размера пор задается некоторой функцией распределения, которая представлена в книге М. Мулдера [1]. Разделяющая способность определяется порами большего диаметра. Поэтому для полимерных МФ- и УФ-мембран главной характеристикой является размер пор или распределение пор по размерам. Другим важным параметром мембран выступает их поверхностная пористость, поскольку именно этот параметр в комбинации с толщиной верхнего слоя или длиной поры определяет поток через мембрану. Различные МФ-мембраны имеют широкий диапазон поверхностной пористости: от 5 до 70 %. В противоположность этому УФ-мембраны обычно имеют очень низкую поверхностную пористость, не превышающую 0,1–1 % [3].

Однако не всегда используемые в простейших моделях конфигурации пор (цилиндрические поры или плотно упакованные) соответствуют реальным порам мембраны (рис. 1).

Использование нескольких методов позволяет получить информацию о морфологии мембраны, которая помогает определить возможные области ее применения.

Несмотря на то что УФ-мембраны относят к пористым, они имеют асимметричную поверхность и состоят из тонкого верхнего слоя и пористой

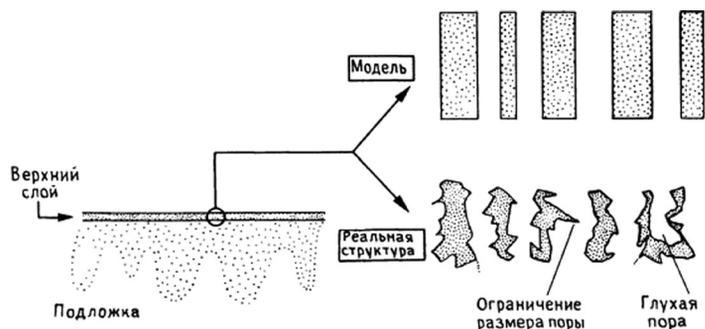


Рис. 1. Сравнение идеальной и реальной структуры верхнего слоя ультрафильтрационной мембраны [1]

подложки. Поэтому для исследования МФ- и УФ-мембран используют различные методы исследования: для УФ – адсорбция-десорбция газов, термометрия, пермпопорометрия, измерение «задержания» частиц различного размера; для МФ – метод точки кипения, ртутной порометрии, термометрии, пермпорометрии и газовой адсорбции. Общими являются два метода для описания структуры поверхности мембран и распределения пор по размерам: СЭМ и АСМ.

Применение СЭМ позволяет оценить структуру мембраны: верхней и нижней поверхностей и поперечного сечения, пористость и распределение пор по размерам. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа заключается в следующем: узкий пучок электронов с кинетической энергией порядка 1–25 кэВ попадает на образец мембраны. Электроны падающего пучка называют первичными или высокоэнергетическими электронами, а электроны отраженного пучка – вторичными. Вторичные электроны – не отраженные, а высвобожденные атомами, находящимися на поверхности – формируют изображение, которое регистрируется на экране или микрофотографии [4].

АСМ позволяет изучать поверхность материалов на нанометровом уровне. Преимущество метода АСМ перед СЭМ: АСМ не требует предварительной специальной подготовки образцов и может давать изображения как на воздухе, так и в жидкости, а также позволяет получить трехмерное изображение [5]. АСМ может быть использована для количественного определения трех параметров, которые могут влиять на разделение мембран: размера пор, электрических свойств поверхности мембран и адгезии мембран (загрязнения). В настоящее время АСМ – основной инструмент для характеристики синтетических мембран [3]. Однако он позволяет получать значения распределения пор по размерам только на исследуемой поверхности мембраны [6].

Для измерения размера пор методом АСМ важен радиус кривизны зонда и геометрия его острия. В работе [7] приведены сравнительные данные определения размера пор полволоконной мембраны APS-150 тремя методами: СЭМ, АСМ и методом Хагена – Пуазеля. Значения, полученные последним методом, являются минимальными, так как измерение проводится в точках траектории прохождения воды через поры, а также тем, что методом АСМ можно определить размер пор только на внешней поверхности мембраны. Как правило, методом АСМ получают значения пор в несколько раз выше. Так, Khube и др. [3] показали, что размер пор, определенный методом АСМ, в 2 раза больше рассчитанного согласно транспортным характеристикам. По данным Singh [8], для УФ- и нанофильтрационных мембран получено расхождение со значениями, определенными по транспортным характеристикам, в 3,5 раза, что можно обосновать ошибкой, которая возникает при описании зондом границ поры мембраны. В работе [9] определяли значения диаметра пор полисульфоновых мембран методами АСМ и СЭМ. Показано, что средний диаметр пор, полученный методом СЭМ, составляет 112 нм, в случае АСМ – 146 нм. Различие данных объясняется тремя факторами: АСМ-измерения проводят по профилю, расположенному вертикально, который отражает поры и их окру-

жение. В отличие от этого, СЭМ дает значения диаметра пор и минимальных впадин в их окружении. Также данное несоответствие может быть вызвано напылением металла на внутреннюю поверхность мембраны при проведении исследований СЭМ, а также структурными изменениями в случае облучения электронами.

В дополнение рассмотрим работу [10]. В качестве объектов исследования были выбраны: перфторированные сульфокатионные мембраны МФ-4СК с обменной емкостью $0,97$ ммоль/см³; пленки на основе ароматических полиамидов с обменной емкостью от $0,5$ – $2,5$ ммоль/см³; пленки на основе сополимера диаминодифенилоксида и диаминофениламидсульфонокислоты (ДАДФО : ДАДФАСК) в мольном соотношении $30\% : 70\%$; мембраны на основе хитозана с $M_w = 80\,000$ – $100\,000$; пленки на основе сополимера полиамидосульфокислоты и полиэтиленамина (ПАСК : ПЭА) в соотношении $1:1$. Все пленки по способу получения относят к гомогенным непористым материалам. Однако, согласно результатам АСМ, установлено, что для них характерны неоднородности поверхности со значительным количеством глобул полимера. Считается, что углубления между глобулами представляют собой «поры», составляющие гелевую часть ионообменного материала, содержащую проводящие каналы. Наличие подобных пор облегчает преодоление поверхностного барьера при переносе целевого компонента через мембрану. В структуре мембраны на основе природного хитозана содержатся преимущественно «мезопоры», порядка 65% от всей поверхности, что объясняется увеличением доли аморфных областей матрицы в процессе сшивания. Наличие «мезопор», содержащих функциональные группы, не только облегчает преодоление поверхностного барьера, но и обуславливает высокие значения коэффициентов самодиффузии воды ($8 \cdot 10^{-10}$ м²/с) в данных мембранах. Аналогичный результат был получен и в работе [11]. Мембраны из триацетата целлюлозы марок FB-150E, FB-150F, FB-150UH обычно относят к гомогенным полволоконным диализным мембранам. Определение размера пор на поверхности мембраны и внутренней пористости проводили весовым анализом и методом АСМ. Показано, что диаметр пор на внутренней поверхности значительно больше размера пор на внешней поверхности в случае применения диффузионной модели. Методом АСМ получены значения размера пор на внутренней поверхности значительно меньше, чем рассчитанные с применением трехслойной модели для пористой диффузии. На этом основании можно сделать заключение о наличии внутреннего промежуточного слоя, характерного для таких мембран.

Таким образом, метод АСМ позволяет более детально описать структуру внешней поверхности мембраны и определить количественно ее характеристики без предварительной подготовки образцов.

Автором статьи был проведен сравнительный анализ изображений структуры поверхности плоских полисульфоновых МФ-мембран, полученных методами СЭМ и АСМ. Структуру плоских мембран методом АСМ исследовали в динамическом режиме сканирования на приборе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых зондов

| | |
|----------------|-----|
| Размер пор, нм | |
| АСМ | СЭМ |
| 200 | 300 |

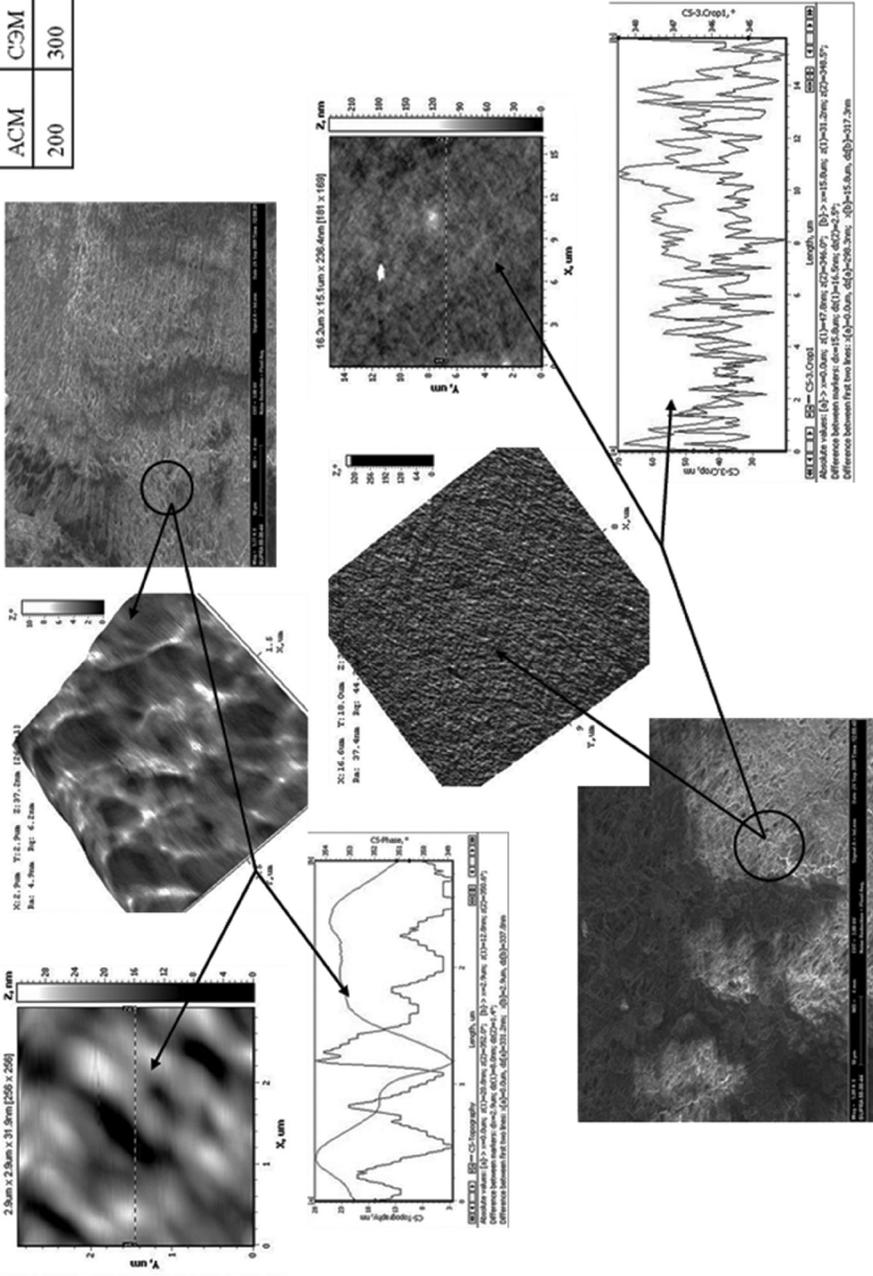


Рис. 2. Изображения топографии поверхности полисульфоновых мембран, полученные методами АСМ и СЭМ

NSC 11 («Micromash Co.») жесткостью 3 Н/м. Размер пор определяли по профилю поверхности в программе обработки АСМ-изображений. Структура поверхности мембраны методом СЭМ получена на приборе «Supra™ 55» (Карл Цейс, Германия).

На рис. 2 приведены наиболее ярко выраженные различия в структуре плоских полисульфоновых мембран. Размер пор на внешней поверхности мембраны, определенный методом АСМ, может быть как меньше, так и больше значений, полученных по изображениям СЭМ. Метод СЭМ позволяет проанализировать морфологию мембраны в целом. Используя АСМ, можно получить более подробный анализ морфологии поверхности: детально очертить границы пор и проанализировать их взаимное расположение.

Заключение. В статье проведен сравнительный анализ методов АСМ и СЭМ применительно к исследованию структуры и характеристик УМ- и МФ-мембран. Также показана разница значений размера пор мембран, полученных этими методами и рассчитанных согласно транспортным характеристикам. Указанные данные о морфологии и структуре мембран позволяют корректировать условия проведения технологического процесса получения мембран с заданными эксплуатационными свойствами.

Список использованных источников

1. *Мулдер, М.* Введение в мембранную технологию: пер. с англ. / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
2. Transport properties of silmethylene homo-polymers and random copolymers: experimental measurements and molecular simulation / A. Alentiev [et al.] // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, N 20. – P. 6933–6944.
3. *Kailash, C.* Synthetic Polymeric Membranes. Characterization by atomic force microscopy / C. Kailash, C. Y. Khulbe, Takeshi Matsuura. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. – 208 p.
4. *Шиммель, Г.* Методика электронной микроскопии: пер. с нем. / Г. Шиммель. – М.: Мир, 1972. – 300 с.
5. The surface structure and morphology of polyacrylonitrile membranes by atomic force microscopy / A. K. Fritzsche [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 81. – P. 109–120.
6. Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и изиновой формах методом атомно-силовой микроскопии / Е. В. Крисилова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 1. – С. 103–107.
7. *Bowen, W. R.* Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes – Use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy / W. R. Bowen, A. W. Mohammad, N. Hilal // *J. Membr. Sci.* – 1997. – Vol. 126, N 1. – P. 91–105.
8. Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy / S. Singh, [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1998. – Vol. 142, N 1. – P. 111–127.
9. *Kim, J. Y.* Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy / J. Y. Kim, H. K. Lee, S. Ch. Kim // *J. Membr. Sci.* – 1999. – Vol. 163. – P. 159–166.
10. *Дьяконова, О. В.* Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии / О. В. Дьяконова, С. А. Соколова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 5. – С. 863–868.
11. Internal and surface structure characterization of cellulose triacetate hollow-fiber dialysis membranes / K. Yamazaki [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2011. – Vol. 368. – P. 34–40.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МУЛЬТИСЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНИМИН/КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

И. В. Парибок, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Полиэлектrolитные пленки полиэтиленимин/карбоксиметилцеллюлоза протестированы в качестве сенсорных слоев для обнаружения паров аммиака и уксусной кислоты методом кварцевого микровзвешивания. Показано, что существенное изменение морфологии покрытий при контакте с парами аналитов не влечет за собой снижения аналитического отклика при повторных измерениях.

Ключевые слова: полиэлектролиты, сенсорные слои.

Введение. Для создания устройств, работающих на принципах кварцевого микровзвешивания, на рабочую поверхность резонатора всегда наносят сенсорный слой определенного химического состава [1–3]. При его взаимодействии с парами или раствором аналита происходит снижение резонансной частоты колебаний кварцевого кристалла, которое регистрируется как аналитический отклик. Целью данной работы являлась оценка методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии и шероховатости поверхности сенсорных слоев на основе полиэтиленимина и карбоксиметилцеллюлозы до и после обработки их парами аммиака и уксусной кислоты, а также установление влияния этих характеристик на величину аналитического отклика.

Экспериментальная часть. Полиэлектролиты (ПЭ) – полиэтиленимин (ПЭИ, $M_w = 60\ 000$, Aldrich) и карбоксиметилцеллюлозы натриевую соль (КМЦ, $M_w = 250\ 000$, Aldrich) – использовали без дополнительной очистки. Концентрация растворов ПЭ в дистиллированной воде либо в 0,5 М растворе NaCl составляла 1 мг/мл.

Кремниевые подложки и кварцевые резонаторы предварительно очищали нагреванием в смеси $H_2O: H_2O_2: NH_4OH$ (в отношении 5:1:1 по объему) в течение 10–15 мин при температуре $\sim 70\ ^\circ C$ с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой и сушкой в токе азота.

Полиэлектrolитные пленки из 5, 10 и 20 бислоев формировали на гидрофильных кремниевых подложках и кварцевых резонаторах, выдерживая их в течение 15–20 мин поочередно в растворах ПЭИ и КМЦ с последующей промывкой дистиллированной водой.

Массу ПЭ пленок определяли методом кварцевого микровзвешивания. Изменение частоты колебаний (F) кварцевого резонатора связано с массой нанесенного на его поверхность покрытия уравнением Сауэрбрея [4]:

$$\Delta F = -C_f \Delta m, \quad (1)$$

где ΔF – изменение частоты в Гц; Δm – изменение массы в мкг/см²; C_f – фактор чувствительности пьезоэлектрического резонатора (56,6 Гц·мкг⁻¹·см² при комнатной температуре для кварцевого кристалла с собственной резонансной частотой 5 МГц). Увеличение резонансного сопротивления R при росте ΔF свидетельствует о вязкостной нагрузке на резонатор и формировании жестких неэластичных покрытий.

Для определения чувствительности сенсорных слоев к парам аммиака и уксусной кислоты также использовали метод кварцевого микровзвешивания. Аналитический отклик ΔF_A , Гц (изменение резонансной частоты) фиксировали после введения паров аналита в газовую ячейку и выхода резонансной частоты на плато. Проводили не менее трех повторов для каждой аликвоты на каждом сенсорном слое.

Концентрацию паров аналита в газовой ячейке (C_A) в мг/м³ рассчитывали по формуле:

$$C_A = \frac{M_A \cdot P_A \cdot V_A}{R \cdot T \cdot V_{\text{я}}} \cdot 10^3, \quad (2)$$

где M_A – молярная масса аналита, г/моль; P_A – равновесное парциальное давление над раствором аналита заданной концентрации при температуре T , К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; V_A – объем аликвоты паров аналита, мл; $V_{\text{я}}$ – объем газовой ячейки, мл.

Особенности морфологии поверхности сформированных мультислоев до и после воздействия паров аммиака и уксусной кислоты изучали с помощью атомно-силового микроскопа MultiMode Nanoscope IIIa (Veeco, США). АСМ-изображения покрытий получали в контактном режиме, используя кантилеверы «Nanoprobe» из Si₃N₄ с константой упругости 0,12 Н/м. Сила воздействия иглы на образец составляла 1–2 нН, частота строчной развертки – 5 Гц. Для улучшения качества АСМ-изображений проводили их обработку с применением специализированного программного обеспечения Nanoscope 5.31rl. Шероховатость поверхности оценивали по среднеквадратичному значению в области сканирования 100×100 мкм.

Результаты и их обсуждение. Известно, что добавка низкомолекулярных электролитов при адсорбции ПЭ из растворов позволяет варьировать толщину мультислоев [5]. Поэтому прежде всего были определены условия получения ПЭ пленок с максимально возможной толщиной за счет изменения ионной силы растворов (введение NaCl).

При использовании водного раствора ПЭИ наблюдался экспоненциальный рост массы (а значит, и толщины) пленки при адсорбции каждого последующего полиэлектролитного бислоя. Массы мультислоев (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₅, (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{NaCl})₅, (ПЭИ_{NaCl}/КМЦ_{aq})₅ и (ПЭИ_{NaCl}/КМЦ_{NaCl})₅ составили 17,7; 6,6; 1,9 и 1,2 мкг/см² соответственно. Следует отметить, что изменение R при выделении ПЭ пленок во всех случаях не превышало 15 Ом, что свидетельствует об отсутствии вязкостной нагрузки на резонатор и, следовательно, о высокой

эластичности формируемых покрытий. Таким образом, для тестирования в качестве сенсорных слоев были выбраны покрытия с наибольшей толщиной, т. е. полученные с использованием водных растворов обоих ПЭ.

На чувствительность к парам аммиака были протестированы покрытия, состоящие из 5, 10 и 20 бислоев ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq} (верхний слой – КМЦ, содержит карбоксильные группы), а к парам уксусной кислоты – из 4,5; 9,5 и 19,5 бислоев того же состава (верхний слой – ПЭИ, содержит аминокруппы).

С увеличением количества полиэлектролитных бислоев происходит усиление аналитического отклика ΔF_A . При этом покрытия на основе ПЭИ и КМЦ проявляют большую чувствительность (больше ΔF_A при меньшей C_A) к парам CH_3COOH , чем NH_3 (подробнее об этом в табл. 1, 2).

Таблица 1. Аналитический отклик на введение паров аммиака

| $C_A (\text{NH}_3), \text{г/м}^3$ | $\Delta F_A, \text{Гц}$ | | |
|-----------------------------------|--|---|---|
| | (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) ₅ | (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) ₁₀ | (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) ₂₀ |
| 5,0 | 3,0 ± 1,0 | 10,0 ± 1,0 | 17,0 ± 2,0 |
| 12,5 | 8,0 ± 1,0 | 28,0 ± 2,0 | 78,0 ± 4,0 |
| 25,0 | 14,0 ± 2,0 | 57,0 ± 3,0 | 165,0 ± 7,0 |

Таблица 2. Аналитический отклик на введение паров уксусной кислоты

| $C_A (\text{CH}_3\text{COOH}), \text{г/м}^3$ | $\Delta F_A, \text{Гц}$ | | |
|--|--|--|---|
| | (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) _{4,5} | (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) _{9,5} | (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) _{19,5} |
| 0,04 | 11,0 ± 1,0 | 38,0 ± 3,0 | 82,0 ± 4,0 |
| 0,10 | 19,0 ± 2,0 | 105,0 ± 5,0 | 172,0 ± 7,0 |
| 0,60 | 31,0 ± 2,0 | 370,0 ± 20,0 | 720,0 ± 40,0 |

Методом АСМ установлено, что морфология поверхности сенсорных слоев после взаимодействия с парами аналитов (NH_3 и CH_3COOH) значительно изменяется.

После 60-минутной обработки насыщенными парами аммиака во всех случаях (независимо от толщины покрытия, т. е. количества ПЭ бислоев) происходило своеобразное «сглаживание» рельефа поверхности (рис. 1): среднеквадратичное значение шероховатости (Rms) уменьшилось в 5,6 раза для пленки (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₅, в 2,4 раза для пленки (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₁₀ и в 5,5 раза для пленки (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₂₀ относительно исходных покрытий (табл. 3). Процессы реорганизации в мультислойных пленках ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq} под действием паров аммиака связаны, вероятнее всего, с явлением набухания полимеров.

Под воздействием насыщенных паров уксусной кислоты в пленке (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})_{4,5} обнаружено образование сетчатой структуры (рис. 2, а, б), свидетельствующее о протекании процессов реорганизации. Отмечен также экстремальный (~16 раз) рост значения Rms (см. табл. 3). Эти изменения могут быть обусловлены увеличением количества ионизированных аминокруппы и, как следствие, линейной плотности заряда в макромолекулах ПЭИ, что, в свою

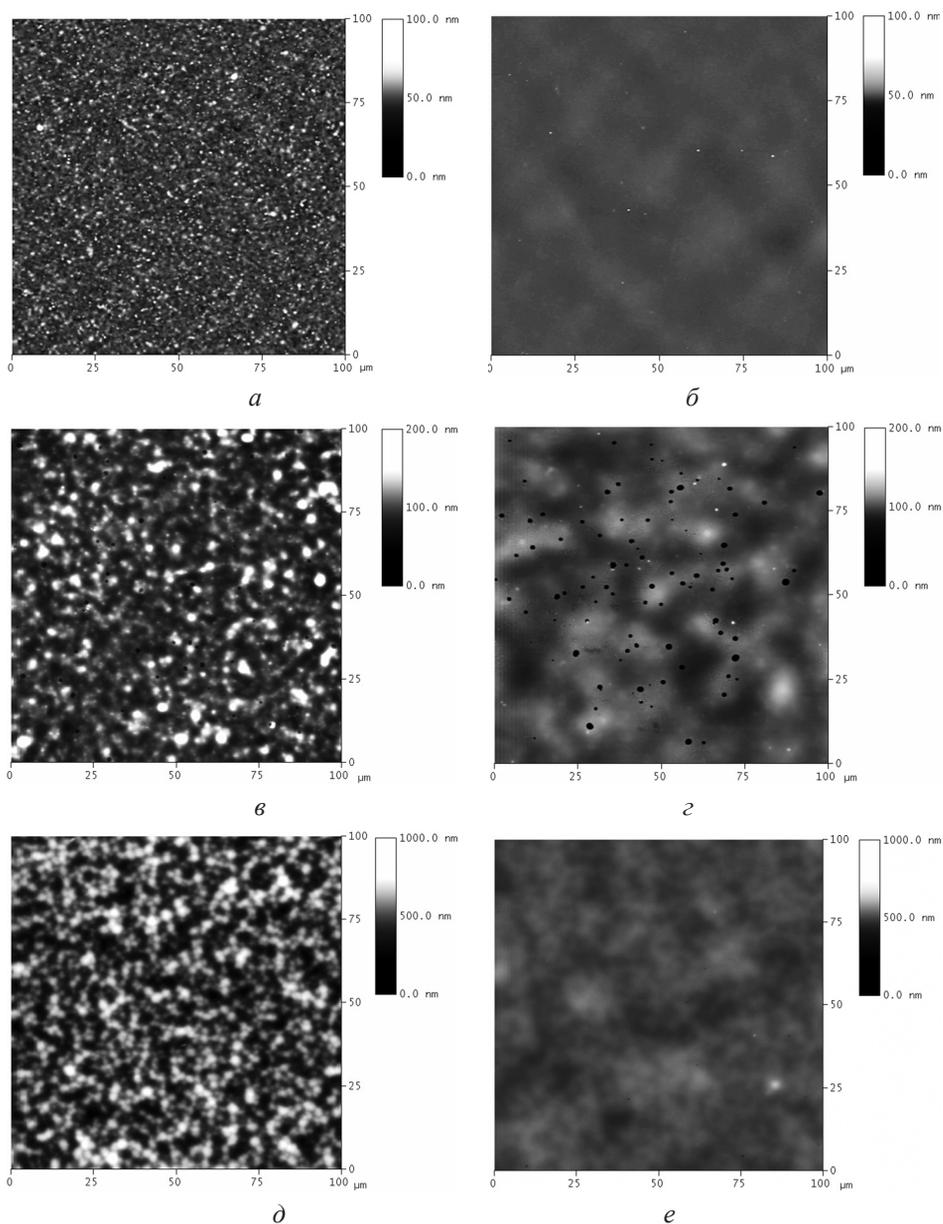


Рис. 1. АСМ-изображения сенсорных слоев: *a, б* – (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₅; *в, г* – (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₁₀; *д, е* – (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})₂₀ (*a, в, д* – исходные; *б, г, е* – после обработки парами аммиака)

очередь, вызывает усиление электростатического взаимодействия молекул и, в итоге, изменение рельефа поверхности. Для более толстых пленок наблюдалась либо начальная стадия реорганизации с увеличением Rms в ~ 5 раз – для (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})_{4,5} (рис. 2, *в, г*), либо отсутствие реорганизации и изменений Rms – для (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})_{19,5} (рис. 2, *д, е*). Вероятнее всего, что в таких системах процессы реорганизации протекают медленнее.

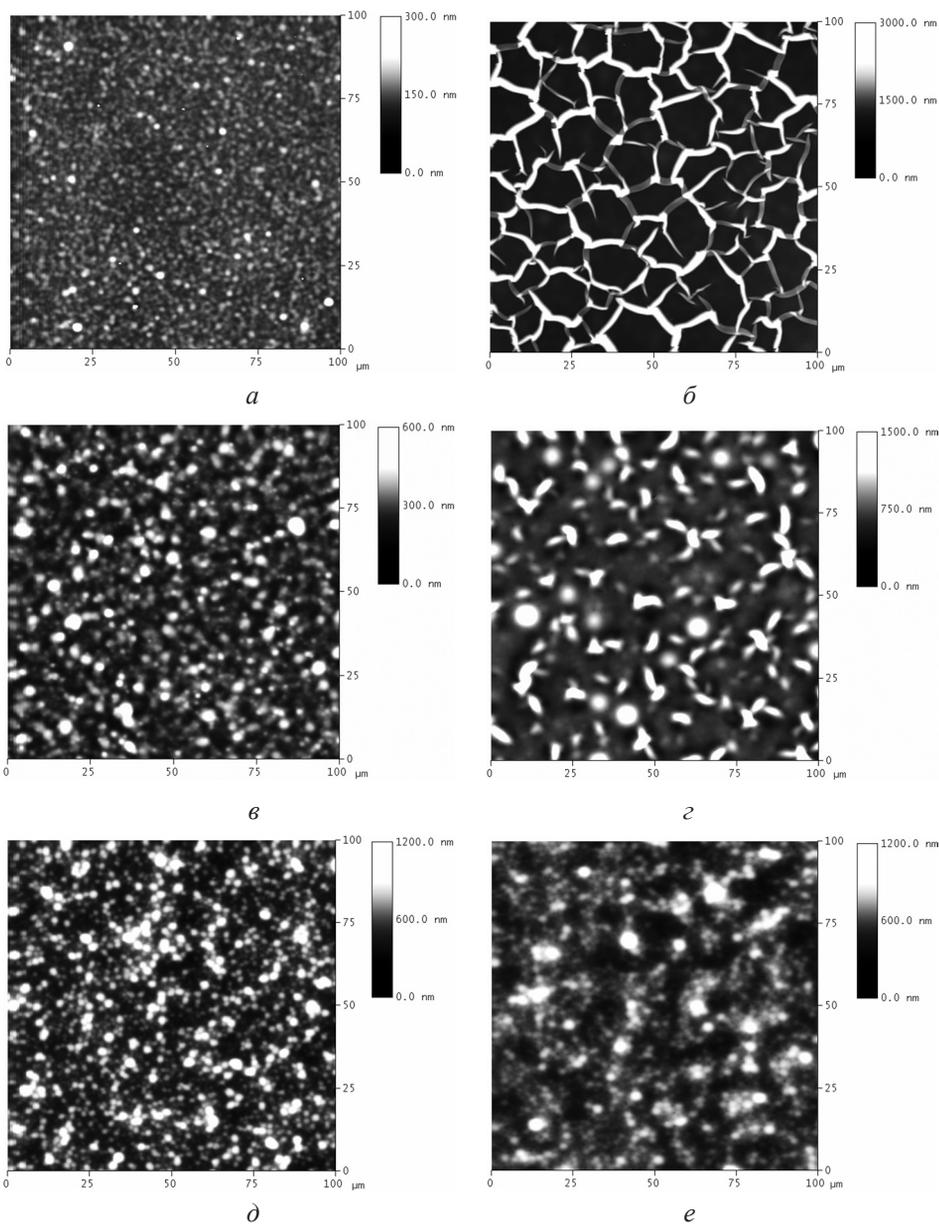


Рис. 2. АСМ-изображения сенсорных слоев: a, \bar{b} – $(\text{ПЭИ}_{aq}/\text{КМЦ}_{aq})_{4,5}$; \bar{c}, \bar{z} – $(\text{ПЭИ}_{aq}/\text{КМЦ}_{aq})_{9,5}$; \bar{d}, \bar{e} – $(\text{ПЭИ}_{aq}/\text{КМЦ}_{aq})_{19,5}$ (a, \bar{c}, \bar{d} – исходные; $\bar{b}, \bar{z}, \bar{e}$ – после обработки парами аммиака)

Особо следует отметить, что в результате измерений аналитического отклика на введение паров обоих аналитов для реорганизованных мультислоев $(\text{ПЭИ}_{aq}/\text{КМЦ}_{aq})_n$ были получены те же значения ΔF_λ , как и для исходных покрытий. Это означает, что обнаруженные изменения морфологии поверхности мультислоев $(\text{ПЭИ}_{aq}/\text{КМЦ}_{aq})_n$ не влияют на характер их взаимодействия с парами аммиака и уксусной кислоты.

Таблица 3. Шероховатость поверхности сенсорных слоев до и после обработки парами аммиака и уксусной кислоты

| Состав мультислоя | Аналит | Rms, нм | |
|---|----------------------|--------------|-----------------|
| | | до обработки | после обработки |
| (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) ₅ | NH ₃ | 3,9 ± 0,5 | 0,7 ± 0,2 |
| (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) ₁₀ | | 16,9 ± 1,0 | 7,1 ± 0,5 |
| (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) ₂₀ | | 98,5 ± 3,0 | 17,5 ± 1,0 |
| (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) _{4,5} | CH ₃ COOH | 26,4 ± 1,5 | 423,7 ± 15,0 |
| (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) _{9,5} | | 46,9 ± 3,0 | 230,6 ± 10,0 |
| (ПЭИ _{aq} /КМЦ _{aq}) _{19,5} | | 112,7 ± 6,0 | 111,3 ± 6,0 |

Заключение. С помощью АСМ и метода кварцевого микровзвешивания установлено, что:

1) при взаимодействии сенсорных слоев на основе полиэтиленimina и карбоксиметилцеллюлозы с парами аммиака и уксусной кислоты происходит существенное изменение их морфологии и шероховатости поверхности;

2) реорганизация мультислоев (ПЭИ_{aq}/КМЦ_{aq})_n не влияет на их чувствительность к парам аммиака и уксусной кислоты, т. е. не приводит к снижению аналитического отклика (ΔF_{λ}) относительно исходных покрытий.

Список использованных источников

1. Chang, S.-M. The principle and applications of piezoelectric crystal sensors / S.-M. Chang, H. Muramatsu, Ch. Nakamura, J. Miyake // Materials Science and Engineering: C. – 2000. – Vol. 12, iss. 1/2. – P. 111–123.
2. Polymer coated sensor array based on quartz crystal microbalance for chemical agent analysis / Zh. Ying [et al.] // European Polymer J. – 2008. – Vol. 44, iss. 4. – P. 1157–1164.
3. Bai, H. Gas sensors based on conducting polymers / H. Bai, G. Shi // Sensors. – 2007. – Vol. 7, iss. 3. – P. 267–307.
4. QCM200. Quartz crystal microbalance digital controller: Operation and Service Manual. – California, 2004. – 106 p.
5. McAloney, R. A. Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology / R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. C. Goh // Langmuir. – 2001. – Vol. 17, iss. 21. – P. 6655–6663.

ПОВЕРХНОСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОЙ ПЛЕНКЕ

А. Л. Потапов¹, Н. А. Иванова¹, О. А. Дайнеко¹,
В. Е. Агабеков¹, М. Бен-Хусайн²

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Научно-технический центр им. короля Абдулазиза, Эр-Рияд, Саудовская Аравия

Аннотация. В работе средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) определены размеры наночастиц (НЧ) серебра и установлен характер их распределения на поверхности допированной ими поливинилспиртовой (ПВС) пленки. В отличие от традиционных способов введения готовых НЧ в полимерную композицию, в нашем методе НЧ образуются при высыхании формовочной композиции за счет медленной реакции восстановления ионов Ag «мягкими» органическими восстановителями – четвертичными аммониевыми соединениями.

При анализе данных АСМ установлено, что на поверхность ПВС-пленки частично выступают сферические НЧ серебра двух характерных размеров: 200 и 50 нм.

Ключевые слова: пленка, поливиниловый спирт, наночастицы серебра.

Введение. В настоящее время актуально создание композитных материалов (в том числе с НЧ благородных металлов), обладающих специфическими свойствами [1–7].

В лаборатории оптических анизотропных пленок Института химии новых материалов НАН Беларуси ведутся работы по созданию нового материала на основе поливинилового спирта (ПВС), допированного наночастицами серебра, и по разработке технологии его изготовления.

В настоящей работе приводятся результаты исследования композитного материала на основе ПВС с НЧ серебра методом АСМ.

Традиционные методики получения полимерных композитов с металлическими НЧ, описанные в литературе [8–11], предусматривают синтез и стабилизацию индивидуальных НЧ, которые затем вводятся в полимерную матрицу. В отличие от них, разрабатываемый нами метод состоит в допировании полимерной пленки НЧ, образующимися при высыхании формовочной композиции за счет медленной реакции восстановления ионов серебра «мягкими» органическими восстановителями.

Одной из задач, возникших в процессе выполнения работы, стало определение размера НЧ, их взаимного расположения и плотности заполнения наночастицами ПВС-пленки.

Материалы и методы исследования. Для изготовления пленок из ПВС использовали 10 мас.% растворы ПВС марки Mowiol 28–99 производства фирмы Hoechst Akiengesllschaft (Германия), характеристики которого представлены в таблице.

Характеристики ПВС

| Марка ПВС | Молекулярная масса, M_r | Степень полимеризации | Содержание ацетатных групп, % | Растворимость в воде, % | Прозрачность, % |
|--------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Mowiol 28–99 | 145 000 | 3300 | 0,6 | 99,9 | 94,6 |

Приготовленная ПВС-композиция содержит дозированное количество добавок «мягких» восстановителей, стабилизатора и пластификаторов, а также AgNO_3 , водный раствор которого после введения в охлажденную композицию диспергировали в ультразвуковой ванне.

Поливочные растворы наносили на обезжиренные зеркальные стекла с помощью фильеры мажущего типа. Жидкие пленки высушивали в сушильной камере при температуре $35,0 \pm 2,0$ °С в течение суток, до остаточной влажности 7,0–10,0 % [12]. При высыхании пленки за счет реакции восстановления ионов Ag «мягкими» органическими восстановителями образуются НЧ серебра.

На основании проведенных исследований был установлен оптимальный состав водной ПВС-композиции, содержащий следующие основные компоненты:

- ПВС – 10 мас.%;
- ЧАС (четвертичная аммониевая соль) – 0,05 мас.%;
- нитрат серебра – 0,5 мас.%

Время обработки в ультразвуковой ванне – 1 ч при температуре 50 °С.

Установлено, что в высушенной ПВС-пленке содержится до 90 мас.% ПВС и других нелетучих веществ, 5–7 % воды (остаточная влажность), ~3–5 мас.% нано- и субмикронных частиц Ag .

Результаты и их обсуждение. Ниже представлены снимки образца композитного материала, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа NanoScope IVD MultiMode (Veeco, США), а также статистические данные, представляющие информацию о размерах и форме выступающих частиц (рис. 1, 2).

На микроснимках четко видны нано- и субмикронные частицы Ag , хаотично расположенные на поверхности ПВС-пленки. Наблюдаются только фрагменты частиц Ag , выступающие над поверхностью покрытия, размеры которых колеблются в пределах 22–326 нм.

Поскольку метод АСМ позволяет оценить, насколько НЧ выступают над поверхностью, то для такой оценки следует ориентироваться не на срез пленки по высоте (график «Section Analysis», см. рис. 2), а на значение «angle».

Так, согласно данным рис. 2 (треугольный маркер), один из максимальных зафиксированных углов возвышения частицы Ag над поверхностью составляет $28,4^\circ$, что свидетельствует о том, что в подавляющем большинстве случаев над поверхностью находится меньшая часть частицы Ag .

Заключение. Показано, что в образце присутствуют крупные субмикронные частицы Ag размером ~200 нм, которые хорошо видны на АСМ-микроснимках в виде круглых крупных образований.

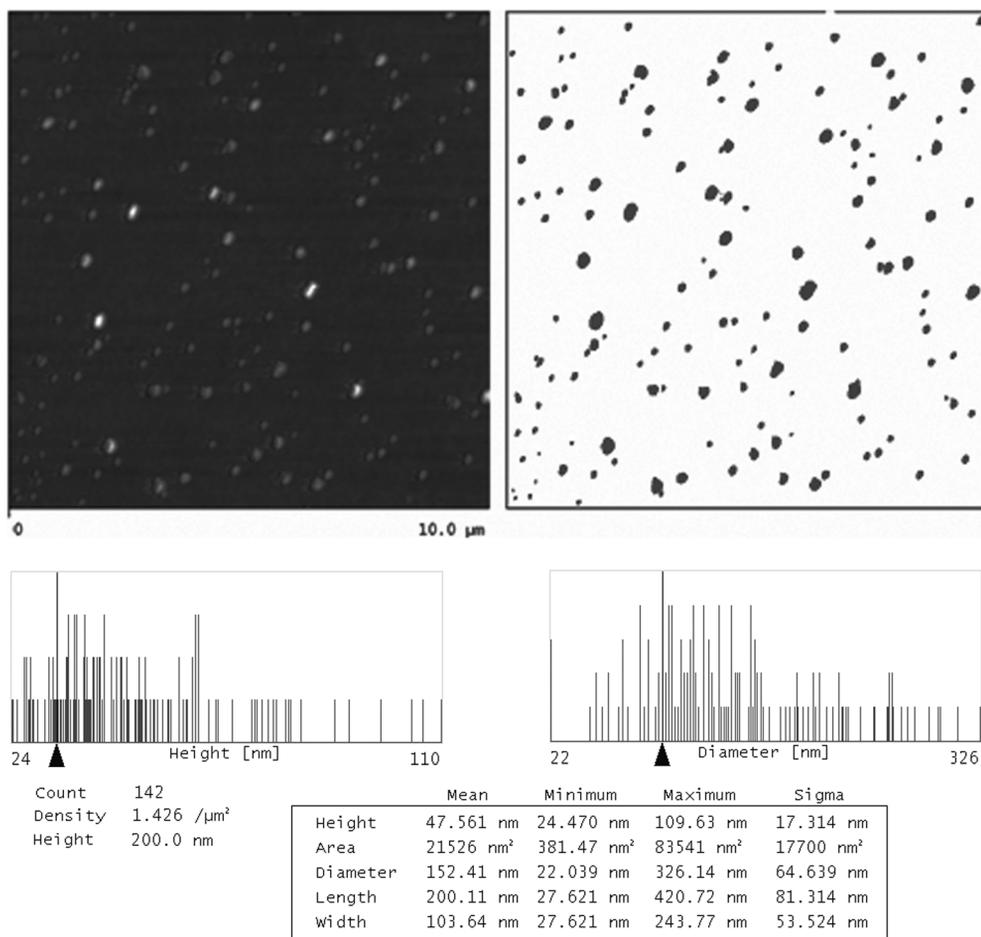


Рис. 1. АСМ-изображение ПВХ-пленки с неупорядоченной структурой нано- и субмикронных частиц Ag; разброс диаметров срезов частиц составляет 22–326 нм (NanoScope IVD MultiMode, Veeco).

Count – количество частиц; Density – количество частиц в $\mu\text{м}^2$; Height 200 нм – высота кантилевера АСМ над поверхностью; Height (mean, minimum, maximum, Sigma) – высота частиц над поверхностью (средняя, минимальная, максимальная и среднееквадратичное отклонение); Area (mean, minimum, maximum, Sigma) – площадь среза выступающих частиц (срез на уровне поверхности подложки); Diameter (mean, minimum, maximum, Sigma) – диаметр среза выступающих частиц; Length (mean, minimum, maximum, Sigma) – длина среза выступающих частиц; Width (mean, minimum, maximum, Sigma) – ширина среза выступающих частиц

Установлено, что вокруг крупных субмикронных частиц Ag расположены наночастицы размером ~ 50 нм (см. рис. 2, микроснимок со стороны квадрата 5 мкм).

Присутствие в ПВХ-пленке наночастиц Ag размером ~ 50 нм подтверждается методом спектрофотометрии по пику поглощения с максимумом при 430 нм.

Работа проводится в рамках контракта КАССТ-SIPH-ICHNM/01 с Научно-техническим центром им. короля Абдулазиза (Саудовская Аравия).

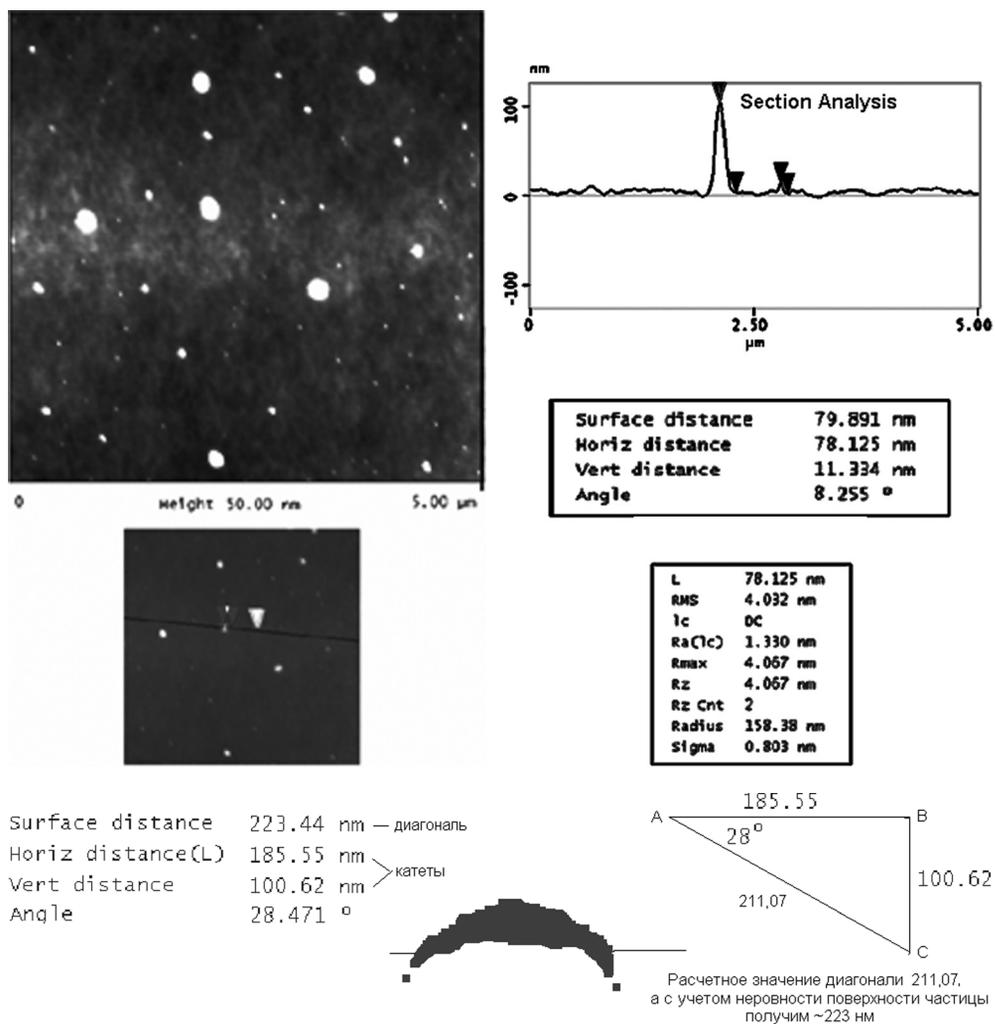


Рис. 2. АСМ-изображение ПВХ-пленки с внедренными нано- и субмикронными частицами Ag и набор статистических данных (частицы Ag выступают из ПВХ-пленки).

Surface distance – диагональ треугольника AC, по которой движется кантилевер, анализируя размеры частицы Ag; Horiz. distance (L) – катет треугольника AB, соответствующий радиусу среза выступающей частицы; Vert. distance – высота частицы Ag, торчащей из ПВХ-пленки (катет BC); Angle – угол, показывающий, насколько сильно частица Ag выступает из ПВХ-пленки

Список использованных источников

1. Особенности формирования в плазме нанокomпозиционных биосовместимых антибактериальных покрытий / М. А. Ярмоленко [и др.] // Intermatic-2010: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 23–27 нояб. 2010 г. – М., 2010. – С. 244–249.
2. Sciammarella, C. A. Experimental Mechanics of Solids / C. A. Sciammarella. – [S. l.]: John Wiley & Sons, 2012. – 808 p.
3. Korte, K. Rapid Synthesis of Silver Nanowires / K. Korte // NNIN REU Research Accomplishments, 2007. – P. 27–28.

4. Liang, R. Biomedical Optical Imaging Technologies: Design and Applications / R. Liang. – [S. 1.]: Springer, 2012. – 400 p.
9. *Quinten, M.* Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond / M. Quinten. – [S. 1.]: John Wiley & Sons, 2011. – 486 p.
5. Silver Nanoparticle Overlayered Polymeric Waveguide Polarizers / O. Min-Cheol [et al.] // Japanese J. of Appl. Phys. – 2009. – Vol. 48, iss. 7. – P. 072203.
6. *Moiseev, S. G.* Nanosized plasmonic polarizer / S. G. Moiseev // Proc. SPIE. – 2011. – Vol. 7993. – P. 79931Q.
7. *Moiseev, S. G.* Plasmonic nanocomposites for functional optical layers and surfaces / S. G. Moiseev // Days on diffraction: Intern. Conf., St. Petersburg, May 2013. – St. Petersburg, 2013. – P. 132–133.
8. Dielectric film with nanoparticles: pat. 20130207231(A1) USA, МПК7 H01L 49/02 / L. Huang, S. O'Brien, S. Liu; The city university of New York. – № US 13/744,726; заявл. 18.01.13; опубл. 15.08.13.
9. *Крутяков, Ю. А.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Аленин, Г. В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–269.
10. Способ получения наночастиц серебра: пат. 2385293 Рос. Федерация, МПК7 C01G 5/00, B82B 3/00 / Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко, С. В. Пешков; заявитель Воронеж. гос. ун-т; заявл. 31.03.08; опубл. 27.03.10.
11. Durable antireflective film with surface modified inorganic nanoparticles: pat. 2007286994(A1) USA, МПК7 B32B 27/20, B32B 27/30, B32B 5/16 / С. В. Walker, М. D. Radcliffe, Т. Р. Klun [et al]; 3M innovative properties company, Minnesota. – № US 11/427,055; заявл. 28.06.2006; опубл. 13.12.07.
12. *Agabekov, V.* Optical properties of polyvinyl alcogol films modified with silver nanoparticles / V. Agabekov, N. Ivanova, V. Dlugunovich, I. Vostchula // J. of Nanomaterials. – Vol. 2012 (Synthesis/ Properties and Applications of Polymeric Nanocomposites). – Article ID 206384. – 5 p.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

УДК 53.086:611.018.38

ДЕСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИАЛИНОВОГО ХРЯЩА

М. И. Игнатовский¹, Б. Д. Карев², Д. Б. Карев³

¹Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Гродно, Беларусь

²Городская клиническая больница скорой медицинской помощи, Гродно, Беларусь

³Гродненский государственный медицинский университет, Гродно, Беларусь

Аннотация. Выполнены АСМ-исследования поверхности хрящей тазобедренного сустава. Образцы забирали из хрящевой поверхности головки бедренной кости после ее удаления при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава. Обнаружены и описаны наноэлементы морфологии хряща при разных степенях разрушения.

Ключевые слова: остеоартроз, АСМ, поверхность, хрящ, морфология, дегенеративно-дистрофические изменения.

Введение. Остеоартроз (остеоартрит) – хроническое прогрессирующее заболевание, в основе развития которого лежит нарушение равновесия между анаболическими и катаболическими процессами в тканях сустава. Дегенеративно-дистрофическим изменениям подвергается гиалиновый хрящ с последующим вовлечением субхондральной кости, наблюдается рецидивирующий синовит, склероз суставной капсулы, дегенерация менисков, артикулярная мышечная атрофия. Согласно данным В. В. Бадюкина (2009), заболевание встречается у каждого 3-го пациента в возрасте от 45 до 64 лет и у 60–70 % – старше 65 лет.

Несмотря на большой объем накопленного экспериментально-клинического материала, отсутствует единая схема в лечении и профилактике остеоартроза. Анализ литературных данных свидетельствует о широкой возможности атомно-силовой микроскопии (АСМ) в объективной оценке субмикронных наноструктур хрящевой ткани [1–3]. В связи с этим целесообразно продолжить отработку методик АСМ хрящевой ткани применительно к оценке дегенеративно-дистрофических изменений поверхности гиалинового хряща

при применении методик терапии и хирургии для объективизации результатов медицинских процедур.

Материалы и методы исследования. Для проведения наноструктурных исследований забирали образцы ткани из хрящевой поверхности головки бедренной кости после ее удаления при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава (рис. 1). Производили отбор образца хрящевой ткани на основании первичного визуального осмотра и оценки степени деформации его поверхности. Препарат, предназначенный для измерений, вырезали в виде прямоугольной пластины размером $\sim 10 \times 5$ мм. Добивались плоскопараллельности сторон пластины, зачищая ее края так, чтобы они не возвышались над ее средним уровнем. Пластину закрепляли на металлической подложке. Изображения поверхности препарата получали при помощи оптического микроскопа «Micro 200T-01», оснащенного цифровой видеокамерой, в отраженном свете. Изучение морфологии поверхности препарата выполняли с использованием АСМ NT-206 в статическом режиме сканирования кремниевым зондом CSC 38. Для визуализации и обработки данных использовали программное обеспечение SurfaceExplorer и nanoImages (НИЦПР ИТМО НАН Беларуси).

Результаты и их обсуждение. Предварительные исследования хряща (определение степени разрушения поверхности, наличия крупных деталей морфологии и артефактов) выполняли при помощи оптической микроскопии при увеличении $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$, $\times 1000$ (рис. 2). На изображении не имеющего значительных повреждений участка хряща (рис. 2, *а, в*), полученном при увеличении $\times 200$ и $\times 500$, можно видеть разнообразные морфологические объекты, в том числе округлые впадины («лакуны») диаметром от 3 до 16 мкм; складки («волокна») шириной от 3 до 30 мкм, идущие в разных направлениях; крупные поверхностные выступы. Представленная на изображении участка разрушенного хряща (рис. 2, *б, г*), полученном при увеличении $\times 200$ и $\times 1000$, морфология более однообразна. Кроме крупных поверхностных выступов можно рассмотреть идущие в основном в одном направлении «волокна».

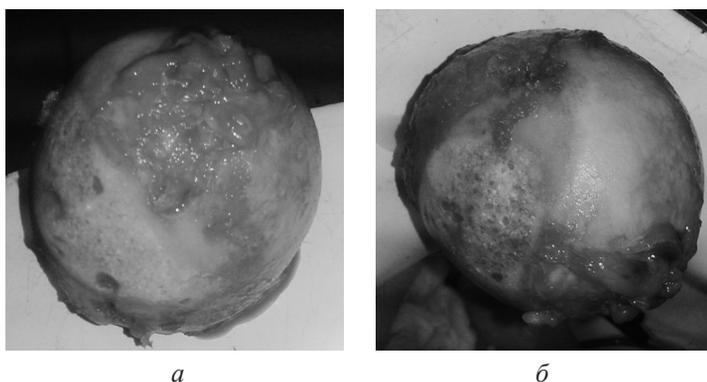


Рис. 1. Оптические изображения головки бедренной кости: с сильно деструктурированной (*а*) и целой (*б*) хрящевыми поверхностями

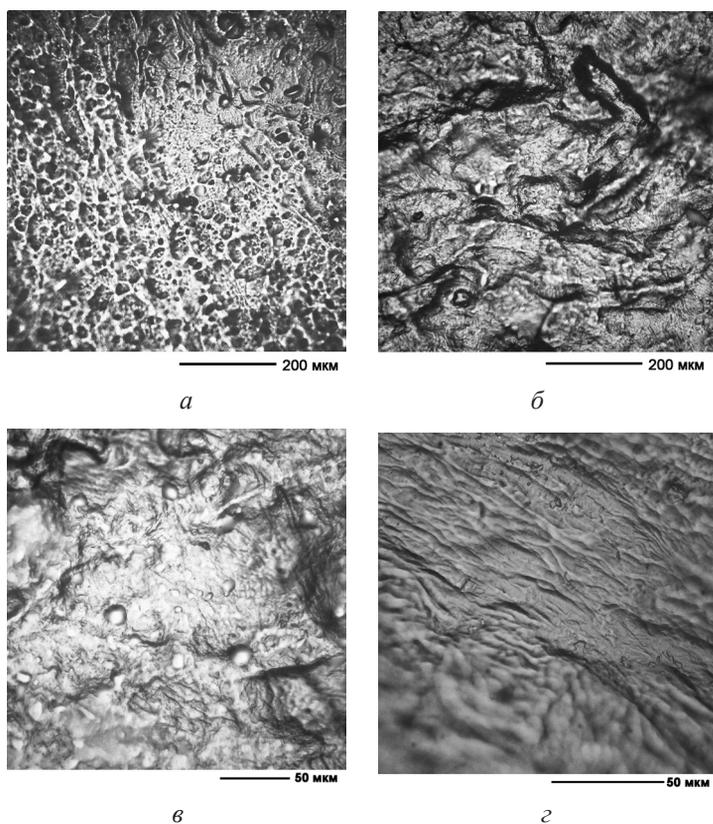


Рис. 2. Оптические изображения поверхности неразрушенного хряща: *а* – с увеличением $\times 200$, *в* – с увеличением $\times 500$; разрушенного хряща: *б* – с увеличением $\times 200$, *г* – с увеличением $\times 1000$

Ширина волокон около 5 мкм. В сухом веществе хрящевой ткани от 50 до 70 % должно приходиться на содержание коллагена, ориентация волокон которого определяется направлением силовых линий, возникающих при деформациях хряща в процессе функционирования.

Таким образом, можно предположить, что на рис. 3, *е* изображен пласт одноориентированных волокон, вскрытых в результате износа внешних слоев хряща. На рис. 3, *б* приведено полученное при относительно небольшом увеличении трехмерное АСМ-изображение участка поверхности хряща размером 15×15 мкм с максимальным перепадом высот до 1 мкм. На поверхности обнаруживаются три неровности цилиндрической формы, которые могут быть расценены как волокна. Оси цилиндров расположены практически параллельно. Диаметры волокон – порядка 4 мкм. Хорошо видна сложная структура каждого волокна.

На рис. 3, *г* приведено полученное при большом увеличении двухмерное АСМ-изображение участка поверхности хряща размером 2×2 мкм с максимальным перепадом высот до 300 нм.

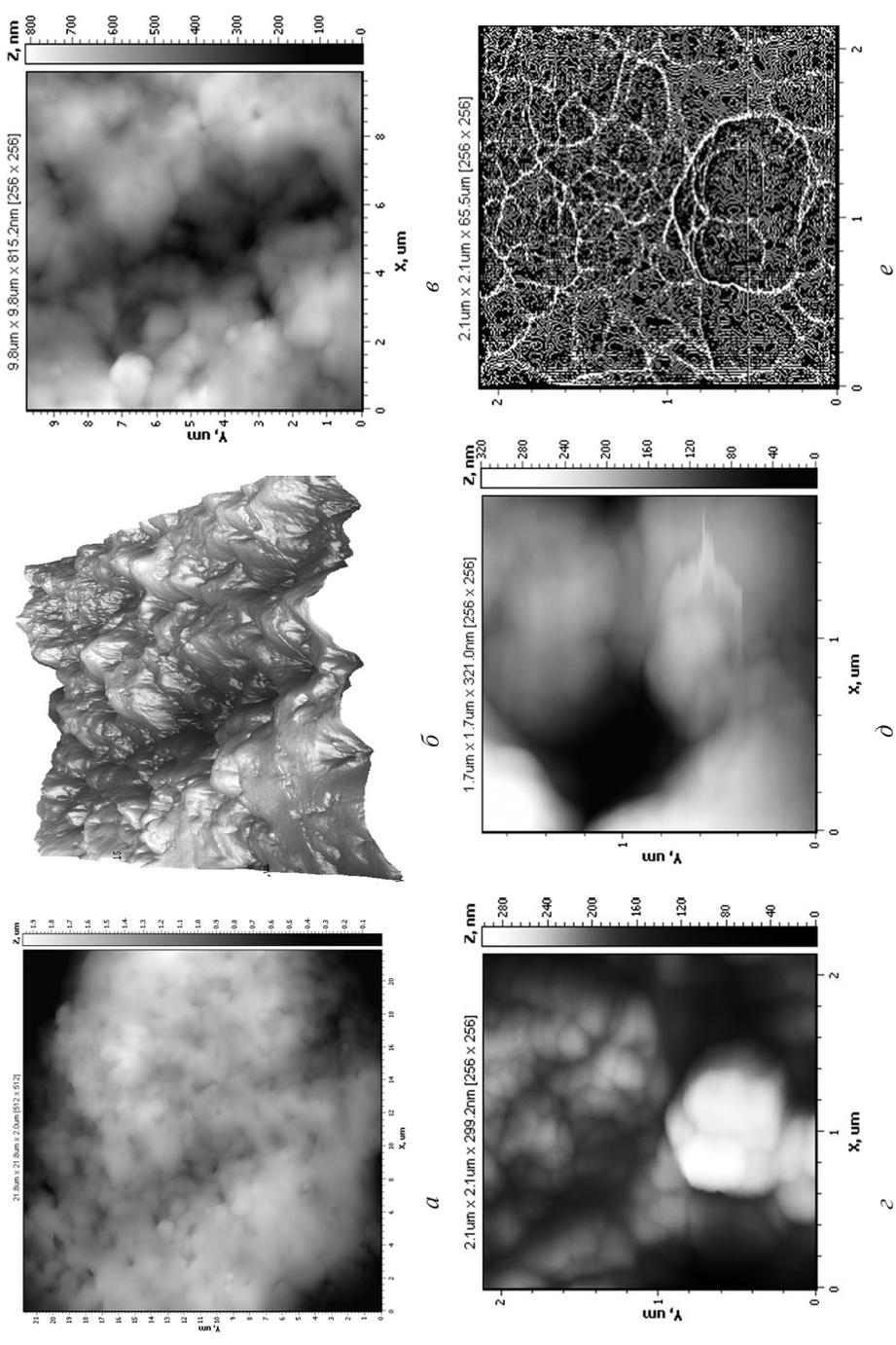


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности неразрушенного хряща:
a – 21×21; *b* – 15×15; *c* – 10×10; *d* – 2,1×2,1; *e* – 1,5×1,5; *e* – 2,1×2,1 мкм

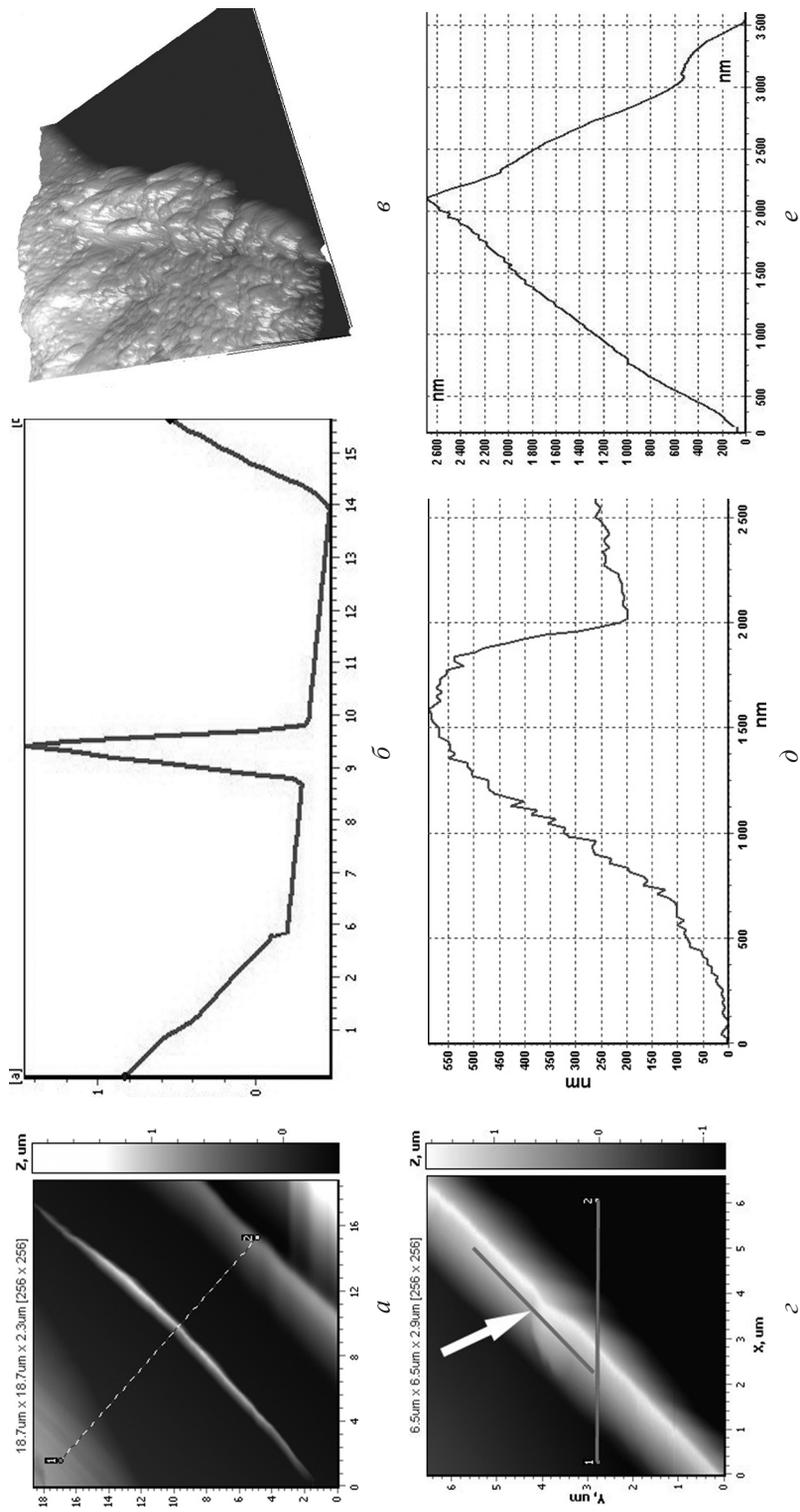


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности разрушенного хряща:

a – 18,2×18,2 мкм; *б* – профиль 13 мкм; *в* – профиль 2,2 мкм; 580 нм; *г* – профиль 2,2 мкм; 580 нм; *д* – профиль 3,5 мкм; 2500 нм

При данной апертуре окна сканирования в латеральной плоскости может быть достигнуто разрешение цифровое до 8 нм/*pix*. На АСМ-изображении можно рассмотреть сложную структуру волокна в деталях. Для обработки АСМ-изображения был применен фильтр Лапласа с апертурой 3×3, контрастирующий градиент «серого» рис. 3, *e*. На сегментированном благодаря применению фильтра АСМ-изображении четко видны границы между отдельными «субволоконками», характерные диаметры которых лежат в диапазоне от 50 до 350 нм. Взаиморасположение субволокон и наличие лакун между ними приведено на рис. 3, *d* с апертурой 1,5×1,5 мкм.

На рис. 4, *a* показано полученное при среднем увеличении двухмерное АСМ-изображение участка поверхности хряща размером 7×7 мкм с максимальным перепадом высот до 2,5 мкм (проведена линия сканирования, пересекающая отдельно лежащее волокно шириной около 3 мкм). На рис. 4, *b* представлено трехмерное АСМ-изображение сильно разрушенного участка поверхности хряща размером 18×18 мкм с максимальным перепадом высот более 2 мкм. Практически половина изображения (правый край) имеет уровень высот ниже уровня чувствительности измерительного прибора и представлен на АСМ-изображении в виде однотонного черного поля.

Левый край изображения занят двумя волокнами, имеющими развитую поверхностную структуру (шероховатость). Волокна направлены по диагонали изображения. На рис. 4, *b*, *d*, *e* изображены профилограммы высот, измеренных вдоль линии сканирования. На левой стороне волокна можно рассмотреть деформацию, указанную стрелкой на рис. 4, *c*, *d*.

Заключение. На отобранном во время эндопротезирования тазобедренного сустава биологическом материале изучены элементы деструкции гиалинового хряща. На неразрушенных участках выявлены области с продольной ориентацией коллагеновых волокон и сходом пучков субволокон на поверхность, вплоть до субволокон диаметром 50 нм. На разрушенных участках получены изображения отдельных коллагеновых волокон, сильно выступающих на поверхность: определен их размер и выявлена субструктура.

Список использованных источников

1. Бывальцев, В. А. Наноструктурный анализ в сравнительной оценке дегенеративных изменений межпозвонкового диска / В. А. Бывальцев // Бюл. ВСНЦ СО РАН. – 2012. – Т. 86, № 4, ч. 2. – С. 26–30.
2. Лиопо, А. В. Атомно-силовая микроскопия в оценке состояния синапсомембранной мембраны / А. В. Лиопо, О. В. Чумакова, С. А. Чижик. – Минск: Изд. центр БГУ, 2002. – 143 с.
3. 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.

АСМ-ПАРАМЕТРЫ МОРФОЛОГИИ И УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ ОСТРОМ КОРОНАРНОМ СИНДРОМЕ

Е. Э. Константинова¹, Н. Л. Цапаева², С. А. Чижик¹, Е. С. Дрозд¹,
Н. С. Кужель¹, М. Е. Мычко¹, О. С. Спиридонова¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

Аннотация. В статье приведены результаты исследования морфологии и упругих характеристик эритроцитов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при остром коронарном синдроме (ОКС) в сравнении с пациентами со стабильной стенокардией и практически здоровыми лицами.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, эритроциты, ишемическая болезнь сердца.

Введение. Острый коронарный синдром является клиническим отражением дефицита доставки крови к миокарду. В последние годы достигнуты несомненные успехи в изучении патогенеза данного заболевания [1]. Реологические свойства крови – вязкость цельной крови и плазмы, агрегация и деформируемость эритроцитов, которые представляют собой «основную ткань» артериальных сосудов, – в ряде случаев определяют морфофункциональное состояние микроциркуляторного русла и имеют прогностическое значение в исходе реваскуляризации миокарда при ОКС [2]. Это является мотивацией для продолжения исследований, направленных на уточнение патогенетических факторов, способствующих дестабилизации атеросклеротической бляшки и прогрессированию ишемии. Реологические свойства крови, которые зависят от качественных характеристик ее форменных элементов, должны рассматриваться как составляющие ишемического повреждения миокарда.

В этой связи представляется чрезвычайно важным и актуальным определить истинные структурно-функциональные изменения клеток крови (эритроцитов и тромбоцитов) при ОКС и в процессе проводимой реваскуляризации миокарда на фоне антикоагулянтной и антиагрегантной терапии. Задача оценки морфо-функциональных свойств эритроцитов может быть решена с использованием метода АСМ, который зарекомендовал себя как информативный и высокочувствительный [3, 4].

Цель работы: изучить особенности структурно-функционального состояния эритроцитов с использованием метода АСМ при ОКС.

Материалы и методы. Забор крови пациентов с острыми формами ишемической болезни сердца (ИБС) осуществлялся при их поступлении в рентгеноперационную до проведения стентирования или в реанимацию до проведения тромболизиса. У лиц с хроническими формами ИБС и у практически здоровых лиц забор крови производили натощак через 10–12 ч после приема

пищи. В качестве антикоагулянта использовали 3,8 %-й раствор цитрата натрия в соотношении 1:9. Каплю венозной крови фиксировали 0,5 %-ым раствором глутарового альдегида в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем эритроциты отделяли от фиксатора методом центрифугирования в течение 3 мин при 1500 об./мин (90 g) на центрифуге miniSpin («Eppendorf», Германия). Полученный осадок трехкратно отмывали от фиксатора в буферном растворе (Phosphate Buffered Saline, «SIGMA», США) при комнатной температуре, а затем три раза – в дистиллированной воде. После этого осадок с клетками наносили на предметные стекла размером 10×10 мм и высушивали на воздухе при комнатной температуре [5].

Получение изображений клеток высокого разрешения методом АСМ – исследование геометрии, структуры поверхности и упругих свойств эритроцитов – осуществляли при помощи специализированного экспериментального комплекса NT-206 (производства ОДО «Микротестмашины», Беларусь), совмещающего функции сканирующей зондовой и оптической микроскопии. Использовали стандартные кремниевые зонды NSC11 («MikroMasch» Co., Эстония). При исследовании первоначально регистрировалось оптическое изображение клеток на стеклянной подложке. Затем с помощью системы микропозиционирования при оптическом контроле положения зонда в плоскости образца выбирался участок для АСМ-измерений. Дальнейшее уменьшение участка визуализации объекта в пределах характерных размеров скана от 30 до 0,5 мкм проводилось с помощью пьезоэлектрического сканера АСМ. Для оценки упругих свойств мембраны клеток использовался метод статической силовой спектроскопии [5]. Суть метода состоит в реализации контактного деформирования исследуемого объекта острием зонда и в измерении зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними. Радиус кривизны острия составлял около 60 нм (определялся путем сканирования тестового образца), а коэффициент жесткости консоли – 0,003 Н/м (согласно спецификации производителя зондов).

Результаты и их обсуждение. Модуль упругости и сила адгезии определялись с помощью метода статической силовой спектроскопии с последующей обработкой данных с помощью программ SurfaceExplorer, Microsoft Office Excel и Origin. **Определение среднего размера и параметров шероховатости** проводилось после обработки АСМ-изображений в программе SurfaceExplorer.

В результате исследований морфологии и упругих свойств эритроцитов получены следующие данные. Значения модуля упругости эритроцитов у пациентов с ОКС находились в пределах от $57,5 \pm 6,6$ до $88,2 \pm 9,05$ МПа, у пациентов со стабильной стенокардией – от $104,5 \pm 8,2$ до $138,8 \pm 9,1$ МПа, у практически здоровых лиц – от $72,3 \pm 7,1$ до $81,4 \pm 7,9$ МПа.

При этом значения силы адгезии находились в пределах, соответственно, от 22,2 до 33,3 нН, от 21,3 до 28,4 нН и от 23,5 до 27,2 нН. Что касается морфологических характеристик красных клеток крови, значения поперечного и про-

дольного диаметра клетки находились, соответственно, в пределах от 5,1 до 6,1 мкм и от 6,65 до 7,74 мкм у пациентов с ОКС, от 5,4 до 5,73 мкм и от 6,54 до 7,82 мкм у пациентов со стабильной стенокардией, от 6,4 до 6,8 мкм и от 7,09 до 7,65 мкм у практически здоровых лиц. То есть в результате проведенного исследования показано, что при ОКС есть тенденция к снижению модуля упругости эритроцитов как в сравнении с модулем упругости эритроцитов пациентов со стабильной стенокардией, так и практически здоровых лиц. При этом наибольшие значения данного показателя установлены у пациентов со стабильной стенокардией. Так, при ОКС имеет место тенденция к снижению ригидности эритроцитарных мембран, в то время как при стабильной стенокардии – к ее увеличению. Наибольшая сила адгезии также имела место у пациентов с ОКС. Что касается морфологических характеристик красных клеток, то по размерам клетки обследованных пациентов с ОКС и хронической ИБС практически не различаются, в то время как у практически здоровых лиц эритроциты более крупные.

Таким образом, в результате выполнения исследований показано, что основной особенностью эритроцитов при ОКС является более низкий модуль упругости при более высоких значениях силы адгезии. Это указывает на дестабилизацию мембранных структур красных клеток крови при ОКС.

Заключение. Оценка структурно-функциональных свойств эритроцитов методом АСМ является одним из перспективных направлений в аспекте уточнения патогенетических звеньев прогрессирования ишемии или установления механизмов регрессии в зоне ишемического повреждения миокарда при ОКС.

Список использованных источников

1. Epidemiology and pathophysiology of acute coronary syndrome / H. Eftekhari [et al.] // *Acute coronary syndrome*. – 2008. – P. 25–36.
2. Kaul, S. Microvasculature in acute myocardial ischemia / S. Kaul, H. Ito // *Circulation*. – 2004. – Vol. 109. – P. 146–149.
3. Atomic force microscopy probing of cell elasticity / T. G. Kuznetsova [et al.] // *Micron*. – 2007. – Vol. 38 (8). – P. 824–833. (*Microscopy in Nanobiotechnology*).
4. Дрозд, Е. С. Атомно-силовая микроскопия структурно-механических свойств мембран эритроцитов / Е. С. Дрозд, С. А. Чижик, Е. Э. Константинова // *Рос. журн. биомеханики*. – 2009. – Т. 13, № 4 (46). – С. 22–30.
5. Регуляция механических свойств эритроцитов донорами оксида азота / Е. В. Шамова [и др.] // **Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: материалы Междунар. науч. конф., 23–25 июня 2010 г., Минск, Беларусь: в 2 ч. / редкол.: И. Д. Волотовский (пред.) [и др.]**. – Минск: Изд. центр БГУ, 2010. – Ч. 2. – С. 151–153.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY INVESTIGATION OF IRRADIATED SKIN FIBROBLASTS

L. V. Kukhareno¹, Th. Schimmel², H. Fuchs³, M. Barczewski²,
T. V. Shman⁴, A. V. Tarasova⁴

¹*Belorussian State Medical University, Minsk, Belarus*

²*Institute of Applied Physics, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany*

³*University of Munster, Munster, Germany*

⁴*Belarussian Center for Pediatric Oncology and Hematology, Minsk, Belarus*

Abstract. In this study structural and surface morphological changes of healthy donor fibroblasts occurring after exposure to γ -radiation were investigated by atomic force microscopy and foci immunofluorescence staining. The pulsed force imaging mode for atomic force microscope was used to study relative difference in fibroblasts surface local stiffness and adhesion before and after exposure to γ -radiation.

Keywords: atomic-force microscopy, fibroblasts, fluorescence microscopy, fibroblasts structural and surface morphological properties.

Introduction. Atomic force microscopy (AFM) has great promise as a tool for studying skin fibroblasts before and after exposure to γ -radiation. In addition to molecular level visualization of cytoplasmic membrane, AFM is also capable to provide information on mechanical surface properties of fibroblasts, e. g. stiffness, hardness, elasticity with high accuracy [1, 2].

The reorganization of the fibroblasts cytoskeleton structure after exposure to γ -radiation leads to change in the mechanical properties of cells, therefore the cell mechanical parameters can be used as certain markers of the pathology state.

Here the structural and surface morphological changes of healthy donor fibroblasts occurring after exposure to γ -radiation as well as their viscoelastic properties were studied by AFM and fluorescence microscopy.

Methods. Primary skin fibroblasts were obtained from healthy donors 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 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 fibroblasts were exposed to γ radiation at 5 Gy, then incubated 30 minutes or 24 hours at 37 °C and fixed with 2 % glutaraldehyde for 30 min. Thereafter fibroblasts were washed five times in phosphate-buffered 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. To study mechanical properties (local stiffness and adhesion) of the fibroblasts force modulation mode (FMM) was used. 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- α -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.

Results and Discussion. Fibroblasts demonstrate a well-developed cytoskeleton, comprising mainly arrays of parallel actin stress fibers extending the long axis of the cells as revealed by Alexa Fluor 633-Phalloidin staining (fig. 1 at the color insert). To study the organization of the microtubule network, fibroblasts were stained with Alexa Fluor 488 anti- α -tubulin monoclonal antibody. As seen from fig.1 microtubules radiate from a perinuclear location and more often appear curved in form filling the large regions of the cell body.

The fibroblasts images obtained with AFM (fig. 2, 3, 4, 5) showed a characteristic spindle shaped cells with irregularly shaped flat lamellipods. Fibroblasts cellular length varied from 75 to 150 μ m. The AFM images demonstrate that actin stress fibers form densely packed parallel arrays with lateral size from 30 to 150 nm traversing the nucleus area. The structure of actin stress fibers appears better defined in the error signal image.

The changes in fibroblast cytoskeletal organization after exposure to γ -radiation were reflected in the cellular mechanical properties. Using the pulsed force mode adhesion and stiffness images of fibroblasts were obtained simultaneously with its topographic image. The topographic, adhesion and stiffness images of fibroblasts before and after exposure to γ -radiation are presented in fig. 2, 3, 4, 5. Darker parts in the adhesion and stiffness images correspond to low adhesion and stiffness value on fibroblast membrane.

As follows from the AFM images of the control fibroblasts before exposure to γ -radiation (fig. 2) 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. Since the lamellipodium is very thin, probably the underlying substrate can affect the fibroblast stiffness.

The topographic, adhesion and stiffness images of the fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation at 5 Gy are given in fig. 3. Fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation have more adhesive nucleus area and the lamellipodial

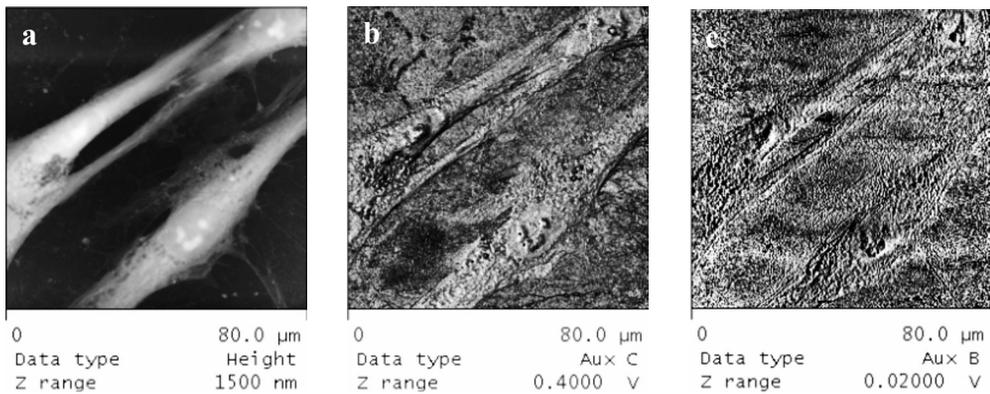


Fig. 2. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of control fibroblasts

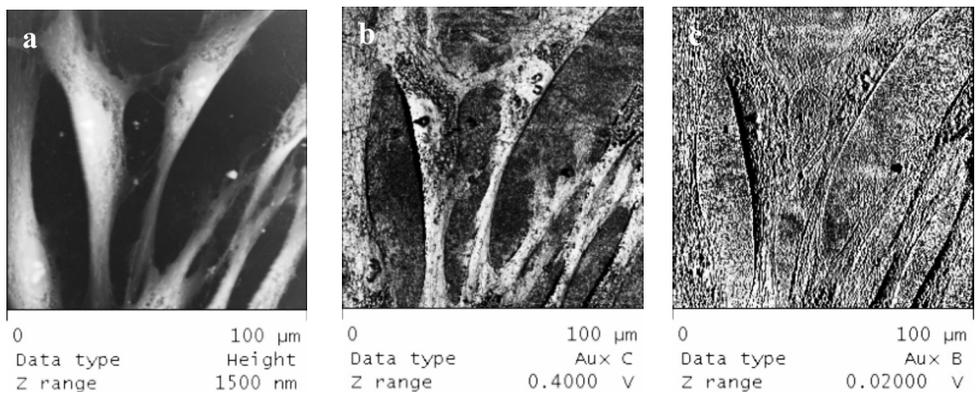


Fig. 3. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation at 5 Gy

regions due to reorganization of the actin cytoskeleton. Irradiated fibroblasts had fewer thick parallel actin stress fibers with lateral size of 200 nm and showed, predominantly, a thin densely packed parallel actin stress fibers with the lateral size from 50 to 70 nm.

The AFM images of the control fibroblasts in 24 hours are presented in fig 4. A thin densely packed parallel actin stress fibers with the lateral size from 30 to 90 nm extending throughout the nucleus were visualized.

The topographic, adhesion and stiffness images of the fibroblasts in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy are given in fig. 5.

In 24 hours after irradiation a reorganization of the actin cytoskeleton occurs in fibroblasts, resulting in reduction of the cell membrane stiffness and adhesion increase in nuclear and lamellipodial regions of the cell. Fibroblasts revealed densely packed parallel long, straight actin stress fibers with average fiber diameters in the range of 30–70 nm. Thick parallel actin stress fibers with the lateral size from 100 to 320 nm extending throughout the nucleus were also visualized.

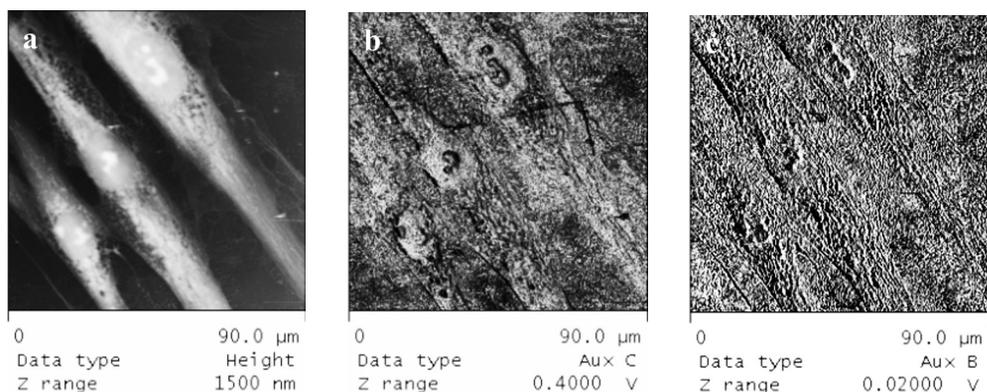


Fig. 4. AFM images of control fibroblasts (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) in 24 hours without exposure to γ -radiation

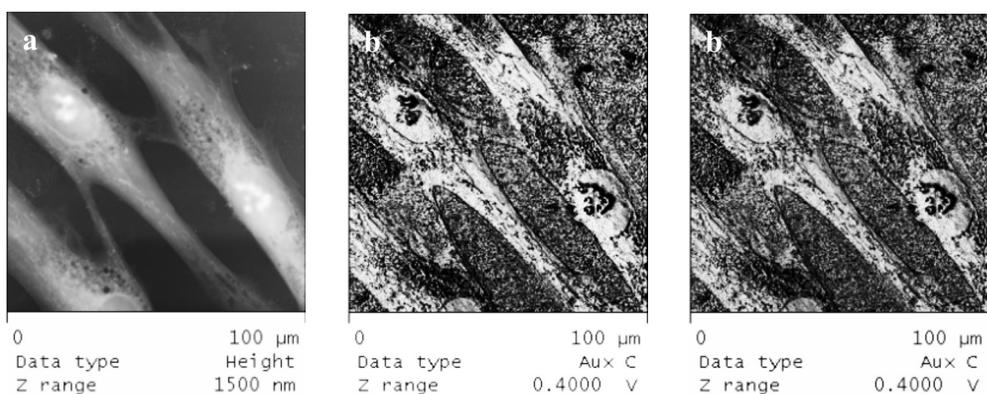


Fig. 5. AFM images of fibroblasts (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy

Mechanical properties of fibroblasts most likely are regulated by the actin cytoskeleton structure. Consequently disrupting actin filaments and changing spatial organization of the actin cytoskeleton after exposure to γ -radiation lead to a softening of the fibroblasts membrane.

Conclusion. The AFM measurements of cellular topography, adhesion and stiffness combined with fluorescence microscopy can be employed as a method of the mechanical properties investigation of the fibroblasts before and after exposure to γ -radiation in relation with their cytoskeleton organization.

References

1. Fibroblast adaptation and stiffness matching to soft elastic substrates / J. Solon [et al.] // *Bio-physical J.* – 2007. – Vol. 93. – P. 4453–4461.
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.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АСМ-ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ КЛЕТКИ

И. А. Никитина, М. Н. Стародубцева, А. И. Грицук

Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

Аннотация. Приведено обоснование выбора набора количественных параметров, полученных на основе данных атомно-силовой микроскопии, для анализа морфологических изменений клетки при воздействии прооксидативного фактора – пероксинитрита.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, тимоциты, пероксинитрит, объем клетки, площадь поверхности.

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) получила широкое распространение в биологических исследованиях. Это связано с тем, что АСМ-анализ дает возможность изучать трехмерное строение поверхности целого ряда биологических объектов, в первую очередь клеток, в нано- и микромасштабе. Кроме этого, подготовка биологических образцов для атомно-силовой микроскопии требует минимальных манипуляций, что обеспечивает высокую степень интактности изучаемых объектов.

Для объективной оценки состояния поверхности клетки на основе АСМ-данных недостаточно только ее качественного описания. Количественные параметры, характеризующие геометрию поверхности клетки на основе АСМ-данных с использованием различных методов их числовой обработки, позволяют разработать систему показателей для описания морфологии клетки и комплексной оценки ее изменений при различных воздействиях [1].

В связи с относительно недавним проникновением атомно-силовой микроскопии в область биологических и медицинских исследований целый ряд технических и методологических вопросов требуют разрешения [2]. Так, высокий уровень достоверности полученных результатов может быть достигнут путем анализа достаточно большого числа клеток с использованием разнообразных критериев. Ручная обработка АСМ-изображений сопряжена со значительными временными затратами и наличием субъективного фактора при измерениях. Преодолеть эти недостатки можно с помощью автоматизированных программных средств обработки АСМ-данных [3].

Цель работы: составить набор параметров, получаемых на основе данных АСМ, позволяющий объективно оценить изменение морфологии клетки при воздействии прооксидативного фактора.

Материалы и методы. Тимоциты, используемые в эксперименте, выделяли из тимуса половозрелых белых крыс. Суспензию тимоцитов опытной группы обрабатывали пероксинитритом в концентрации 30–300 мкМ. АСМ исследования проводили на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» («МикроТест-Машина», Беларусь). Подготовка клеточных образцов для АСМ описана в [4].

Обработка АСМ-данных осуществляли с помощью программных средств: программы обработки изображений ImageJ и SurfaceExplorer.

Результаты и их обсуждение. АСМ-данные, полученные в режиме сканирования Topography, содержат координаты точек поверхности в трехмерном пространстве (последующая компьютерная обработка превращает их в трех- или двухмерное изображение). Таким образом, по АСМ-данным можно оценить не только диаметр клетки, но и такие характеристики, как высота, площадь поверхности и объем.

Площадь свободной поверхности клетки ($S_{\text{нп}}$, мкм²) рассчитывали путем суммирования площадей, заключенных между четырьмя близлежащими точками клеточной поверхности, составляющими квадрат в горизонтальной проекции. В точку пересечения диагоналей горизонтальной проекции квадрата добавляли виртуальную точку с координатой по вертикали, равной средней арифметической из координат по вертикали четырех окружающих точек. Из виртуальной точки проводили отрезки к каждой из четырех окружающих ее точек. После этого вычисляли площадь каждого из четырех образованных треугольников. Площадь поверхности, вписанной в каждый квадрат, равняется сумме площадей входящих в ее состав четырех треугольников. Суммирование результатов позволяет найти площадь поверхности клетки, не соприкасающейся с подложкой (свободная поверхность), на которой находится клетка.

Площадь поверхности, находящейся в непосредственном соприкосновении с подложкой (площадь адгезии), равна сумме площадей квадратов, заключенных в горизонтальную проекцию клетки.

Объем (V , мкм³) клетки равен сумме объемов четырехугольных призм, высоту которых рассчитывали как разность между вертикальной проекцией виртуальной точки и высотой подложки, на которой расположена клетка.

Индекс площади (I_s , отн. ед.) – отношение площади свободной (неадгезированной) поверхности клетки к площади контакта клетки с подложкой. Индекс площади характеризует степень развития поверхности клетки в трехмерном пространстве по сравнению с ее двухмерной проекцией:

$$I_s = \frac{S_{\text{нп}}}{S_{\text{ап}}}.$$

Индекс объема (I_v , мкм) – отношение объема клетки к общей площади ее поверхности:

$$I_v = \frac{V}{S_{\text{оп}}}.$$

Высоту (H , мкм) рассчитывали с использованием программы SurfaceExplorer. Она равна разнице координат Z для наиболее высокой и наиболее низкой точек поверхности клетки.

Описанные параметры использовали для оценки состояния тимоцитов после воздействия на них пероксинитрита в течение одного часа. Анализ

полученных данных свидетельствует о том, что морфология и особенности поверхности клеток в присутствии 30, 50, 100 и 300 мкМ пероксинитрита заметно изменяются. В частности, у обработанных пероксинитритом тимоцитов в сравнении с интактными клетками изменяется площадь свободной, не контактирующей с подложкой поверхности ($S_{\text{нп}}$) (таблица). Этот параметр достоверно уменьшается после обработки клеток пероксинитритом во всех опытных группах.

АСМ-параметры контрольных и обработанных пероксинитритом тимоцитов, полученные в режиме сканирования топографии (n = 8–13)

| Параметры | Контроль | 30 мкМ | 50 мкМ | 100 мкМ | 300 мкМ |
|--|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| H , мкм | <u>2,66</u> (2,53–2,67) | <u>2,38*</u> (2,22–2,54) | <u>2,51</u> (1,47–2,73) | <u>1,46*</u> (1,29–1,84) | <u>2,43*</u> (2,17–2,48) |
| Диаметр, мкм | <u>6,75</u> (5,88–6,84) | <u>7,46</u> (6,26–8,48) | <u>5,94*</u> (5,16–6,46) | <u>5,82</u> (5,49–6,60) | <u>5,60</u> (5,05–6,80) |
| V , мкм ³ | <u>59,84</u> (49,52–67,34) | <u>42,95</u> (32,89–71,42) | <u>39,11*</u> (29,46–50,33) | <u>25,99*</u> (21,00–31,66) | <u>38,02*</u> (32,41–53,20) |
| $S_{\text{нп}}$, мкм ² | <u>56,43</u> (52,50–60,97) | <u>43,70*</u> (30,72–56,48) | <u>51,60*</u> (43,44–51,97) | <u>35,36*</u> (30,79–38,99) | <u>40,18*</u> (33,24–52,29) |
| $S_{\text{ап}}$, мкм ² | <u>35,69</u> (27,12–36,77) | <u>27,96</u> (19,68–40,37) | <u>27,7*</u> (20,94–32,73) | <u>26,60</u> (23,66–34,24) | <u>24,53</u> (20,01–36,29) |
| $S_{\text{оп}}$, мкм ² | <u>90,11</u> (79,62–97,75) | <u>71,67</u> (50,40–96,47) | <u>79,22*</u> (72,31–80,30) | <u>62,81*</u> (54,29–73,23) | <u>64,70</u> (53,25–88,58) |
| I_s , отн. ед. | <u>1,81</u> (1,65–1,94) | <u>1,45*</u> (1,39–1,56) | <u>1,88</u> (1,21–2,93) | <u>1,27*</u> (1,16–1,42) | <u>1,66*</u> (1,44–1,66) |
| I_v , мкм ³ /мкм ² | <u>0,63</u> (0,62–0,68) | <u>0,70</u> (0,61–0,75) | <u>0,41*</u> (0,40–0,43) | <u>0,42*</u> (0,35–0,49) | <u>0,61</u> (0,56–0,65) |

Примечание: данные представлены в формате медиана (нижний квартиль – верхний квартиль); * – различия статистически значимы в сравнении с соответствующим параметром в контроле, критерий Манна – Уитни (* $p < 0,05$).

Достаточно чувствительными к действию пероксинитрита оказались высота тимоцитов и их объем. Но эти показатели значимо отличаются от контрольных значений только при действии достаточно высоких доз пероксинитрита (100 и 300 мкМ).

Изменение диаметра клеток и площади адгезированной поверхности только в некоторых случаях статистически достоверно различаются. Следовательно, данные показатели менее информативны.

Для более полной характеристики морфологических изменений тимоцитов при действии пероксинитрита были использованы индексы объема и площади. На наш взгляд, необходимость использования I_v , отражающего удельные (отнесенные к единице объема клетки) потоки вещества, энергии и информации, обусловлена тем, что обмен клеток с окружающей средой происходит через ее поверхность, а изменение площади этой поверхности к единице объема указывает на трансформацию (возрастание или снижение) удельных потоков вещества, энергии и информации. I_s – отношение площади свободной поверх-

ности клетки к площади ее адгезированной поверхности – отражает степень развития поверхности в трехмерном пространстве по сравнению с двухмерной проекцией и численно характеризует форму адгезированной клетки, а также особенности ее топологии. Анализ полученных данных позволяет говорить о немономтонном характере изменения этих параметров при действии пероксинитрита.

Заключение. Определенные с помощью АСМ-микроскопии площадь свободной поверхности тимоцитов, их высота, объем, а также индексы объема и поверхности являются чувствительными параметрами, позволяющими количественно оценить изменения морфологии и строения поверхности клетки при действии пероксинитрита.

Список использованных источников

1. *Gadegaard, N.* Atomic force microscopy in biology: technology and techniques / N. Gadegaard // *Biotech Histochem.* – 2006. – Vol. 81, N 2/3. – P. 87–97.
2. *Lesniewska, E.* Atomic force microscopy of renal cells: limits and prospects / E. Lesniewska // *Kidney Int Suppl.* – 1998. – Vol. 65. – P. 67–72.
3. *Collins, T. J.* ImageJ for microscopy / T. J. Collins // *Biotechniques.* – 2007. – Vol. 43, N 1. – P. 25–30.
4. *Никитина, И. А.* Пероксинитрит-индуцированные изменения формы и структуры поверхности тимоцитов / И. А. Никитина, М. Н. Стародубцева, А. И. Грицук // *Журн. Гродн. гос. мед. ун-та.* – 2009. – Т. 2, № 26. – С. 142–146.

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ МЕТОДОМ ПОДСЧЕТА КУБОВ

И. Е. Стародубцев¹, М. Н. Стародубцева²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

²Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

Аннотация. Разработано программное обеспечение, реализующее расчет фрактальной размерности АСМ-изображений методом подсчета кубов. Определены ограничения и преимущества использования метода подсчета кубов в сравнении с методом «островов и озер» при анализе фрактальной размерности поверхностей биологических клеток.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, фрактальная размерность, методы расчета фрактальной размерности, метод подсчета кубов.

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ), или сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), является одним из современных методов исследования структуры и свойств поверхностей твердых тел. В настоящее время атомно-силовые микроскопы (АСМ) нашли применение практически во всех областях науки – в биофизике, биохимии, материаловедении, фармацевтике, физике и химии поверхности, электронике, фотохимии, электрохимии и многих других науках. Они широко используются при изучении поверхностей биологических клеток и тканей.

АСМ позволяет получить не только трехмерный рельеф поверхности с высоким (нанометровым) разрешением, но также и информацию о ее локальных структурно-механических свойствах. Важным достоинством АСМ является возможность исследовать объекты, как в воздушной среде, так и в жидкостях.

Размерность является важным параметром поверхности объекта. Выделяют топологическую (целочисленную) и фрактальную (дробную) размерности поверхностей. Как правило, реальные биологические поверхности имеют именно фрактальную размерность.

В математике существуют различные методы расчета фрактальной размерности: метод подсчета кубов, метод триангуляций, метод спектра мощностей, точечный метод, вариационный метод, метод «островов и озер» и другие. Каждый из них имеет свои особенности, ограничивающие его область применения.

Фрактальный анализ широко применяется для оценки изменения структуры поверхности, включая поверхность клеток, тканей и органов. Так, фрактальную размерность используют при анализе структур высушенных капель биологических жидкостей (слюны, мочи и т. п.), томографии головного мозга, поверхностей клеток при различных патологиях (диабете, раке, окислительном стрессе) [1].

Целью данной работы было создание программного обеспечения для оценки методом подсчета кубов фрактальной размерности АСМ-изображений поверхностей.

Для расчета фрактальной размерности поверхностей использовалась формула

$$D = \lim_{\delta \rightarrow 0} [\ln N(L) / \ln(1 / L)],$$

где $N(L)$ – минимальное число кубов со стороной L , покрывающих в совокупности искомую поверхность [2].

Метод подсчета кубов реализован следующим образом: область пространства, включающая исследуемую поверхность, разбивается кубической решеткой (с ребром куба, меньшим наименьшего абсолютного значения координат). Затем перебираются точки массива АСМ-данных и подсчитывается количество кубов решетки, в которых попадает хотя бы одна точка. Затем ребро куба решетки уменьшается в 2 раза, после чего процесс повторяется с начала до тех пор, пока ребро куба не станет меньше шага АСМ-сканирования, умноженного на некую константу.

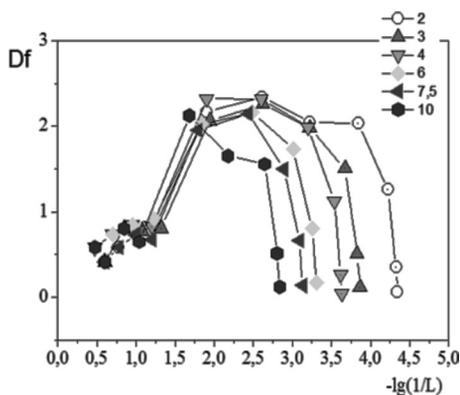
По полученным данным строится массив пар: логарифм количества кубов и логарифм величины, обратной размеру ребра куба. Данные массива представляют собой точки двухмерного графика в логарифмическом масштабе. Максимальное значение тангенса угла наклона касательных к этому графику принимали как фрактальную размерность исходной поверхности.

В программном обеспечении предусмотрена возможность разбиения поверхности на определенное количество областей одинаковой площади, расчет фрактальной размерности каждой из выбранных областей и статистическая оценка фрактальной размерности всего АСМ-изображения.

Результаты и их обсуждение. Проведено сравнение значений фрактальной размерности, рассчитанных методом подсчета кубов, для АСМ-изображений участков поверхности клетки (саркомы Эрлиха мыши) размером 1×1 мкм, вырезанных из изображений большего размера (от 2×2 до 10×10 мкм). Зависимость фрактальной размерности от величины $\lg(1/L)$, характеризующей размер ребра куба при осуществлении алгоритма подсчета кубов, является куполообразной (рисунок).

Известно, что фрактальная размерность поверхности принимает значения от 2 до 3. Из рисунка следует, что фрактальная размерность больше 2 при ее оценке методом кубов получена только при определенных размерах ребра куба. При слишком малых и слишком больших размерах ребра куба фрактальная размерность получается меньше 2, что не имеет физического смысла.

При малых значениях ребер куба (большие значения $\lg(1/L)$, правые хвосты кривых на рисунке) существенное влияние на результат расчета фрактальной размерности оказывает разрешение АСМ-изображения. Чем выше разрешение, тем больше область размеров ребер куба, в которых фрактальная размерность принимает значения больше 2, т. е. лучшие результаты получаются



Зависимость значений фрактальной размерности от длины ребра куба ($\lg(1/L)$) для АСМ-изображений, полученных с разным разрешением. На графике цифрами обозначены размер матрицы сканирования: 2 – 2×2 мкм, 3 – 3×3 мкм, 4 – 4×4 мкм, 6 – 6×6 мкм, 7,5 – 7,5×7,5 мкм, 10 – 10×10 мкм

при более высоком разрешении исходного изображения (2×2 мкм лучше, чем 10×10 мкм).

Экспериментальные данные показали, что значение константы, на которую необходимо умножить шаг АСМ-сканирования, для вычисления минимального шага метода подсчета кубов может быть принято за 10. Это связано с тем, что при меньших значениях шага алгоритма АСМ-изображение перестает быть поверхностью с фрактальной размерностью больше 2 (поверхность «распадается» на набор ломаных).

При значениях ребер куба, близких и больших размеров области сканирования (малые значения $\lg(1/L)$, левые хвосты кривых на рисунке), фрактальная размерность принимает значения меньше 2. Это накладывает ограничение на выбор максимальных значений ребер куба в методе подсчета кубов.

Был проведен сравнительный анализ фрактальных размерностей, рассчитанных методом «островов и озер» (реализованном в программе обработки АСМ-изображений SurfaceExplorer, ОДО «МикроТестМашины») и методом подсчета кубов, для АСМ-изображений в двух режимах сканирования: режим topography (топография, рельеф поверхности) и режим torsion (карта механических сил). В таблице представлены результаты анализа фрактальных размерностей для АСМ-изображений клеток саркомы Эрлиха мыши.

Сравнение фрактальных размерностей, рассчитанных методом подсчета кубов и методом «островов и озер»

| Размер изображения | Минимальный шаг | Метод «островов и озер» | | Метод подсчета кубов | |
|--------------------|-----------------|-------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| | | topography | torsion | topography | torsion |
| 1×1 мкм | 4 нм | 2,820 ± 0,086 | 2,983 ± 0,096 | 2,015 ± 0,018 | 2,229 ± 0,087 |
| 2×2 мкм | 10 нм | 2,416 ± 0,133 | 2,934 ± 0,077 | 2,168 ± 0,190 | 2,133 ± 0,107 |
| 4×4 мкм | 16 нм | 2,378 ± 0,107 | 3,179 ± 0,087 | 2,107 ± 0,124 | 2,105 ± 0,149 |
| 6×6 мкм | 24 нм | 2,406 ± 0,010 | 2,988 ± 0,176 | 2,200 ± 0,188 | 2,006 ± 0,149 |

Примечание: данные представлены в виде среднего и границ доверительных интервалов (с доверительной вероятностью 95 %) при прямом и обратном проходах сканирования.

Фрактальная размерность, рассчитанная методом «островов и озер», больше по сравнению с фрактальной размерностью, рассчитанной методом подсчета кубов. Для режима сканирования torsion фрактальная размерность, рассчитанная методом «островов и озер», превышает значение 3, что не имеет физического смысла. Фрактальная размерность, полученная методом подсчета кубов, для режима сканирования torsion не превышает значение 3 и сравнима с фрактальной размерностью, подсчитанной этим же методом для режима сканирования topography. Следовательно, метод подсчета кубов предпочтительнее использовать для расчета фрактальной размерности в обоих режимах сканирования.

Заключение. Разработано программное обеспечение, реализующее расчет фрактальной размерности методом подсчета кубов, а также разбиение поверхности на области и последующая статистическая обработка результатов для этих областей.

Определены ограничения, накладываемые на величины расчетных параметров при осуществлении алгоритма расчета фрактальной размерности методом подсчета кубов, связанные с размером и разрешением АСМ-изображения.

Выявлены преимущества использования метода подсчета кубов в сравнении с методом «островов и озер» при анализе фрактальной размерности поверхностей биологических клеток.

Список использованных источников

1. 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, N 2. – P. 028101.
2. Чумак, О. В. Энтропии и фракталы в анализе данных / О. В. Чумак. – М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»: Ин-т компьютер. исслед., 2011. – 164 с.

АСМ-АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФИБРОБЛАСТОВ И ЭПИТЕЛИАЛЬНЫХ КЛЕТОК РАКА ЛЕГКОГО ЧЕЛОВЕКА А549

М. Н. Стародубцева¹, Н. И. Егоренков¹, Е. С. Дрозд²

¹Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А. И. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. Методами атомно-силовой микроскопии (силовой спектроскопии и микроскопии латеральных сил) установлено различие механических свойств поверхности эпителиальных клеток рака легкого человека А549 и иммортализованных фибробластов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, силовая спектроскопия, микроскопия латеральных сил, трение, адгезия, фибробласт, раковая клетка

Введение. При раковом перерождении биологических клеток и тканей их химические, структурные и механические характеристики изменяются. В связи с освоением серийного производства атомно-силовых (зондовых) микроскопов в мировой литературе в последнее десятилетие наблюдается быстрый рост объема публикаций, посвященных работам по АСМ-изучению микромеханических характеристик клеток человека и животных, включая раковые клетки [1–6]. Повышенный интерес исследователей к АСМ-анализу клеток объясняется тем, что в отличие от методов электронной микроскопии исследуются непосредственно клетки или ткани, а не их реплики, а в отличие от флуоресцентной микроскопии – не требуется использования дорогостоящих флуоресцентных красителей. При этом получают принципиально новую информацию – механический образ поверхности или срезов клеток и тканей как их отклик на воздействие наноразмерным зондом-индентором. АСМ в перспективе идеально подходит для простого и дешевого метода массовой диагностики рака на клеточном уровне. В литературе имеются сведения об исследовании различных типов раковых клеток человека и животных методом силовой спектроскопии [1, 4]. Согласно полученным данным, раковые клетки вероятнее всего являются менее упругими (менее твердыми и жесткими) и вязкими в сравнении с нормальными клетками. Отмечается также различие значений упругих характеристик клеток для разных степеней развития рака. В целом эти результаты предварительные, так как во многих случаях различия не являлись статистически значимыми. Это может быть обусловлено как факторами клеточной природы, так и факторами, определяемыми используемыми аппаратными и аналитическими средствами. В некоторых работах отмечен разный уровень неоднородности (гетерогенности) структуры поверхности и карт механических свойств участков поверхности раковых клеток в сравнении

с нормальными клетками. Авторы исследования [2] отметили увеличение значения фрактальной размерности карт сил неспецифической адгезии участков раковых клеток в сравнении с фрактальной размерностью для нормальных клеток. При изучении с помощью АСМ различий механических характеристик раковых и нормальных клеток отмечается одновременное изменение структуры их цитоскелета. Подчеркивается, что изменение свойств цитоскелета при раковом перерождении клеток важно для дальнейшего роста опухоли и метастазирования.

Целью работы являлось определение различия клеточных параметров, измеряемых методами атомно-силовой микроскопии и характеризующих структурно-механические свойства (локальный модуль упругости, силы трения и силы адгезии между поверхностью клетки и поверхностью зонда-индентора) поверхностного слоя иммортализованных фибробластов и эпителиальных клеток рака легкого человека А549, выращенных на стеклянных пластинках.

Материалы и методы. АСМ-исследования клеток проводили на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме сканирования с использованием CSC38 игл-зондов («MicroMash»): уровни A и B , $k = 0,01–0,08$ Н/м. Изучение температурных зависимостей АСМ-параметров клеток проводили в диапазоне температур от 20 до 100 °С, используя входящую в комплект прибора «НТ-206» термоплатформу ТТ-01. Средняя скорость нагрева образцов составляла около 0,5 °С 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 ± 10 % и температура 22 ± 5 °С. Записывали изображения рельефа (топографию) и карты латеральных сил на участках площадью 1–9 мкм². Культуры клеток (спонтанно иммортализованные фибробласты человека (ИФЧ)) и эпителиальные клетки рака легкого человека А549) выращивали на специально подготовленных стеклах размером 1×1 мм. После обработки клеток глутаровым альдегидом (0,5 %-й водно-солевой раствор) препараты клеток высушивали на воздухе при комнатной температуре. Оценку локальных модуля упругости (E) и сил адгезии (F_a) осуществляли методом силовой спектроскопии по данным кривой подвода-отвода острия АСМ-зонда относительно поверхности клетки. Оценку параметров сил трения между острием АСМ-зонда и поверхностью клетки осуществляли методом микроскопии латеральных сил. АСМ-изображения обрабатывали с помощью программы «SurfaceExplore 1.3.11» («МикроТестМашины», Беларусь). Результаты статистического анализа полученных данных представлены на рисунках в виде границ доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95 ($n = 2–10$).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены трехмерные изображения фиксированных глутаровым альдегидом иммортализованных фибробластов человека и эпителиальных клеток рака легкого человека А549.

С использованием микроскопии латеральных сил установлены общие черты и особенности температурных зависимостей фрикционных сил – сил трения,

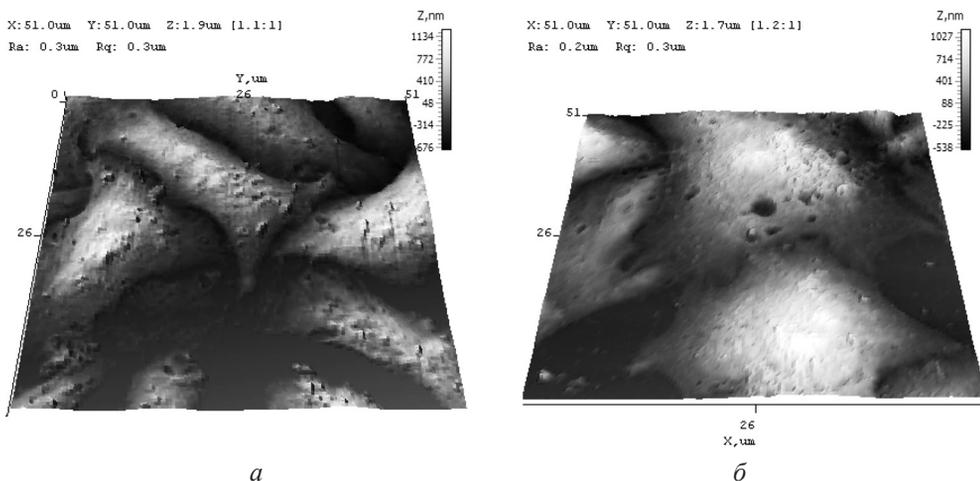


Рис. 1. Трехмерные АСМ-изображения иммортализованных фибробластов (а) и эпителиальных клеток рака легкого человека А549 (б)

возникающих между острием АСМ-зонда и поверхностью клетки при сканировании. Средние значения сил трения (F_f), как и отклонение от среднего значения (R_q) сил трения на участках поверхности микронного размера исследуемых клеток существенно изменяются при увеличении температуры. При этом на температурной зависимости средних значений сил трения при определенной температуре (T_g) наблюдается ярко выраженный перегиб – резкое увеличение сил трения (рис. 2). Для поверхностного слоя клеток раковой линии А549 значение T_g на несколько градусов меньше, чем для фибробластов (рис. 2 и таблица). При температурах выше T_g скорость роста сил трения с увеличением

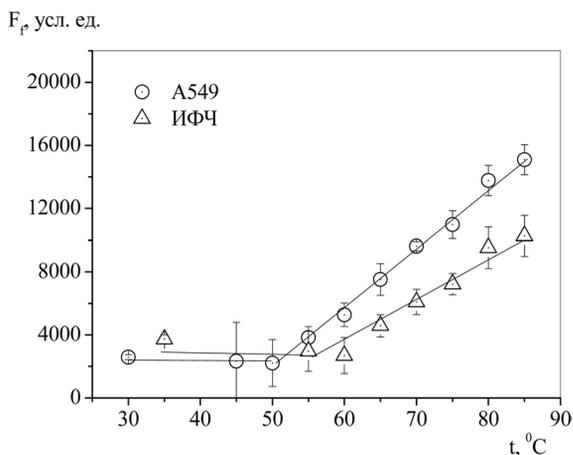


Рис. 2. Температурные зависимости средних значений сил трения, возникающих при сканировании между острием АСМ-зонда и поверхностью иммортализованных фибробластов (ИФЧ) и эпителиальных клеток рака легкого человека А549 (А549)

температуры (dF_f/dT) для клеток линии А549 является более высокой, чем для иммортализованных фибробластов (см. таблицу).

Силовая спектроскопия не показала статистически значимых различий в локальных модулях упругости для изучаемых культур клеток при комнатной температуре (ниже T_g), но силы адгезии между острием АСМ-зонда и поверхностью клеток в этих условиях для раковых клеток линии А549 явно выше, чем для фибробластов (таблица).

**АСМ-параметры поверхности раковых клеток линии А549
и иммортализованных фибробластов (ИФЧ)**

| Тип клеток | E , кПа | F_a , нН | T_g , °С | dF_f/dT , усл. ед./°С |
|------------|-----------------|------------------|--------------|-------------------------|
| А549 | $82,5 \pm 9,7$ | $64,5 \pm 5,5^*$ | $45 \pm 4^*$ | 393 ± 104 |
| ИФЧ | $83,0 \pm 11,9$ | $34,7 \pm 2,2$ | 55 ± 4 | 307 ± 108 |

При фиксации клеток с помощью глутарового альдегида в результате его реакции с белками поверхностного слоя клеток (белки плазматической мембраны и подмембранного цитоскелета) образуются химические связи (сшивки) между молекулами. Это, естественно, должно вызывать увеличение модуля упругости E поверхностного слоя клетки. С учетом ошибки измерения (10 % и более) параметр E для обработанных глутаровым альдегидом клеток среди других АСМ-параметров (F_f, F_a) оказался наименее чувствительным к изменению типа клетки (фибробласт, раковая клетка).

Характер температурных зависимостей, оцениваемых методом АСМ (разновидностью метода локальных деформаций), сил трения исследуемых клеток свидетельствует о процессе «размягчения» их поверхностного слоя при температурах выше T_g . Согласно полученным нами и литературным данным это размягчение, вероятнее всего, связано с изменением структурно-релаксационного состояния белков поверхностного слоя клеток, а точнее белков подмембранного цитоскелета – именно при температурах, соответствующих области перегиба на температурных зависимостях механических свойств, наблюдается денатурация белков – изменение их физической (вторичной и третичной) структуры и, соответственно, релаксационной способности). В литературе имеются сведения об отличиях структуры белков цитоскелета клеток раковой линии А549 в сравнении со структурами белков цитоскелета клеток нормальных тканей. Например, для клеток А549 характерна высокая степень нитрования белков цитоскелета в связи с повышенной активностью NO синтаз в клетках этого типа [7].

Заключение. С помощью силовой спектроскопии и микроскопии латеральных сил установлено различие механических (фрикционных) свойств поверхностного слоя раковых клеток линии А549 и иммортализованных фибробластов и наличие на их температурных зависимостях перегиба в области 40–60 °С, характерной для денатурации белков – их основного структурно-релаксационного перехода. Перегиб на температурной зависимости механических

свойств исследованных клеток связывается со структурно-релаксационным переходом белков цитоскелета.

Работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Characterizing deformability and surface friction of cancer cells / S. Byun [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2013. – Vol. 110, N 19. – P. 7580–7585.
2. 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, N 2. – P. 028101.
3. Atomic force microscopy probing of cell elasticity // T. G. Kuznetsova [et al.] // Micron. – 2007. – Vol. 38 (8). – P. 824–833.
4. Cancer cell detection in tissue sections using AFM. / M. Lekka [et al.] // Arch. Biochem. Biophys. – 2012. – Vol. 518, N 2. – P. 151–156.
5. *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, N 2. – P. 1232–1238.
6. Redox regulation of morphology, cell stiffness, and lectin-induced aggregation of human platelets / E. V. Shamova [et al.] // Biophys. J. – 2011. – Vol. 40, N 2. – P. 195–208.
7. *Aulak, K. S.* Dynamics of protein nitration in cells and mitochondria / K. S. Aulak, Th. Koeck, J. W. Crabb, D. J. Stuehr // Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol. – 2004. – Vol. 286. – P. H30–H38.

**НОВЫЕ МЕТОДИКИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО-
И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДААННЫХ**

УДК 539.25:534.014.2

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА И ОБРАЗЦА
НА КАЧЕСТВО ИЗОБРАЖЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ
АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

С. О. Абетковская, Т. В. Лактюшина, В. В. Чикунов, С. А. Чижик

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

Аннотация. В работе получены изображения динамической полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхностей образцов контактной линзы, полиуретана и алюминия. Показано влияние характеристик зонда на качество изображений. Результаты подтверждают теоретические выводы по выбору зондов и режимов взаимодействия зонда и образца (З–О). Даны рекомендации по настройке амплитуды колебаний пьезогенератора для атомно-силового микроскопа НТ-206 (РБ).

Ключевые слова: динамическая АСМ, зонд, притягивающий и отталкивающий режимы, жесткость зонда, добротность, амплитуда пьезогенератора, модуль Юнга, поверхностная адгезия.

Введение. Динамическая АСМ имеет ряд преимуществ по сравнению с контактной АСМ, например, возможность отображения физико-механических свойств поверхностей образцов с помощью изображения фазового контраста [1]. В некоторых случаях этим методом получают уникальные изображения таких образцов, сканирование поверхности которых невозможно в контактном режиме. Примерами являются образцы с высокой адгезией, когда зонд «прилипает» к поверхности образца при контакте с ней, или поверхности жидкости (рис. 1).

Характеристики зонда и рабочих параметров (амплитуды пьезогенератора, параметра подавления амплитуды *Set-point*) определяют качество получаемых изображений, однако в динамическом режиме их выбор сложен. Настройки режима и зонд, обеспечивающие высокое качество изображений для одного образца, могут быть совершенно непригодными для другого, близкого по структуре и свойствам. Это связано с особой чувствительностью характеристик колебаний АСМ-зонда к силам, действующим со стороны поверхности

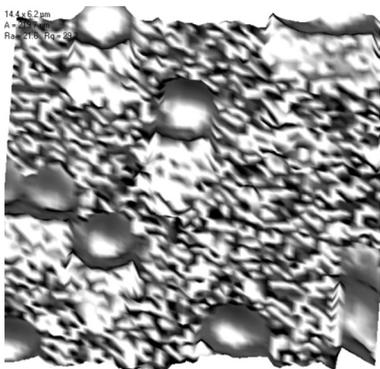


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение микрокапель воды, выступивших на поверхность трековой мембраны из пор. Динамическая АСМ (топография + изображение амплитуды). Размер скана 6,2×6,2 мкм

образца. Так, противоположное действие отталкивающих (упругих) сил взаимодействия З–О и притягивающих (адгезионных, ван-дер-ваальсовых) взаимодействий могут приводить к так называемой биустойчивости колебаний зонда и вызывать скачкообразное изменение амплитуды его колебаний. При этом формируются некачественные АСМ-изображения с артефактами типа «срыв» [1]. Во избежание биустойчивости колебаний зонда следует работать в одном из этих режимов, избегая неуправляемого режима переключений между преобладанием притягивающего и отталкивающего взаимодействий.

Ранее теоретически показано, что наступление отталкивающего или притягивающего режима определяется знаком силы взаимодействия З–О в нижнем положении острия зонда в течение цикла его колебаний [2]. При этом положительная сила взаимодействия З–О соответствует положительному сдвигу фазы колебаний зонда, отрицательная сила – отрицательному сдвигу (при начальном сдвиге фазы 90°). Под сдвигом фазы колебаний зонда в динамической АСМ понимают разность текущей фазы колебаний острия зонда и фазы его колебаний вдали от поверхности образца.

Методы компьютерного комплекса синтеза были применены при постановке вычислительных экспериментов и решении задачи о влиянии пяти входных параметров (жесткости и добротности колебаний зонда, модуля Юнга и постоянной Гамакера [3] образца, амплитуды колебаний пьезогенератора) на характеристики колебаний зонда. В результате сформулированы рекомендации по выбору зондов для получения высококачественных АСМ-изображений материалов с модулем Юнга в диапазоне 0,4–8 ГПа методом динамической АСМ. Материалы с таким модулем Юнга являются одними из проблемных для получения изображений динамической АСМ, так как при низкой упругости образца значительный вклад во взаимодействие З–О вносят притягивающие силы, что повышает вероятность перехода от упругого режима взаимодействия З–О к режиму биустойчивости или адгезионному режиму взаимодействия З–О.

Определено, что увеличение жесткости и добротности зонда, амплитуды колебаний пьезогенератора повышает возможность достижения упругого ре-

жима взаимодействия З–О [4]. При низком модуле Юнга образца его высокой поверхностной энергии зонд с консолью малой жесткости с большей вероятностью взаимодействует с образцом в адгезионном режиме. Возможно наступление переходных режимов взаимодействия. Чем выше поверхностная энергия образца, тем большая жесткость консоли потребуется для преобладания упругого режима. Более высокие амплитуда пьезогенератора и добротность зонда способствуют его устойчивой работе в упругом режиме взаимодействия с образцом.

Для образцов с модулем Юнга материала 0,4–80 МПа получение изображений в упругом режиме невозможно при малых глубинах деформирования образца зондом, а значительные деформации образца (десятки и сотни нанометров) вносят соответствующую ошибку в изображение топографии поверхности при определении высоты рельефа в случае гетерогенных образцов.

Цель работы: экспериментальная проверка результатов, полученных теоретически.

Материалы и режимы. Образцы для исследования:

1) полиуретан с модулем Юнга материала 48 МПа (измерен с помощью индентирования в работе [5]);

2) отработанная контактная линза марки *Air Optix* производства *CIBA Vision*, изготовленная из силикон-гелевого материала *Lotrafilcon B*. Локальный модуль Юнга такой линзы, измеренный методом индентирования, составляет 14 МПа согласно литературным данным [6]. Поверхность линзы пористая; в процессе ношения на поверхности линзы скапливаются остатки слезной жидкости (липиды, протеины). Средства ферментной очистки могут также связываться матрицей материала линзы [7]. *Lotrafilcon B* как материал с высоким содержанием воды склонен к поглощению протеина. В нашей работе линза после ношения исследовалась спустя продолжительное время, поэтому предполагалось увеличение модуля Юнга за счет высыхания, несмотря на закрытую емкость для хранения;

3) алюминий с модулем Юнга материала 70 ГПа.

Эксперименты выполнялись с помощью АСМ НТ-206 производства Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси и ОДО «Микротестмашины» (Беларусь).

Использовались коммерческие АСМ-зонды производства «Micromash Co.» (Эстония) динамических типов: *NSC11A*, *NSC36B*, *NSC36C*. Жесткость и добротность Q зондов определялась по их амплитудно-частотной характеристике. Радиус кривизны острия 10 нм согласно данным производителя.

Задавались АСМ-режимы: для сканирования – динамический полуконтактный, а также для сравнения контактный (статический); для получения графиков амплитуды и сдвига фазы в зависимости от сближения З–О (z_{pos}), а также глубины деформирования образцов зондом – силовая спектроскопия, выполненная в динамическом режиме работы АСМ (индентирование образца колеблющимся зондом).

Начальная амплитуда колебаний острия зонда A_0 измерялась вдали от поверхности с помощью пикоамперметра модели 6487 производства «Keithley Instruments Inc.» (США). Калибровка амплитуды выполнялась с использованием динамической силовой спектроскопии кремния. Амплитуда колебаний пьезогенератора задавалась с помощью параметра *Amplitude range* на панели настройки параметров генератора [8] (размерность – мВ). Значение в единицах длины получали по формуле $a_{\text{bm}} = A_0/Q$. Рабочая амплитуда колебаний острия зонда связана с начальной амплитудой соотношением $A = \text{Set-point}/100 \% A_0$, где параметр *Set-point* задается на панели настройки параметров обратной связи АСМ.

Результаты и их обсуждение.

1. *Преимущество динамической АСМ по сравнению с контактной АСМ в случае высокой поверхностной адгезии образца.* Контактная линза в воздушной среде представляет собой липкую поверхность, что исключает возможность получения приемлемого АСМ-изображения с помощью контактной АСМ. Пример высококачественного АСМ-изображения, полученного методом динамической АСМ, и изображения неприемлемого качества того же образца контактной линзы, отсканированного в контактном режиме, приведен на рис. 2. В обоих случаях использовался зонд *NSC36B* жесткостью 5,3 Н/м и добротностью 151.

2. *Влияние амплитуды колебаний пьезогенератора на качество АСМ-изображений.* На рис. 3–5 представлены изображения образцов алюминия, полиуретана и контактной линзы, полученные при высокой и низкой амплитуде колебаний пьезогенератора. Рисунки подтверждают факт улучшения качества АСМ-изображения при выборе более высокой амплитуды колебаний пьезогенератора как для мягких полимерных образцов, так и для образца алюминия (рис. 3, а, 4, а, 5, а). Изображения поверхности алюминия (рис. 3) и полиуретана (рис. 4) получены зондом *NSC36A* жесткостью 1,2 Н/м, добротностью 196 при *Set-point* = 60 %. Изображения поверхности контактной линзы получены зондом *NSC36C* жесткостью 1,5 Н/м и добротностью 115 при *Set-point* = 50 % (рис. 5).

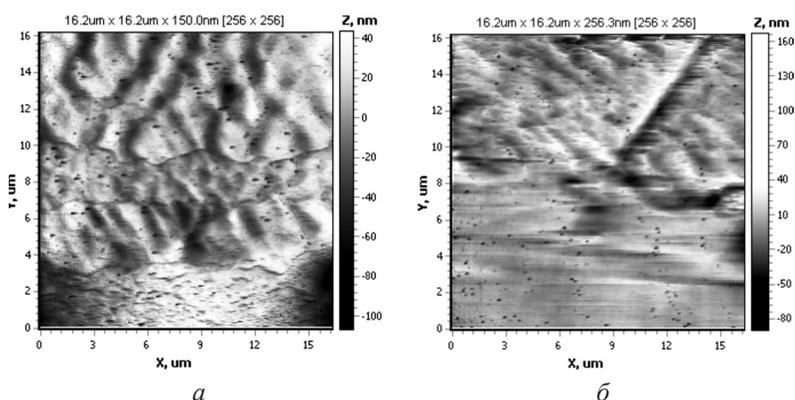


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности контактной линзы, полученные зондом *NSC36B* в динамическом (а) и контактном (б) режимах работы АСМ

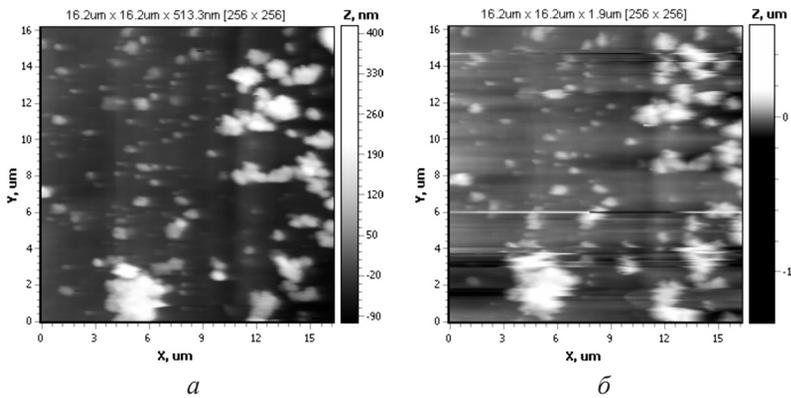


Рис. 3. Изображения топографии поверхности пленки алюминия, полученные в динамической ACM зондом *NSC36A* при амплитуде колебаний пьезогенератора:
 $a - 1,2$ нм ($A = 72$ нм), $b - 0,7$ нм ($A = 40$ нм)

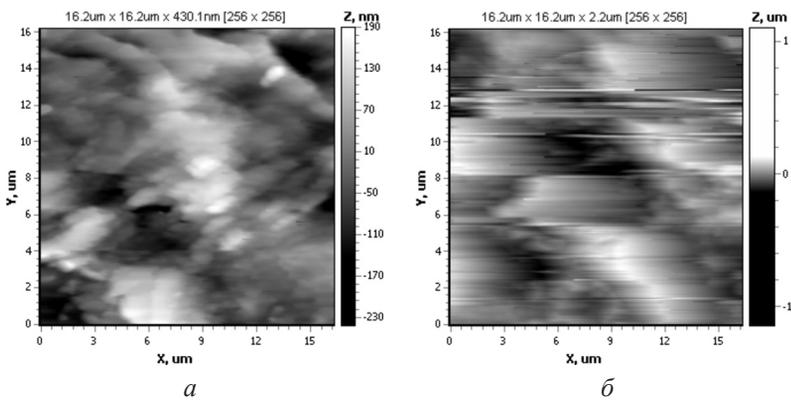


Рис. 4. Изображения топографии поверхности полиуретана, полученные в динамической ACM зондом *NSC36A* при амплитуде колебаний пьезогенератора:
 $a - 1,1$ нм ($A = 88$ нм), $b - 0,2$ нм ($A = 17$ нм)

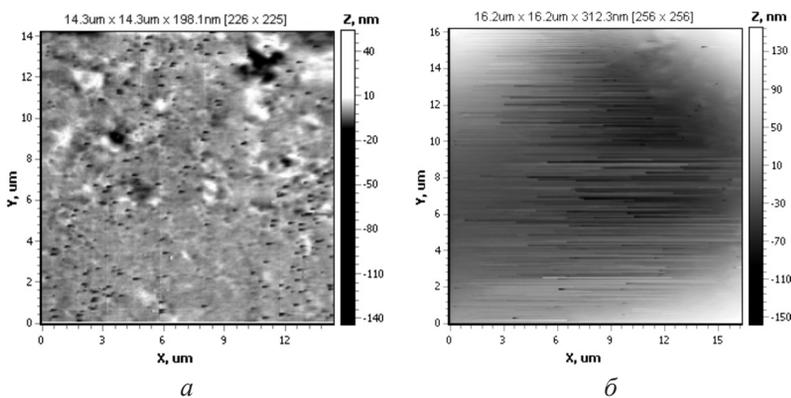


Рис. 5. Изображения топографии поверхности контактной линзы, полученные в динамической ACM зондом *NSC36C* при амплитуде колебаний пьезогенератора:
 $a - 0,6$ нм ($A = 33$ нм), $b - 0,3$ нм ($A = 12$ нм)

3. Получение АСМ-изображений контактной линзы в упругом, адгезионном и смешанном режимах взаимодействия З–О. Выбор зонда и амплитуды колебаний пьезогенератора обуславливает преобладание притягивающих или отталкивающих взаимодействий с конкретным образцом. Изображения на рис. 6 *а, б* получены в упругом режиме взаимодействия З–О, на рис. 6, *в, г* –

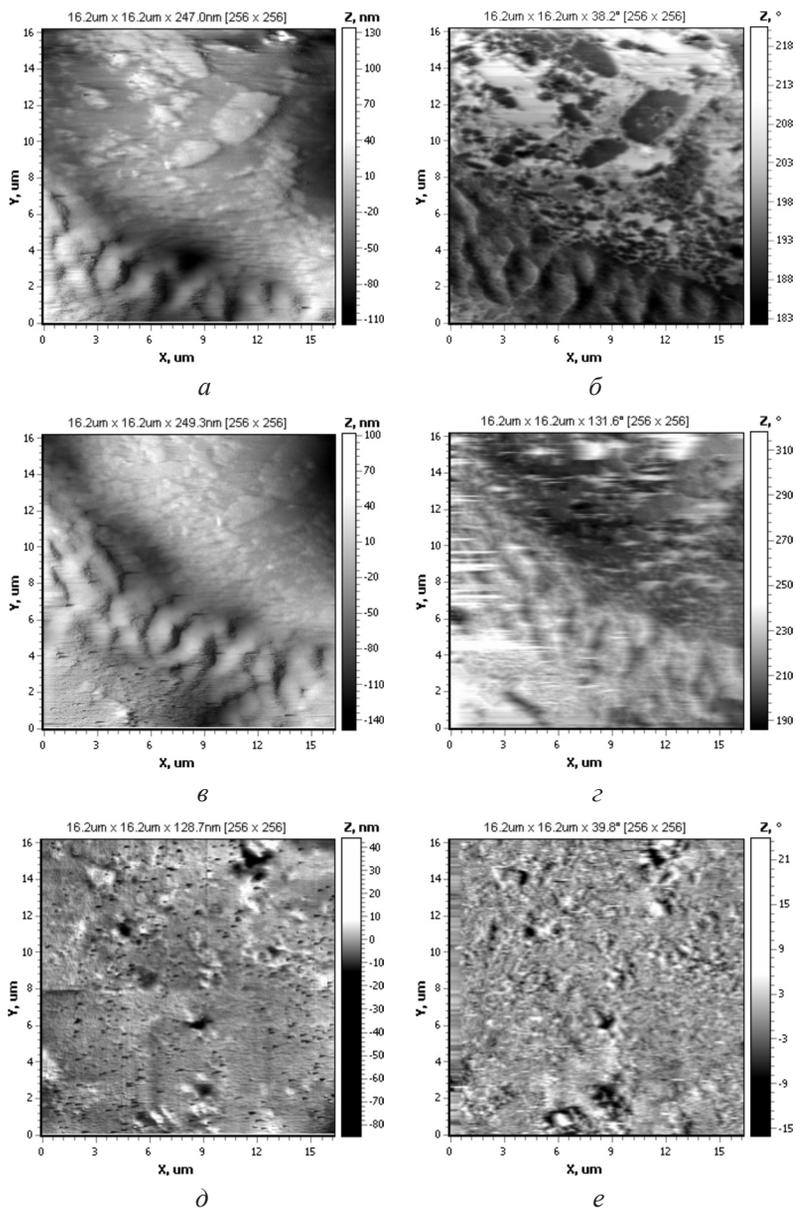


Рис. 6. Изображения топографии (*а, в, д*) и сдвига фазы (*б, г, е*) поверхности контактной линзы, полученные методом динамической АСМ в режимах взаимодействия З–О: *а, б* – упругом; *в, г* – смешанном; *д, е* – адгезионном

в смешанном. Изображения получены зондом *NSC11A* жесткостью 3,6 Н/м и добротностью 204. Изменение режима взаимодействия З–О достигнуто амплитудой колебаний пьезогенератора 1,8 нм для упругого режима и 0,4 нм для смешанного (соответствуют рабочим амплитудам колебаний зонда 220 и 53 нм). Адгезионный режим взаимодействия реализован с помощью зонда *NSC36C* жесткостью 1,5 Н/м и добротностью 115 при амплитуде пьезогенератора 0,4 нм ($A = 21$ нм) (рис. 6, *д*, *е*).

Теоретически установлено, что при преобладании адгезионного взаимодействия З–О характерен положительный сдвиг фазы колебаний зонда, упругого – отрицательный (при начальном значении сдвига фазы 90° , $\varphi = 0$ при $z_{\text{pos}}/A_0 = 1$) [2, 4]. Следует отметить, что в теоретических расчетах значение начального сдвига фазы задавалось равным 90° , $\varphi = 0$ при $z_{\text{pos}}/A_0 = 1$. На основании экспериментов данное утверждение можно обобщить следующим образом: сдвиг фазы колебаний зонда возрастает по сравнению с его значением в точке $z_{\text{pos}}/A_0 = 1$, если преобладает адгезионный режим взаимодействия З–О, и снижается при преобладании упругого режима взаимодействия З–О (рис. 7). К преобладанию адгезионного режима взаимодействия З–О приводит сочетание малой жесткости и добротности консоли зонда, низкой амплитуды колебаний пьезогенератора, высокой поверхностной энергии образца и его низкого модуля Юнга. Экспериментальные графики сдвига фазы, записанные при взаимодействии зонда с образцом линзы (рис. 7, *а*), соответствуют теоретическим графикам сдвига фазы для адгезионного режима (при начальном значении сдвига фазы около 170° , $\varphi = 78,8^\circ$ при $z_{\text{pos}}/A_0 = 1$). Таким образом, АСМ-изображения на рис. 6, *в*, *г* получены в адгезионном режиме взаимодействия З–О. Это также подтверждается нулевой глубиной деформирования образца

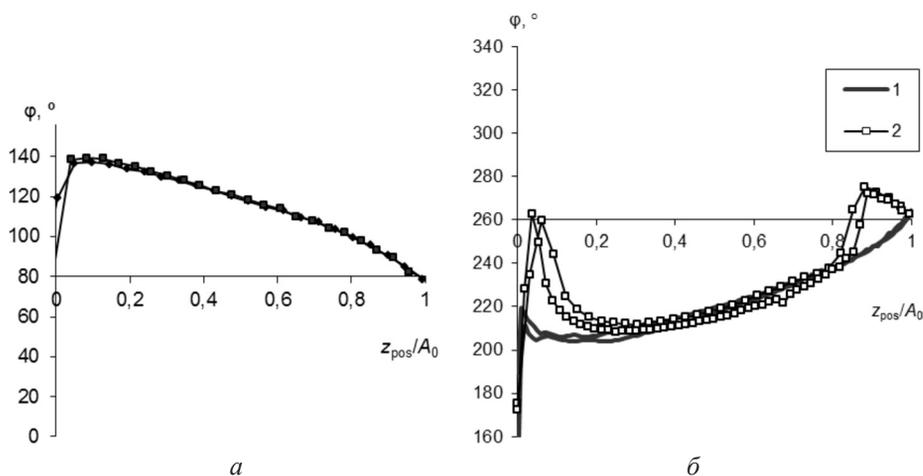


Рис. 7. Графики зависимости сдвига фазы колебаний зонда от относительного сближения З–О, полученные методом динамической силовой спектроскопии образца контактной линзы зондами: *а* – *NSC36B* (адгезионный режим взаимодействия), *б* – *NSC11A*; 1 – $a_{\text{bm}} = 1,8$ нм (упругий режим взаимодействия); 2 – 0,4 нм (смешанный режим)

зондом, рассчитанной как разность между амплитудой колебаний зонда и сближения З–О по кривым динамической силовой спектроскопии.

На рис. 7, б представлены графики сдвига фазы, полученные при высокой и низкой амплитуде колебаний пьезогенератора зондом *NSC11A*, соответствующие АСМ-изображениям на рис. 6, б и е. Кривые 1 (рис. 7, б) при $a_{\text{bm}} = 1,8$ нм характерны для упругого режима взаимодействия З–О. Снижение амплитуды до 0,4 нм приводит к скачкообразному изменению сдвига фазы (кривые 2 на рис. 7, б) и может инициировать режим биустойчивости при сканировании поверхности. Качество фазового АСМ-изображения линзы, выполненного при такой амплитуде пьезогенератора (рис. 6, з), значительно хуже по сравнению с изображением на рис. 6, б. Несмотря на то, что скачок сдвига фазы происходит при значениях *Set-point* < 20 % ($A/A_0 > 80$ %), а сканирование выполнено при *Set-point* = 60%, на изображении появились артефакты типа «срыв». Этот факт может объясняться тем, что системе обратной связи прибора необходимо некоторое время на установление заданной амплитуды колебаний зонда, поскольку при переходе от точки к точке поверхности во время сканирования изменение рельефа и свойств образца вызывает изменение характеристик колебаний зонда. Таким образом, для получения качественного изображения поверхности линзы данным зондом больше подходит амплитуда колебаний пьезогенератора 1,8 нм. Однако в этом случае глубина деформирования поверхности линзы зондом увеличивается до 60 нм (при *Set-point* = 60 %) по сравнению с 5 нм при $a_{\text{bm}} = 0,4$ нм.

Заключение. Таким образом, выполнено экспериментальное исследование влияния характеристик зонда и рабочих параметров АСМ на качество изображений, получаемых методом динамической полуконтактной АСМ. Результаты сопоставлены с теоретическими рекомендациями по выбору зондов и режимов взаимодействия З–О для динамической АСМ. Подтверждены ранее предложенные выводы о том, что увеличение жесткости, добротности консоли и амплитуды колебаний пьезогенератора повышают вероятность наступления упругого режима взаимодействия З–О. Во многих случаях повысить качество АСМ-изображения образца возможно путем увеличения амплитуды колебаний пьезогенератора.

Устойчивый адгезионный режим взаимодействия З–О реализован при сканировании низко модульного образца контактной линзы, в соответствии с теоретической рекомендацией для материалов с модулем Юнга 0,4–80 МПа, путем выбора зонда с достаточно низкой жесткостью (1,5 Н/м) и добротностью (115) при малой амплитуде колебаний пьезоэлемента (0,4 нм). В этом режиме образец практически не испытывает деформаций зондом.

Приведены примеры АСМ-изображений, демонстрирующие неоспоримое преимущество динамической АСМ по сравнению с контактной для образцов с высокоадгезионной или жидкой поверхностями.

Работа выполнена в рамках задания 2.1.1 подпрограммы «Энергоэффективность» ГПНИ «Энергобезопасность, энергоэффективность и энергосбережение, атомная энергетика».

Список использованных источников

1. *García, R.* Dynamic atomic microscopy methods / R. García, P. Pérez // Surf. Sc. Rep. – 2002. – Vol. 47. – P. 197–301.
2. *Абетковская, С. О.* Влияние упругих и адгезионных свойств образца на его контактное деформирование и фазовый контраст в динамическом режиме атомно-силового микроскопа / С. О. Абетковская, С. А. Чижик // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: VII Междунар. семинар: сб. докл., Минск, 1–3 нояб. 2006 г. / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, редкол.: акад. А. И. Свириденко [и др.]. – Минск, 2006. – С. 134–138.
3. *Свириденко, А. И.* Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 272 с.
4. *Абетковская, С. О.* Оптимизация рабочих параметров зондов в динамической полуконтактной атомно-силовой микроскопии / С. О. Абетковская, Т. В. Лактюшина, С. А. Чижик // Тепло- и массоперенос. – 2013. – С. 250–264.
5. *Абетковская, С. О.* Оценка свойств вязкоупругих материалов наноиндентированием / С. О. Абетковская, С. А. Чижик, В. А. Рудницкий, А. П. Крень // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 3. – С. 180–183.
6. *Méjome, J. M. G.* Objective analysis of properties and material degradation in contact lens polymers using different techniques / J. M. G. Méjome // PhD thesis in science. – 2007. – 295 p.
7. Все о глазах. Офтальмологический портал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.vseoglazah.ru/vision-correction/contact-lenses/materials/>. – Дата доступа: 27.03.2014.
8. Атомно-силовой микроскоп NT-206: рук. по эксплуатации. – Гомель: Микротестмашины, 2007. – 66 с.

МИНИМИЗАЦИЯ ВЛИЯНИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ В КОНТАКТНОМ РЕЖИМЕ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

С. А. Билоконь, М. А. Бондаренко, В. А. Андриенко,
Ю. Ю. Бондаренко, И. В. Яценко

Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

Аннотация. В статье приведены результаты исследования микрогеометрических параметров твердой поверхности изделий нанoeлектроники методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что более точные результаты дают зонды, обладающие гидрофобными свойствами. Подобраны оптимальные режимы сканирования поверхностей изделий нанoeлектроники методом атомно-силовой микроскопии, а именно: скорость горизонтального сканирования $V_{\text{гор}} = 10\text{--}11,5$ мкм/с; время задержки перед измерением $\tau = 4,5\text{--}6$ мс; шаг сканирования $h = 78\text{--}82$ нм. Показано, что при таких режимах происходит минимизация влияния капиллярных сил между кремниевым зондом и исследуемой поверхностью.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, нанoeлектроника, капиллярная сила, оптимальные режимы.

Введение. Современное развитие науки и техники направлено на увеличение точности, надежности и долговечности изделий. Решение данной проблемы возможно путем уменьшения геометрических размеров компонентов и элементов электронных схем и систем на их основе до нанометровых размеров с целью получения новых функциональных свойств таких изделий. В связи с этим все большую популярность приобретают методы и средства исследования состояния поверхности и поверхностных физико-механических свойств материалов. Среди возможных методов исследования большой популярностью пользуется метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) благодаря его универсальности, точности, простоте использования. Среди недостатков применения контактного режима метода АСМ при исследовании изделий в нормальных условиях следует отметить наличие капиллярного взаимодействия зонда и адсорбированного на поверхности изделия слоя жидкости. Основная причина такого капиллярного взаимодействия заключается в контакте зонда с жидкой пленкой. В этом случае начинает действовать дополнительная сила вязкого трения, которая и является причиной искажения результата сканирования.

В зависимости от механизма взаимодействия выделяют гидрофобное и гидрофильное взаимодействие между жидкостью и твердым телом. В работах [1–6] был сделан вывод о том, что гидрофобное взаимодействие зонда и адсорбированной жидкости при исследовании микрогеометрических параметров более выгодно, чем гидрофильное. Поэтому применение зонда, обладающего ги-

дрофобными свойствами, минимизирует влияние сил капиллярного взаимодействия.

Одним из основных материалов для изготовления зондов АСМ является кремний, обладающий гидрофобными свойствами. Однако в воздушной среде кремний покрывается слоем диоксида кремния, вследствие чего поверхность зонда приобретает гидрофильные свойства. Для приобретения кремниевым зондом гидрофобных свойств была предложена методика нанесения углеродного покрытия [7], вследствие чего угол смачивания поверхности зонда, например, водой увеличивается с 60 до 110°. Однако, не смотря на гидрофобность углеродного покрытия, во время сканирования по-прежнему возможно гидрофильное взаимодействие. Это может быть связано с тем, что толщина адсорбированного слоя жидкости достаточно велика (больше 10 нм), что приводит к полному смачиванию зонда.

Целью работы является выбор оптимальных режимов сканирования поверхностей изделий нанoeлектроники методом атомно-силовой микроскопии для минимизации влияния капиллярных сил между кремниевым зондом и исследуемой поверхностью.

Обсуждение результатов исследований. Для достижения гидрофобных свойств модифицированным кремниевым зондом была составлена математическая модель, с помощью которой проведена оптимизация режимов работы микроскопа методом планирования многофакторного эксперимента. В качестве параметра оптимизации выбрана сила капиллярного взаимодействия при условии, что она стремится к нулю. Независимыми переменными (факторами оптимизации) были выбраны: скорость горизонтального сканирования V , время задержки перед измерением τ и шаг сканирования h . В результате исследования составленной модели выявлено, что сила капиллярного взаимодействия лежит в допустимых пределах при следующем режиме: скорость сканирования до 12 мкм/с, шаг сканирования до 82 нм, время задержки перед сканированием менее 6 мс.

Для проверки математической модели проведен комплекс исследований, которые заключались в определении угла смачивания зонда при различных режимах сканирования для разных материалов (их результаты приведены на рис. 1–3).

Из зависимостей видно, что оптимальные режимы, при которых кремниевый зонд, модифицированный углеродным покрытием, приобретает гидрофобные свойства при исследовании большинства материалов следующие: скорость горизонтального сканирования $V_{\text{гор}} = 10\text{--}11,5$ мкм/с; время задержки перед измерением $\tau = 4,5\text{--}6$ мс; шаг сканирования $h = 78\text{--}82$ нм.

В подтверждение этого было проведено исследование тестовой структуры, полученной методом электронно-лучевой микрообработки [8]. Период ступеней $1,2 \pm 0,05$ мкм, высота рельефа 24 ± 1 нм (подтверждено производственными испытаниями с последующим сравнением полученных результатов с результатами сканирования стандартной кремниевой решетки TGZ01 компании «Micromash Co.», акт ОДО «Микротестмашины» № 9 от 23.02.2004 г.).

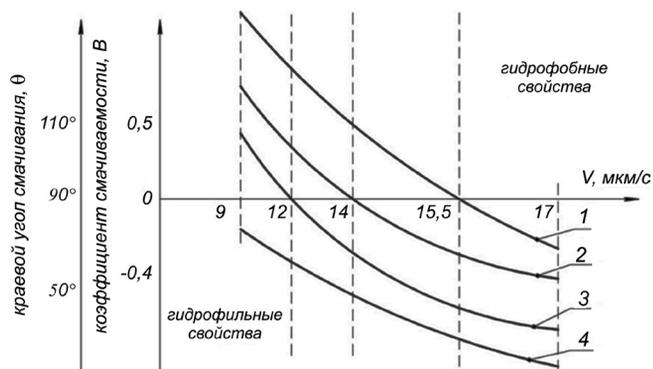


Рис. 1. Зависимость смачивания B кремниевого зонда, модифицированного углеродным покрытием, от скорости горизонтального сканирования V для различных материалов при следующих режимах: $h = 82$ нм; $\tau = 6$ мс: 1 – кремний Кр0; 2 – оптическое стекло К8; 3 – тонкое покрытие Au-995; 4 – тонкое покрытие HfO_2 толщиной 10 нм на подложке из кремния Кр0

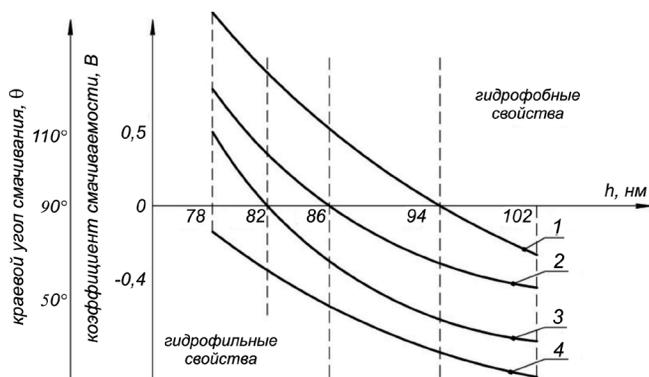


Рис. 2. Зависимость смачивания B кремниевого зонда, модифицированного углеродным покрытием, от шага сканирования h для различных материалов при следующих режимах: $V = 12$ мкм/с; $\tau = 6$ мс: 1 – кремний Кр0; 2 – оптическое стекло К8; 3 – тонкое покрытие Au-995; 4 – тонкое покрытие HfO_2 толщиной 10 нм на подложке из кремния Кр0

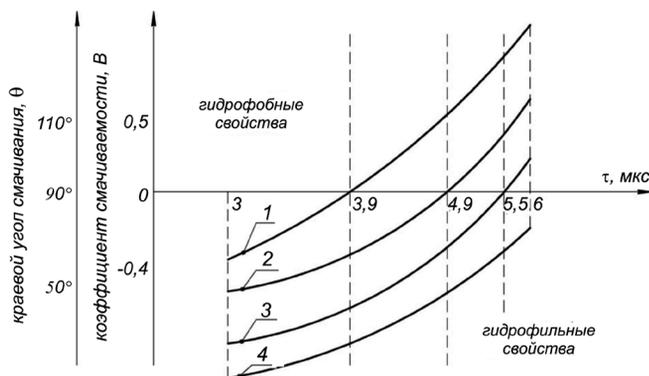


Рис. 3. Зависимость смачивания B кремниевого зонда, модифицированного углеродным покрытием, от времени задержки перед сканированием τ для различных материалов при следующих режимах: $V = 12$ мкм/с; $h = 82$ нм: 1 – кремний Кр0; 2 – оптическое стекло К8; 3 – тонкое покрытие Au-995; 4 – тонкое покрытие HfO_2 толщиной 10 нм на подложке из кремния Кр0

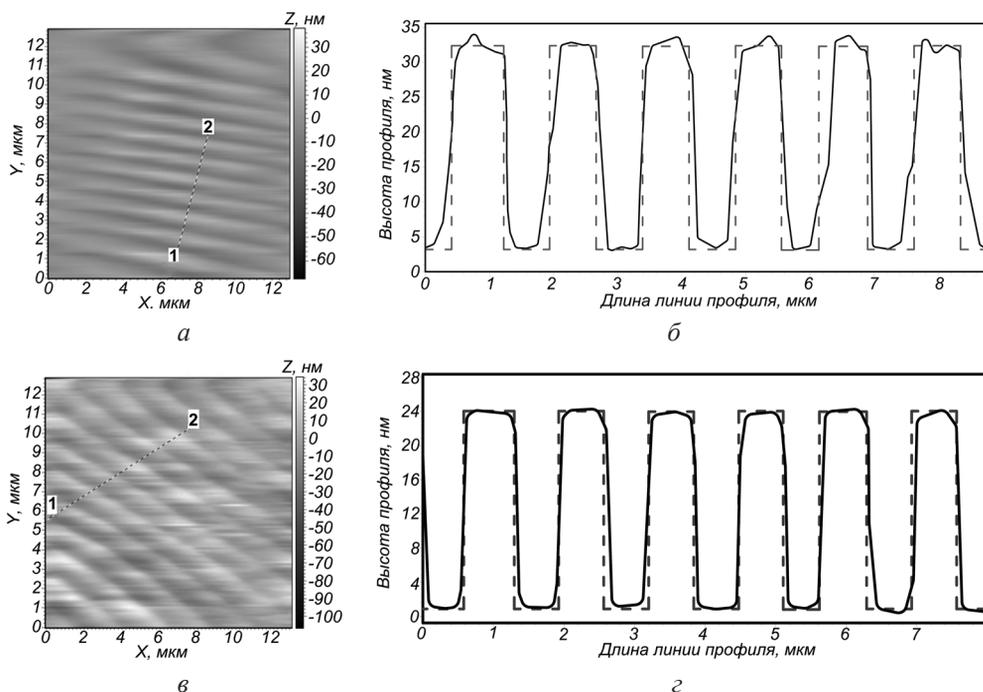


Рис. 4. Топограммы (а, в) и профилограммы (б, г) тестовой структуры в следующих режимах: а, б – $V_{гор} = 17 \text{ нм/с}$, $\tau = 3 \text{ мс}$, $h = 102 \text{ нм}$; в, г – $V_{гор} = 12 \text{ мкм/с}$, $\tau = 6 \text{ мс}$, $h = 82 \text{ нм}$

Исследование такой структуры проводилось при оптимальных и стандартных режимах, где штрихпунктиром обозначен реальный рельеф поверхности (рис. 4). Видно, что при уменьшении скорости горизонтального сканирования, увеличении времени задержки перед измерением и уменьшении шага сканирования качество сканирования улучшается.

Закключение. Установлено, что при исследовании микрогеометрических параметров твердой поверхности методом атомно-силовой микроскопии более точные результаты дают зонды, обладающие гидрофобными свойствами.

В результате составленной математической модели и проведенных исследований установлены оптимальные режимы сканирования микрогеометрических параметров твердых поверхностей, при которых сила капиллярного взаимодействия зонда с адсорбированной жидкой пленкой на исследуемом образце имеет наименьшее значение, а именно: скорость горизонтального сканирования $V_{гор} = 10\text{--}11,5 \text{ мкм/с}$; время задержки перед измерением $\tau = 4,5\text{--}6 \text{ мс}$; шаг сканирования $h = 78\text{--}82 \text{ нм}$.

Список использованных источников

1. Матюхин, С. И. Измерение краевого угла смачивания как метод исследования адгезионных свойств поверхности и энергетического состояния молекул на границе раздела двух фаз / С. И. Матюхин, К. Ю. Фроленков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5, № 2. – С. 216–220.

2. *Bhushan, B.* Handbook of Micro/Nano Tribology. Second Edition / B. Bhushan. – New York: CRC Press, 1999. – 777 p.
3. *Bhushan, B.* Handbook of Nanotechnology / B. Bhushan. – New York: Springer, 2004. – 1258 p.
4. *Зиганшина, С. А.* Изучение с помощью атомно-силовой спектроскопии гидрофобных и гидрофильных молекулярных слоев на поверхности кремния / С. А. Зиганшина, А. П. Чукланов, А. А. Бухараев // Ежегодник. – Казань: ФизтехПресс, 2006.
5. *Комков, О. Ю.* Влияние жидкостного мениска на величину поверхностных сил / О. Ю. Комков // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 1.
6. *Рехвиашвили, С. Ш.* Новые аспекты в моделировании физических процессов в атомно-силовом микроскопе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / С. Ш. Рехвиашвили. – Нальчик, 2009. – 254 л.
7. *Білокінь, С. О.* Підвищення мікротвердості зондів АСМ шляхом модифікації їх тонкими плівками / С. О. Білокінь, І. А. Рева // Погляд у майбутнє приладобудування: V наук.-практ. конф. студентів та аспірантів: тез. доп., Київ, 24–25 квітня 2012 р. – Київ, 2012. – С. 140.
8. *Канашевич, Г. В.* Применение АСМ в исследовании поверхностей и функциональных слоев в оптических материалах, полученных методом электронной микрообработки / Г. В. Канашевич // 6-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл., Минск, 12–15 окт. 2004 г. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – С. 42–44.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОНДОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУЛЛЕРЕНОВ

М. А. Брич

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

Аннотация. Представлены результаты расчетов величины электрического тока для системы металл–фуллерен–металл, выполненных на основе квантовомеханических моделей. Характерными особенностями зависимости тока от напряжения для таких систем являются ее нелинейность и немонотонность, являющиеся следствием резонансного туннелирования электронов, и благодаря которым такие системы могут быть использованы для создания активных компонентов электронных устройств. Предложена постановка эксперимента по регистрации этих особенностей на основании электрических измерений при индентировании пленок фуллерита.

Ключевые слова: фуллерены, туннелирование, нелинейная проводимость.

Введение. Исследование переноса электрического заряда через отдельную молекулу и молекулярные кластеры представляет интерес для изучения свойств самих молекул, для интерпретации результатов зондовых измерений и для разработки устройств молекулярной электроники [1].

Схематически задача состоит в определении величины электрического тока в системе, включающей два электрода, разделенных небольшим зазором, и исследуемую молекулу (в данном случае – молекулу фуллерена), находящуюся в этом зазоре, при заданной разности потенциалов между электродами (рис. 1). Достаточно эффективным средством для расчета тока в таких системах является метод Ландауэра («transmission formalism») [2, 3], в соответствии с которым электроды рассматриваются как резервуары электронов, каждый из которых характеризуется своим значением химического потенциала электронов, а исследуемая молекула и зазор между электродами – как канал, соединяющий эти резервуары. Поскольку этот канал «узкий», то он не оказывает заметного влияния на квазиравновесное распределение электронов по состояниям в электродах. Значение электрического тока между электродами определяется выражением [2, 3]:

$$I = -(e/h) \int_{-\infty}^{\infty} dE \bar{T}(E) [f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)], \quad (1)$$

где $f_0(E) = (\exp(E/k_B T) + 1)^{-1}$ – функция Ферми – Дирака, описывающая распределение электронов по состояниям при данной температуре T ; E – энергия состояния; μ_1 и μ_2 – электрохимические потенциалы электрода-1 и электрода-2 соответственно, $(\mu_2 - \mu_1) = eV$; V – заданная разность потенциалов между

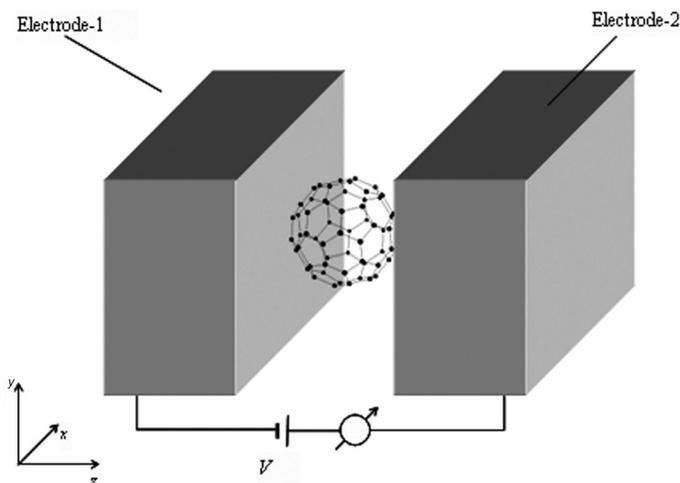


Рис. 1. Схематическое изображение системы для исследования электрического транспорта через молекулу C_{60}

электродами; e – заряд электрона. Трансмиссионная функция $\bar{T}(E)$ в (1), соответствующая потоку электронов с заданной энергией E в результате туннелирования через потенциальный барьер с дополнительным рассеянием электронов на фуллерене, рассчитывалась квантовомеханически на основании решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом, соответствующим электрону в электрическом поле с учетом сродства электрона к фуллерену [4]. В свою очередь электрическое поле определяется разностью потенциалов V и поляризуемостью фуллерена.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлена полученная в результате расчетов типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) рассматриваемой системы, для которой характерно наличие резкого скачка тока при некотором пороговом значении напряжения с последующим участком, соответствующим отрицательному значению дифференциальной проводимости. Такие особенности являются следствием резонансного туннелирования электронов, характерного для квантовых точек, в качестве которой в данном случае вы-

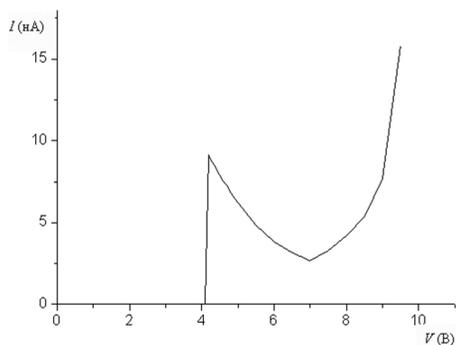


Рис. 2. Рассчитанная зависимость тока от напряжения для системы, показанной на рис. 1 (расстояние между фуллереном и поверхностью электродов составляет 0,3 нм; материал электродов – хром)

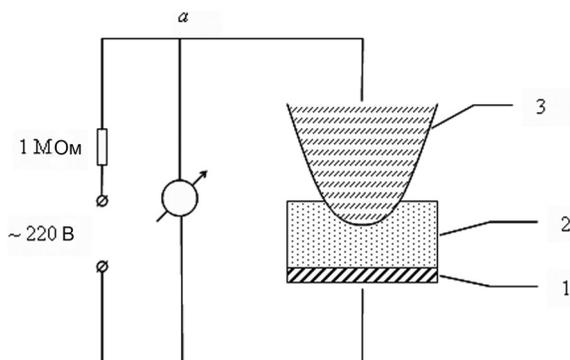


Рис. 3. Схема регистрации особенностей ВАХ фуллеренов, обусловленных резонансным туннелированием электронов через слой фуллерита: 1 – металлическая подложка; 2 – пленка фуллерита; 3 – острое металлическое зонда

ступает фуллерен. Аналогичные эффекты в настоящее время реализуются на основе полупроводниковых гетероструктур, находящих широкое применение в различных электронных устройствах. Использование для этих целей фуллеренов позволило бы значительно уменьшить размеры соответствующих устройств.

На данном этапе исследований актуальной задачей становится экспериментальная верификация моделей, используемых при расчетах, и уточнение значений входящих в нее параметров.

Прямое измерение ВАХ фуллеренов, в принципе, может быть осуществлено с помощью туннельного микроскопа.

Более простой и доступный подход может состоять в индентировании пленки фуллерита (молекулярного кристалла, образующегося при конденсации фуллеренов) с одновременным проведением электрических измерений с использованием простейшей схемы (рис. 3). Как показали расчеты ВАХ для систем, состоящих из большого числа фуллеренов [4, 5], для них сохраняется тот же качественный характер зависимости тока от напряжения, при этом величина порогового напряжения смещается в сторону больших значений с увеличением числа фуллеренов в слое. Этим обусловлена возможность регистрации особенностей ВАХ, характерных для отдельных молекул фуллерена, путем измерений на макрообразцах.

Результаты моделирования динамики токов и напряжений для схемы (рис. 3) представлены на рис. 4. Пороговый характер ВАХ фуллеренов проявляется в ограничении амплитуды выходного напряжения, тем большего, чем меньше расстояние между острием зонда и подложкой.

Заключение. Системы на основе фуллеренов обладают специфическими вольтамперными характеристиками, благодаря чему они могут быть использованы для создания активных компонентов электронных устройств. Преимущество фуллеренов перед другими представителями семейства углеродных

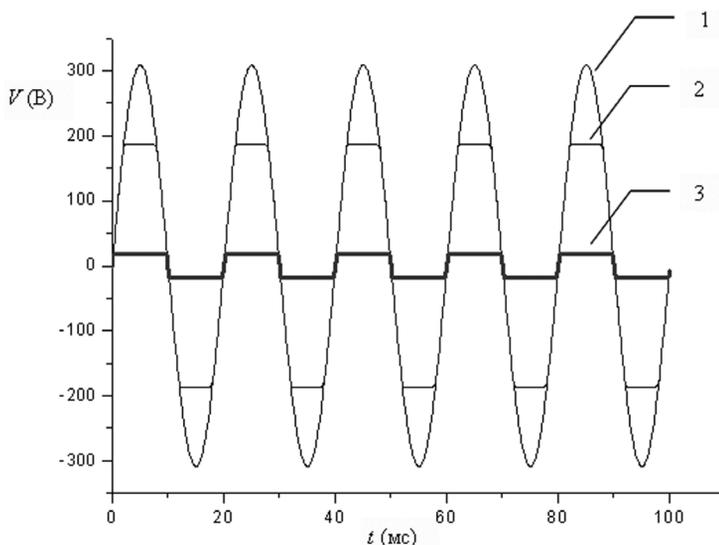


Рис. 4. Расчетные осциллограммы напряжения в точке a (рис. 3) при разных значениях расстояния δ между острием зонда и подложкой: 1 – $\delta = 1$ мкм, 2 – 100 нм, 3 – 10 нм

наноструктур (нанотрубки, графен), помимо их более низкой стоимости, состоит в том, что для них легче организовать массовое производство частиц с одинаковой структурой и размерами, что необходимо для изготовления устройств с воспроизводимыми электрическими параметрами. По сравнению с полупроводниковыми гетероструктурами, структуры на основе фуллеренов имеют меньшие размеры.

В настоящее время актуальным является экспериментальное исследование электрических характеристик фуллеренов, которое может быть осуществлено как с использованием СТМ, так и путем индентирования фуллерита.

Список использованных источников

1. Akkerman, H. B. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers / H. B. Akkerman, B. de Boer // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 013001.
2. Datta, S. Quantum Transport: Atom to Transistor / S. Datta. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 404 p.
3. Imry, Y. Conductance viewed as transmission / Y. Imry, R. Landauer // Reviews of Modern Physics. – 1999. – Vol. 71, N 2. – P. 306–312.
4. Britch, M. A. Numerical analysis of the electrical conduction in carbon nanostructures / M. A. Britch, K. V. Dobrego, L. I. Krasovskaya // J. Nanophotonics. – 2013. – Vol. 7, N 1. – P. 073098.
5. Britch, M. A. Fullerene-Based Systems as Components of Nanoelectronic Devices / M. A. Britch, K. V. Dobrego, L. I. Krasovskaya // New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations: Proc. Int. Conf., Minsk, June 11–15. – Minsk, 2013. – P. 55–56.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕЛКИХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ НА ЗУБНУЮ ЭМАЛЬ

С. М. Айзикович, Л. И. Крнев

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. На основании данных о распределении величины модуля Юнга по глубине (зубов человека и некоторых крупных животных) исследуется воздействие на эмаль небольшой твердой частицы ($r < 1$ мм), результат которого оценивается при решении задачи о внедрении сферического штампа в непрерывно-неоднородное полупространство.

Ключевые слова: эмаль, сферический штамп, непрерывно-неоднородное полупространство.

Введение. Коренные зубы человека и крупных животных приспособлены для перетирания достаточно твердой пищи. Анализируя изменение механических свойств зуба по глубине от поверхности можно заметить, что в нем выделяются 3 зоны: эмаль, дентин и пульпа. В работе J. Суу и соавт. [1] исследовалась эмаль верхнего второго моляра и оценивалась величина твердости эмалевых образцов и модуль Юнга. Измерения показали, что у поверхности эмали твердость была равна 6 ГПа, модуль Юнга – 115 ГПа. В области эмалево-дентинного соединения эти показатели были соответственно равны 3 и 70 ГПа. S. Poolthong и соавт. [2] использовали нанотехнику для измерения модуля упругости дентина при циклических и нециклических механических нагрузках, которые показали, что его величина находится в пределах 14,9–28,0 ГПа. Anqker и соавт. [3] изучали с помощью электронного микроскопа микромеханические свойства дентина коронок временных зубов. Диски для исследования получали при распиле по направлению оси зуба. Механическая нагрузка составляла 25 мН. В результате было установлено, что в среднем величина твердости дентина рядом с пульповой камерой составляет $0,52 \pm 0,24$ ГПа, величина модуля упругости – $11,59 \pm 3,95$ ГПа. В средней части дентина эти показатели выше и составили соответственно $0,85 \pm 0,19$ ГПа и $17,06 \pm 3,09$ ГПа. Дентин около эмалево-дентинной границы имел следующие показатели: $0,91 \pm 0,15$ и $16,33 \pm 3,83$ ГПа соответственно. Это означает, что у эмалево-дентинной границы механические свойства дентина наилучшие. Иными словами, твердость и эластичность дентина увеличиваются с удалением от пульпы. Самая большая толщина эмали в области бугров (1,7 мм), самая тонкая – в области шейки зуба (0,1 мм). Толщина эмали в фиссурах жевательной поверхности равна 0,6–0,7 мм.

Анализируя приведенные данные, можно построить распределение величины модуля Юнга по глубине. В том случае, когда на поверхность зуба в процессе разжевывания попадает небольшая твердая частица ($r < 1$ мм), эмаль

подвергается воздействию, результат которого можно оценить при использовании решения задачи о внедрении сферического штампа в непрерывно-неоднородное полупространство [4].

Постановка задачи о вдавливании сферического штампа в непрерывно-неоднородное полупространство. Недеформируемый сферический штамп вдавливается в верхнюю грань Γ упругого неоднородного полупространства силой P . С полупространством связана цилиндрическая система координат r, φ, z . Силы трения между штампом и полупространством предполагаются отсутствующими. Вне штампа полупространство не загружено. Штамп представляет осесимметричное тело с поперечным сечением $\Omega(r \leq a)$ и поверхностью основания $z = \psi(r)$.

Коэффициенты Ламе Λ и M полупространства с глубиной изменяются по закону:

- 1) $\Lambda = \Lambda_0(z), M = M_0(z), -H \leq z \leq 0;$
- 2) $\Lambda = \Lambda_1 = \Lambda_0(-H), M = M_1 = M_0(-H), -\infty < z < -H.$

Под действием центрально приложенной силы P штамп переместится в направлении оси z на величину δ . Граничные условия при сделанных предположениях имеют вид:

$$z = 0, \quad \tau_{zr} = \tau_{z\varphi} = 0, \quad \begin{cases} \sigma_z = 0, & r > a \\ w = -f(r) = -(\delta - \psi(r)), & r \leq a \end{cases}$$

Здесь $\sigma_z, \sigma_\varphi, \sigma_r$ – нормальные и $\tau_{rz}, \tau_{r\varphi}, \tau_{\varphi z}$ – касательные компоненты тензора напряжений, u, w – горизонтальная и вертикальная компоненты вектора перемещений.

Предполагаем, что на границе изменения закона неоднородности имеют место условия сопряжения:

$$\begin{aligned} \sigma_z^C(r, -H) &= \sigma_z^S(r, -H), \quad \tau_{rz}^C(r, -H) = \tau_{rz}^S(r, -H), \\ u^C(r, -H) &= u^S(r, -H), \quad w^C(r, -H) = w^S(r, -H). \end{aligned}$$

Требуется определить распределение контактных нормальных напряжений под штампом

$$\sigma_z(r, 0) = -p(r), \quad 0 < r \leq a,$$

размер зоны контакта a , связь между вдавливающей силой P и осадкой штампа χ , а также форму осадки поверхности основания вне штампа.

Так как края индентора не врезаются в поверхность полупространства, то должно выполняться соотношение $p(a) = 0$, которое используется для определения полуширины зоны контакта и накладывает некоторые ограничения на функцию $p(r)$.

Заметим также, что в связи с отсутствием сцепления индентора с поверхностью полупространства для корректной постановки задачи должно быть выполнено соотношение $p(a) \geq 0$ для всех $r \leq a$.

Замкнутое приближенное решение задачи о внедрении сферического штампа в неоднородное полупространство. Для решения поставленной задачи приведем ее к эквивалентному парному интегральному уравнению относительно $p(r)$.

$$\begin{cases} \int_0^{\infty} P(\alpha) L(\lambda\alpha) J_0(\alpha r) d\alpha = -\frac{1}{\Theta(0)} f(r), & 0 \leq r \leq 1; \\ \int_0^{\infty} P(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha = 0, & r > 1; \end{cases} \quad (1)$$

$$P(\alpha) = \int_0^1 p(\rho) J_0(\alpha\rho) \rho d\rho, \quad f(r) = \delta/a - ar^2/2R, \quad 0 \leq r \leq 1.$$

Здесь J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, R – радиус сферы, внедряемой в полупространство, $\lambda = H/a$ – характерный геометрический параметр задачи, $L(\lambda\alpha)$ – трансформанта ядра парного интегрального уравнения, $\Theta(0) = \frac{E(0)}{1-\nu}$.

Решение (1) ищется следующим образом: парное интегральное уравнение приводится к более простому виду, ядро аппроксимируется дробно-рациональным выражением $L(\lambda\alpha) \cong \prod_{i=1}^N \frac{\alpha^2 \lambda^2 + A_i^2}{\alpha^2 \lambda^2 + B_i^2}$, с помощью операционного исчисления находится решение, неизвестные коэффициенты в котором затем находятся обратными преобразованиями из решения линейной алгебраической системы.

Выражение для нормальных контактных напряжений представляется в виде

$$p(r) = \frac{2}{\pi} \Theta(0) \frac{a}{R} \left\{ 2L_N^{-1}(0) \sqrt{1-r^2} + \sum_{i=1}^N C_i A_i \lambda^{-1} \int_r^1 \frac{\text{sh}(A_i \lambda^{-1} \zeta)}{\sqrt{\zeta^2 - r^2}} d\zeta \right\}, \quad 0 \leq r \leq 1.$$

Линейная алгебраическая система уравнений для определения коэффициентов C_i имеет вид:

$$\sum_{i=1}^N C_i A_i \left(\frac{B_k \text{sh}(A_i \lambda^{-1}) + \text{ch}(A_i \lambda^{-1}) A_i}{(B_k^2 - A_i^2)} \right) + 2L_N(0)^{-1} \frac{B_k \lambda^{-1} + 1}{B_k^2 \lambda^{-2}} = 0, \quad 0 \leq r \leq 1.$$

Численный анализ решения задачи о внедрении сферического штампа в неоднородное основание, моделирующее зуб. Учитывая данные по исследованию механических свойств зубов, приведенные выше, при проведении

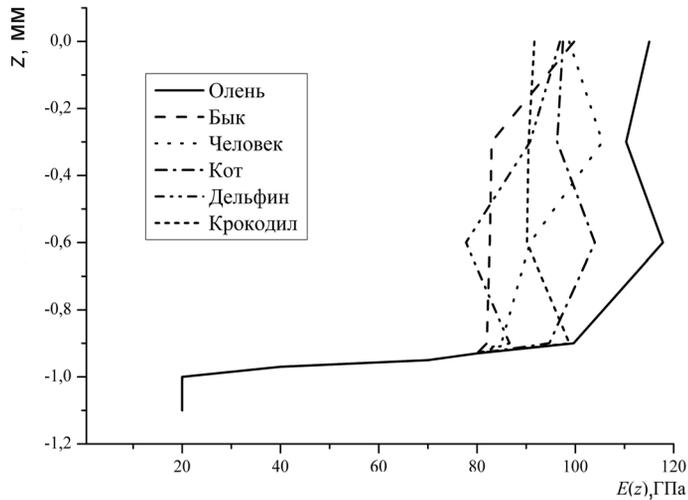


Рис. 1. Изменение модуля Юнга по глубине в зубной эмали и прилегающем слое дентина

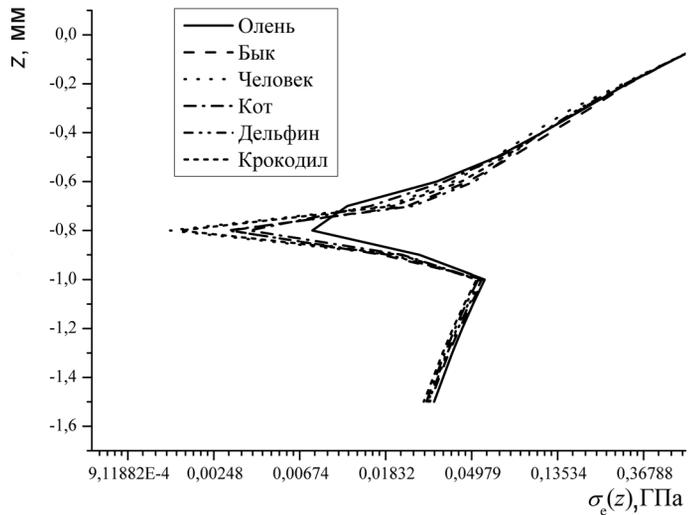


Рис. 2. Изменение эффективных напряжений по глубине вдоль оси симметрии

численных расчетов предполагалось, что модуль Юнга в пределах приповерхностной зоны зуба, соответствующей эмали, изменяется так, как показано на рис. 1. Для наглядности ось z выбрана в качестве оси ординат, а изменяемая функция отложена по оси абсцисс.

Характерной величиной для описания распределения напряжений в упругой среде является интенсивность девиаторных напряжений, которые мы будем также называть эффективными напряжениями

$$\sigma_e = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2},$$

где σ_n ($n=1,2,3$) – главные напряжения на площадках. В случае осесимметричной деформации

$$\sigma_2 = \sigma_\varphi, \quad \sigma_{1,3} = \frac{1}{2} \left[\sigma_r + \sigma_z \pm \sqrt{(\sigma_r - \sigma_z)^2 + 4\tau_{rz}^2} \right].$$

На рис. 2 приведены графики величин $\sigma_e(0, z)$ для рассматриваемых нами образцов вдоль оси симметрии по глубине.

Анализ рис. 2 показывает, что свойства эмали существенно отличаются от свойств дентина и в зоне их сопряжения происходит опасная концентрация эффективных (разрушающих) напряжений.

Список использованных источников

1. Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel / J. L. Cuy [et al.] // Arch Oral Biol. – 2002. – N 4. – P. 281–291.
2. Poolthong, S. Determination of elastic modulus of dentin by small spherical diamond indenters / S. Poolthong, T. Mori, M. W. Swain // Dent Mater J. – 2001. – N 3. – P. 227–236.
3. Anqker, L. Micro-mechanical characterization of the properties of primary tooth dentine / L. Anqker, M. V. Swain, N. Kilpatrick // J. Dent. – 2003. – N 4. – P. 261–267.
4. Айзикович, С. М. Внедрение сферического индентора в полупространство с функционально-градиентным упругим покрытием / С. М. Айзикович, Л. И. Кренин, И. С. Трубочник // Докл. Рос. акад. наук. – 2008. – Т. 418, № 2. – С. 188–192.

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

Д. Ю. Ханукаева¹, С. В. Калинин², А. Н. Филиппов¹,
А. В. Иевлев², А. С. Бузилов¹

¹*Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
Москва, Россия*

²*Center for Nanophase Materials Sciences, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, TN, USA*

Аннотация. На примере гранита проведено АСМ-исследование образца горной породы, имеющей полнокристаллическую структуру и состоящую из минералов с различными свойствами. Показана принципиальная возможность идентификации зерен минералов с различным химическим составом по их пьезоэлектрическому отклику.

Ключевые слова: АСМ, микроскопия пьезоотклика, наноструктура гранита.

Введение. Понимание строения и свойств минералов и горных пород является важным для широчайшего круга областей исследований: от ювелирного искусства до анализа глобальных геофизических процессов. Нефтегазодобывающая промышленность – одна из отраслей народного хозяйства, для развития которой необходимо понимание наноструктуры коллекторов нефти и газа, поскольку большая доля добываемых углеводородов извлекается из трещиновато-пористых пород. Эффективность нефтедобычи в мире в настоящее время колеблется от 30 до 60 %, т. е. половина и даже более запасов сырья остается неизвлеченной. Это часто связано с технологическими трудностями извлечения нефти или газа из микропористых пород. Для развития принципиально новых, экономически эффективных технологий добычи углеводородов крайне необходимо более глубокое понимание строения пород-коллекторов. Современные методики изучения строения минералов, используемые в литологии, включают преимущественно оптические и геохимические методы, а иногда термический анализ и электронную микроскопию. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) в литологии до настоящего времени, по-видимому, не применялась.

В данной работе методы сканирующей зондовой микроскопии были применены к изучению наноструктуры гранита, предоставленного кафедрой литологии РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Эта порода была выбрана в качестве тестового объекта исследования с достаточно хорошо известным составом и свойствами. Гранит имеет полнокристаллическую зернистую структуру, чему обязан своим названием (лат. *granum* – зерно), и состоит из полевых шпатов, кварца и слюды в приблизительном процентном соотношении 60:30:10 соответственно. Разновидности и окраска гранита определяются составом образующих его минералов. В данной работе использовался плагиогранит –

светло-серый гранит с резким преобладанием кислого плагиоклаза и относительно малым содержанием калиевого полевого шпата, придающего породе розовато-красную окраску. Плагиоклазы представляют собой натриево-кальциевые алюмосиликаты $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, иногда в виде примесей содержащие незначительное количество калия, бария, стронция, оксидов железа и др. В свою очередь, кварц или диоксид кремния SiO_2 – это кристалл с известным строением и свойствами. Тот факт, что он является пьезоэлектриком, послужил в данной работе поводом к применению силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Наконец, слюды являются алюмосиликатами калия, натрия, магния, железа, лития и др., но с несколько иными пропорциями химических элементов, чем полевые шпаты. Проведенный в Национальной лаборатории Oak Ridge, США рентгеноспектральный анализ (SEM/EDX) подтвердил наличие в исследуемом образце всех химических элементов, образующих плагиогранит.

АСМ-исследования проводились на кафедре высшей математики РГУ нефти и газа с использованием сканирующего зондового комплекса SmartSPM-1000 производства «AIST-NT» и в Центре изучения строения веществ на наноуровне Национальной лаборатории Oak Ridge (США) с использованием атомно-силового микроскопа MFP-3D производства «Asylum-Research». Для сканирования в полуконтактном и контактном режимах использовались кремниевые кантилеверы с радиусом кривизны зонда 10–30 нм, а для сканирования в режиме пьезоотклика – кремниевые кантилеверы с **Ст/Pt проводящим покрытием** и радиусом кривизны зонда не более 10 нм. Образец был предварительно отшлифован, а затем отполирован суспензией с размером частиц 0,05 мкм.

Результаты и их обсуждение. Изучение топографии отшлифованного образца в полуконтактном и контактном режимах сканирования позволяет выявить наличие пор, размеры и распределение которых легко поддаются статистическому анализу. Причем отдельные поры достигают микронных размеров, и локальное сканирование их поверхности позволяет разрешить элементы внутреннего рельефа пор, сравнимые с радиусом кривизны кантилевера. Как видно из рис. 1, поры имеют достаточно нерегулярную форму с острыми углами.

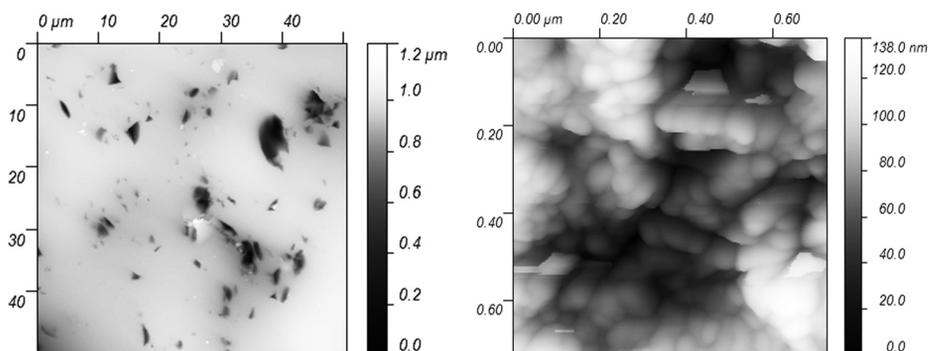


Рис. 1. Топография отшлифованной поверхности гранита (полуконтактный режим)

Следует отметить, что при моделировании течений в пористых средах поры обычно представляются цилиндрами, сферами или сфероидами, что вполне соответствует сведениям о строении порового пространства синтезированных пористых сред, например, мембран. Закономерности фильтрации в каналах с иными сечениями, обладающими углами и изломами, могут отличаться.

Для измерений в режиме пьезоотклика использовался отполированный образец. Оптическое изображение исследуемой поверхности показано на рис. 2 (оптический микроскоп Leica, объектив $\times 50$). Область сканирования (выделена квадратом) состоит из нескольких фрагментов, различающихся и оптически, и по элементному составу, зарегистрированному в ходе рентгеноспектрального анализа.

В основе метода силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика лежит обратный пьезоэлектрический эффект [1, 2], **характерный только для кристаллов**, принадлежащих к 20 определенным кристаллическим классам. Величина деформации кристалла, возникающей под действием внешнего электрического поля, зависит от взаимной ориентации напряженности поля и осей симметрии кристалла. Ввиду малости указанных деформаций они хорошо описываются в линейном приближении, в рамках которого абсолютные приращения размеров образца зависят только от внешней разности потенциалов и не зависят от размеров образца. Связь устанавливается через симметричный тензор пьезоэлектрических модулей. Порядок величин его компонент для одного из лучших пьезоэлектриков (кварца) составляет 10^{-12} Кл/Н, т. е. для растяжения (сжатия) образца даже на несколько нанометров вдоль пьезоэлектрической оси требуется приложить разность потенциалов в несколько тысяч вольт. В природном минерале ориентация кристаллов может быть хаотичной, и их деформации могут компенсировать друг друга. Поэтому даже при достаточно высоких напряжениях, прикладываемых к образцу, зарегистрировать деформацию его поверхности довольно трудно. Значительного увеличения эффекта можно добиться, прикладывая переменное электрическое поле частоты,

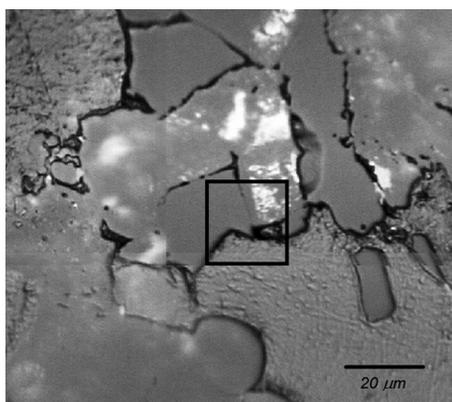


Рис. 2. Оптическое изображение исследуемой поверхности гранита

близкой к одной из собственных частот механических колебаний материала. На этом эффекте основаны пьезоэлектрические излучатели ультразвука. В АСМ используются частоты меньше ультразвуковых, однако благодаря возможности индуцировать в окрестности точки контакта зонда кантилевера и поверхности образца локальные поля очень высокой напряженности, вероятность обнаружения обратного пьезоэлектрического эффекта значительно возрастает.

Поскольку резонансная частота отклика материала заранее неизвестна и может меняться от точки к точке ввиду неоднородности состава образца, в данной работе применялся метод многочастотного возбуждения (**band excitation**) [3], в отличие от стандартного метода возбуждения колебаний одной заданной частоты. Сканирование поверхности производилось в контактном режиме кантилевером с проводящим покрытием; в каждой точке на него подавалось переменное напряжение с линейной частотной модуляцией в диапазоне 100 кГц вокруг резонансной частоты кантилевера в контакте с поверхностью 350 кГц. Механический отклик системы регистрировался стандартными методами обратной связи АСМ – по отклонению пятна фотодиода. Таким образом, в каждой точке поверхности фиксировался массив данных, содержащий набор частот вынуждающей силы и соответствующих частот, амплитуд и фаз отклика. Эти данные использовались в качестве параметров колебательной системы, которая моделировалась затухающим гармоническим осциллятором. Очевидно, регистрируемый сигнал включает механическое взаимодействие кантилевера и поверхности, которые представляют собой сложную колебательную систему, а не материальную точку. Кроме того, в регистрируемом сигнале имеются вклады от других процессов, протекающих в системе кантилевер–образец, а именно: возможно наличие электрического заряда на поверхности образца, наводящего электростатические поля, а также эффекта электрострикции. Причем разделение вкладов этих факторов в АСМ-данные представляет собой отдельную, отнюдь не простую задачу [4]. Тем не менее, эффективной моделью наблюдаемого процесса остается затухающий гармонический осциллятор, колебания которого описываются классическим уравнением

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = f(t), \quad (1)$$

где γ – коэффициент затухания; ω_0 – собственная частота свободных колебаний осциллятора; $f(t)$ – вынуждающая сила, пропорциональная прикладываемому напряжению; отклонение $x(t)$ ассоциируется со смещением кантилевера. Поскольку $F(t)$ меняется как $\sin(at^2/2)$, где $a = \text{const} > 0$, **аналитическое решение** уравнения (1) не удастся получить методом вариации произвольных постоянных. Используя преобразование Фурье, можно представить зависимость образа решения $\mathcal{F}(x(t)) = X(\omega)$ от образа вынуждающей силы $\mathcal{F}(f(t)) = F(\omega)$. Учитывая, что $\mathcal{F}(\dot{x}(t)) = i\omega X(\omega)$, $\mathcal{F}(\ddot{x}(t)) = -\omega^2 X(\omega)$, применим преобразование Фурье к уравнению (1)

$$-\omega^2 X(\omega) + i\gamma\omega X(\omega) + \omega_0^2 X(\omega) = F(\omega). \quad (2)$$

Если представить $f(t)$ в комплексной форме $F_0 e^{iat^2/2}$, то ее Фурье-образ примет вид $F(\omega) = \frac{F_0}{\sqrt{a}} e^{-\frac{i}{2}\left(\frac{\omega^2}{a} - \frac{\pi}{2}\right)}$, и решение для $X(\omega)$ получится из уравнения (2)

$$X(\omega) = \frac{F_0 e^{-\frac{i}{2}\left(\frac{\omega^2}{a} - \frac{\pi}{2}\right)}}{\sqrt{a}(\omega_0^2 + i\gamma\omega - \omega^2)}. \quad (3)$$

Вводя традиционное обозначение $\omega_0^2 + i\gamma\omega - \omega^2 = \rho e^{i\delta}$, $\rho = \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$, $\text{tg } \delta = \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}$, перепишем (3) в вещественной форме $X(\omega) = X_0 \sin\left(-\frac{\omega^2}{2a} + \varphi\right)$, где амплитуда $X_0 = F_0 / (\rho\sqrt{a})$ и фаза $\varphi = \frac{\pi}{4} - \delta$ с учетом вида их зависимости от ρ и δ обладают всеми свойствами амплитуды и фазы вынужденного колебания при наличии резонанса.

Параметры этих кривых находились численно с использованием программы и алгоритма, любезно предоставленного **Mahmut B. Okatan**, так, чтобы получить наилучшее приближение экспериментальных данных для каждой точки отсканированной области в рамках рассматриваемой модели. На рис. 3 (см. цветную вклейку) показаны карты распределения в пространстве частот резонансной амплитуды и собственной частоты гармонического осциллятора для всей области сканирования. Значения величин отображаются цветом. Кроме того, приводятся амплитудные резонансные кривые, построенные по экспериментальным данным для четырех различных областей, отмеченных цифрами на карте амплитуды.

Можно заметить, что контраст на карте амплитуды значительно больше, чем на карте частоты. То есть положения максимумов резонансных кривых различаются слабее, чем величины самих максимумов. Это может быть связано с тем, что исследуется один и тот же материал, но ориентация дипольных моментов его кристаллов в разных точках различна, что приводит к различию в величине отклика и примерному совпадению положений его максимума. Наиболее сильно выделяются параметры кривой № 4. Однако это, скорее всего, связано с максимально резким изменением рельефа поверхности в окрестности этой области: там имеется крупный дефект, заметный на рис. 2, а также выявленный при сканировании топографии (здесь не приводится). Различие между областями № 1 и № 2 на рис. 3 идеально коррелирует с особенностями оптического изображения. Четко разделяются две области с различным пьезоэлектрическим откликом. Сопоставление их с данными рентгеноспектрального анализа позволяет сделать вывод о наличии, по крайней мере, двух разных материалов в исследуемой части образца. Несомненно, имеется связь характеристик гармонического осциллятора, использованного для моделирования

пьезоэлектрического отклика, с рельефом поверхности. Например, текстура поверхности в областях № 2 и № 3 менее однородная, чем в области № 1, и такая же особенность наблюдается на картах амплитуды и частоты модельного осциллятора. Тем не менее, различие в величине резонансной амплитуды в 20–30 %, наблюдаемое между областями № 1 и № 3, нельзя отнести только лишь к особенностям топографии, ибо в таком масштабе эти области по высоте не различаются.

Заключение. Методы сканирующей зондовой микроскопии, по-видимому, впервые примененные к изучению горной породы (гранита) позволили идентифицировать зерна с различными физико-химическими свойствами на наноуровне, что представлялось затруднительным в рамках оптических методов, которым доступны по большей части только микрообъекты. Кроме того, нами показано, что АСМ-методики пригодны для описания строения пустотного пространства минерала, что крайне полезно для моделирования течений в микропористых коллекторах. Предложенный в работе метод может быть применен к исследованию других пород, а также объединен с иными средствами изучения структуры веществ.

Авторы искренне благодарят сотрудников CNMS ORNL А. Belianinov, Е. Strelcov, А. Tselev за внимание к работе и помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при поддержке CRDF-Global (проект FSAX-14-60158-0), РФФИ (проект 14-08-00893). Данная работа выполнялась в Центре наук о материалах на наноуровне Национальной лаборатории Oak Ridge при поддержке Подразделения исследовательского оборудования для пользователей Научного отдела Министерства энергетики США; заявка #2013-307.

Список использованных источников

1. Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy / O. Kolosov [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74 (21). – P. 4309–4312.
2. Kalinin, S. V. Local polarization dynamics in ferroelectric materials / S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, L. Q. Chen, B. J. Rodriguez // *Reports Prog. Phys.* – 2010. – Vol. 73 (5). – P. 056502.
3. Electrostrictive and electrostatic responses in contact mode voltage modulated Scanning Probe Microscopies / E. A. Eliseev [et al.] // *App. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104 (24). – (in press).
4. Jesse, S. Band excitation in scanning probe microscopy: signs of change / S. Jesse, S. V. Kalinin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – P. 464006–464022.

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарное заседание

| | |
|---|----|
| <i>Свириденко А. И.</i> Как сократить расстояние между нанонаукой и nanoиндустрией | 3 |
| <i>Суханова Т. Е., Вылегжанина М. Э., Сантурян Ю. Г., Волков А. Я., Кутин А. А., Гофман И. В., Панарин Е. Ф.</i> Атомно-силовая микроскопия нанокомпозитов на основе производных целлюлозы с наночастицами Ag | 13 |
| <i>Толстихина А. Л., Гайнутдинов Р. В., Белугина Н. В.</i> Комплексное исследование сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата методом атомно-силовой микроскопии | 21 |
| <i>Трушин О. С., Куприянов А. В., Амиров И. И.</i> Молекулярно-динамическое моделирование собственных вибраций металлического нанокантिलевера | 27 |

Секция I

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

| | |
|---|----|
| <i>Dzieciol A., Stelmachowski J., Nazaruk P., Rymuza Z., Abetkovskaia S. O., Pogotskaya I. V., Chizhik S. A.</i> The effect of nanoscale thickness of polymeric films deposited on silicon on friction studied with use of atomic force microscope | 32 |
| <i>Баран Л. В.</i> Структура и локальные механические свойства пленок фуллерит-алюминий с различной атомной долей металла | 36 |
| <i>Ануфрик С. С., Игнатовский М. И., Сазонко Г. Г., Тарковский В. В.</i> Морфология тонких пленок наночастиц золота и серебра, адсорбированных на стеклянных подложках из коллоидных растворов | 42 |
| <i>Кузнецова Т. А., Чижик С. А., Кравчук А. С., Ширяева Т. И., Судилова К. А.</i> Исследование процессов трения в жидкой среде методом атомно-силовой микроскопии | 47 |
| <i>Муравьева Т. И., Столярова О. О., Сачек Б. Я., Мезрин А. М., Загорский Д. Л.</i> Исследование микроструктуры и морфологии поверхности многокомпонентных алюминиевых сплавов | 51 |
| <i>Сильванович Д. А., Ташлыков И. С.</i> Топография поверхности CuInSe_2 пленок, осажденных на гибкие подложки | 59 |
| <i>Столярова О. О., Муравьева Т. И., Загорский Д. Л., Белов Н. А.</i> Исследование поверхности антифрикционных сплавов методами зондовой и электронной сканирующей микроскопии | 64 |
| <i>Ташлыкова-Бушкевич И. И., Яковенко Ю. С., Куликаускас В. С., Барайшук С. М., Шенелевич В. Г., Ташлыков И. С.</i> Морфология и элементный состав как факторы, определяющие смачиваемость поверхностей фольг сплавов алюминия, полученных высокоскоростной кристаллизацией | 72 |
| <i>Чумаков А. С., Горбачев И. А., Ермаков А. В., Ким В. П., Глуховской Е. Г.</i> Ленгмюровские монослои в электрическом поле | 78 |

Секция 2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

| | |
|---|-----|
| <i>Барайшук С. М., Башкиров С. А.</i> Атомно-силовая микроскопия для изучения поверхности тонких пленок SnS, получаемых методом «горячей стенки» | 84 |
| <i>Vylegzhanina M. E., Sukhanova T. E., Volkov A. Ya., Subbotina L. I., Svetlichnyi V. M.</i> AFM analysis nanocomposites based on polyamidoimides and polyhedral oligomer silsesquioxane nanoparticles | 89 |
| <i>Губанова Г. Н., Вылегжанина М. Э., Кононова С. В., Лаврентьев В. К., Суханова Т. Е.</i> Морфология и структура термостойких нанокмозитов с тубулярными гидросиликатами | 95 |
| <i>Красковский А. Н., Гилевская К. С., Скопцов Е. А., Грачева Е. А., Куликовская В. И., Агабеков В. Е.</i> Морфология и упругие свойства полисахаридных пленок | 101 |
| <i>Kulikouskaya V. I., Binhussain M. A. A., Agabekov V. E.</i> Determination of conditions for selective modification of polymer honeycomb films surface by silver nanoparticles | 108 |
| <i>Мельникова Г. Б.</i> Современные методы для изучения структуры и свойств поверхности полимерных мембран | 112 |
| <i>Парибок И. В., Агабеков В. Е.</i> АСМ-исследование морфологии поверхности мультислоев полиэтиленимин/карбоксиметилцеллюлоза | 118 |
| <i>Потапов А. Л., Иванова Н. А., Дайнеко О. А., Агабеков В. Е., Бен-Хусаин М.</i> Поверхностное распределение наночастиц серебра, сформированных в поливинилспиртовой пленке | 124 |

Секция 3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

| | |
|---|-----|
| <i>Игнатовский М. И., Карев Б. Д., Карев Д. Б.</i> Деструкция поверхности гиалинового хряща | 129 |
| <i>Константинова Е. Э., Цапаева Н. Л., Чижик С. А., Дрозд Е. С., Кужель Н. С., Мычко М. Е., Спиридонова О. С.</i> АСМ-параметры морфологии и упругих характеристик эритроцитов при остром коронарном синдроме | 135 |
| <i>Kukhareenko L. V., Schimmel Th., Fuchs H., Barczewski M., Shman T. V., Tarasova A. V.</i> Atomic force microscopy investigation of irradiated skin fibroblasts | 138 |
| <i>Никитина И. А., Стародубцева М. Н., Грицук А. И.</i> Количественные АСМ-параметры состояния клетки | 142 |
| <i>Стародубцев И. Е., Стародубцева М. Н.</i> Оценка фрактальной размерности АСМ-изображений методом подсчета кубов | 146 |
| <i>Стародубцева М. Н., Егоренков Н. И., Дрозд Е. С.</i> АСМ-анализ структурно-механических свойств фибробластов и эпителиальных клеток рака легкого человека А549 | 150 |

Секция 4

НОВЫЕ МЕТОДИКИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

| | |
|--|-----|
| <i>Абетковская С. О., Лактюшина Т. В., Чикунов В. В., Чижик С. А.</i> Влияние режимов взаимодействия зонда и образца на качество изображений динамической атомно-силовой микроскопии | 155 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| <i>Билоконь С. А., Бондаренко М. А., Андриенко В. А., Бондаренко Ю. Ю., Яценко И. В.</i> Минимизация влияния капиллярных сил при исследовании поверхностей изделий на- ноэлектроники в контактном режиме атомно-силового микроскопа | 164 |
| <i>Брич М. А.</i> Моделирование зондовых измерений электрических характеристик фул- леренов | 169 |
| <i>Айзикович С. М., Крнев Л. И.</i> Исследование воздействия мелких твердых частиц на зуб- ную эмаль | 173 |
| <i>Ханукаева Д. Ю., Калинин С. В., Филиппов А. Н., Иевлев А. В., Бузилов А. С.</i> Сканиру- ющая зондовая микроскопия микроструктуры минералов | 178 |

Научное издание

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Сборник докладов
XI Международной конференции

Минск, 21–24 октября 2014 г.

Редакторы *И. С. Александрович, Т. Е. Янчук*
Художественный редактор *В. А. Жаховец*
Технический редактор *О. А. Толстая*
Компьютерная верстка *О. Л. Смольской*

Подписано в печать 15.10.2014. Формат 70×100^{1/16}. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 15,11+0,47 вкл. Уч.-изд. л. 13,8. Тираж 120 экз. Заказ 174.

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.