

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

XIII Международная конференция,
Минск, 16–19 октября 2018 г.

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Минск
«Беларуская навука»
2018

УДК [620.3+53.086:77.026.34](082)
ББК 30.6я43
М54

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор С. А. Чижик (председатель),
кандидат технических наук Т. А. Кузнецова,
кандидат технических наук Г. Б. Мельникова,
кандидат технических наук А. Л. Худолей,
кандидат физико-математических наук А. А. Маханек,
В. А. Лапицкая, Т. И. Зубарь

Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии :
М54 сб. докл. XIII Междунар. конф., Минск, 16–19 окт. 2018 г. / Нац. акад.
наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.:
С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2018. – 353 с.
ISBN 978-985-08-2362-5.

Представлены материалы XIII Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ-2018). Содержание докладов отражает последние достижения ученых Беларуси и России, а также исследователей Швейцарии, Польши, Болгарии, Украины, Азербайджана в применении и развитии методов сканирующей зондовой микроскопии для решения научных и технических задач, затрагиваются фундаментальные и прикладные вопросы физики, химии и биологии.

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

УДК [620.3+53.086:77.026.34](082)
ББК 30.6я43

ISBN 978-985-08-2362-5

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова, 2018
© Оформление. РУП «Издательский
дом «Беларуская навука», 2018

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

УДК 621

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР «НАНОДИАГНОСТИКА И СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» В БЕЛАРУСИ

С. А. Чижик¹, Т. А. Кузнецова¹, С. А. Филатов¹, Л. В. Маркова²,
В. А. Пилипенко³, А. Н. Рогожник⁴, В. Б. Макаревич⁵

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

²Центр коллективного пользования «Исследования и испытания материалов ГНУ
Институт порошковой металлургии», ГНПО ПМ, Минск, Беларусь

³НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», Минск, Беларусь

⁴ОАО «Оптоэлектронные системы» холдинга «Планар», Минск, Беларусь

⁵Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный
институт метрологии», Минск, Беларусь

В статье дана структура Республиканского научно-технологического центра нанодиагностики и сканирующих зондовых технологий, включающего в себя организации академической, университетской и отраслевой науки. Описаны основные задачи и цели Центра.

Ключевые слова: *наноиндустрия, нанометрология, ассоциативный кластер, сканирующие зондовые технологии, задачи центра.*

Наноиндустрия становится одной из новых перспективных отраслей экономики. Основным фактором прогресса в этом направлении являются новые материалы и структуры с уникальными свойствами, создаваемые с использованием нанотехнологий. Однако, без использования методов нанодиагностики и нанометрологии невозможно освоить нанопroduкцию с воспроизводимыми характеристиками. Высокая стоимость оборудования для нанодиагностики, обеспечение его высококвалифицированной эксплуатации делают обоснованным формирование распределенного центра коллективного пользования в Республике Беларусь. Кроме того, методики и оборудование нанодиагностики и нанометрологии являются востребованным продуктом и могут стать важной позицией высокотехнологичного экспорта.

В связи с этим в Беларуси создан Республиканский научно-технологический центр нанодиагностики и сканирующих зондовых технологий (далее – Центр), который представляет ассоциативный кластер в составе Отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем Института тепло-

и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Центра коллективного пользования «Исследования и испытания материалов ГНУ Институт порошковой металлургии» ГНПО ПМ, НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», ОАО «Оптоэлектронные системы» холдинга «Планар», отдела геометрических измерений БелГИМ, кафедры микро- и нанотехники факультета приборостроения БНТУ и других организаций Республики Беларусь, имеющих значительные заделы и потенциал развития нанодиагностики.

Целью создания Центра является объединение возможностей организаций академической, университетской и отраслевой науки по коллективному использованию, метрологической сертификации и разработке измерительного и специализированного оборудования для проведения исследований, оценки свойств наноструктур и отдельных нанообъектов. В сферу деятельности создаваемого кластера входят также разработка и изготовление диагностического, контрольно-измерительного и метрологического оборудования, необходимого для характеристики наноматериалов и изделий из них, в первую очередь, с использованием сканирующих зондовых технологий.

Задачи работы Центра:

- оценка современных тенденций и проведение научных исследований по разработке теоретических и прикладных аспектов атомно-силовой микроскопии;

- разработка алгоритмов электронного управления сканирующим зондовым микроскопом при реализации новых режимов измерений и программного обеспечения для обработки результатов измерений;

- освоение в производстве новых приборов для нанодиагностики и наноиндустрии;

- реализация функций центра коллективного пользования в области нанотехнологий;

- метрологическое обеспечение и сертификация средств измерения в наномасштабе, а также стандартизация и сертификация продукции наноиндустрии;

- предоставление оборудования и кадрового потенциала научных лабораторий для подготовки специалистов в области нанотехнологий (на стадии базового высшего образования, магистратуры и аспирантуры).

Среди ожидаемых научных результатов Центра можно указать теоретические модели физики и механики взаимодействия зонд–образец в статическом и динамическом режимах на микро- и наномасштабе; развитие технологий капиллярно-транспортного осаждения материалов и получение закономерностей поведения материалов в нанообъемах; разработка закономерностей динамической силовой спектроскопии и осциллирующей экспресс-трибометрии; создание теории и алгоритмов нового метода нанотомографии; разработка и реализация новых процедур и режимов атомно-силовой микроскопии, в т. ч. при совмещении с оптической флуоресцентной микроскопией.

Ожидаемые практические результаты Центра будут включать разработку и освоение в производстве новых типов и моделей сканирующих зондовых микроскопов для задач материаловедения, инженерии поверхности, субмикронной и наноэлектроники, клеточных биотехнологий.

Освоение и разработка новых смежных технологий: пьезоэлектрические актуаторы и двигатели-позиционеры; лазерные измерители наноперемещений; электронные блоки управления с обратной связью; программное обеспечение 3D-визуализации изображений и др.

Будет также обсужден приборный потенциал организаций кластера и необходимость его переоснащения, международное сотрудничество в рамках кластера, подготовка кадров в области нанодиагностики.

УДК 678.674

РОЛЬ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А. И. Свириденко, А. В. Кравцевич, Л. И. Шашура

Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения – Гродненский филиал Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

Представлен краткий анализ возможных причин несоответствия теоретических предпосылок ожидаемого многократного увеличения физических и механических характеристик промышленных полимерных композитов методами модификации наночастицами полимерных матричных термопластов из-за образующихся в них малоизученных комплексов разнообразных морфологических структур. В связи с этим все активнее обсуждается мнение о необходимости активизации инженерно-технологических направлений поиска новых решений модернизации матричных полимеров, в частности, путем воздействия повышенных давлений при диспергировании в жидких средах агрегатов из наночастиц и для создания условий для механического уплотнения и монолитизации в полимерной матрице образующихся наноструктур.

Ключевые слова: *нанокмпозиты, наносuspензии, диспергирование, технологическое давление, механические и физические свойства.*

Введение. В 2019 г. исполнится 50 лет знаменитой лекции Ричарда Фейнмана в Калифорнийском технологическом университете, посвященной открытию наномира. Он спрашивал: «Какими будут свойства материалов, если мы действительно сможем располагать атомы так, как нужно?» Но он же и предупреждал: «В наноразмерных объектах атомы ведут себя иначе, чем в макромасштабах». В последние 20–30 лет особенно активно происходит развитие

нанонауки в таких актуальных направлениях, как нанофизика, нанохимия, наномеханика, являющихся основой наноматериаловедения. Однако, очевидно, что переток получаемых ими новых знаний, сугубо научных данных в прикладные наноматериаловедческие отрасли недостаточен.

Видимо, углубление исследователей в изучение структурных представлений о «наноармировании» в механизмы физических, химических и физико-химических взаимодействий нанонаполнителей с полимерными молекулами и надмолекулярными структурами в технологических процессах их совмещения не дают достаточно полных научных данных для осуществленного повышения характеристик нанокompозитных материалов. Это сдерживает разработку и передачу в крупнотоннажную промышленность экономически целесообразных рекомендаций по существенному улучшению в результате наномодифицирования вышеназванных характеристик полимерных материалов с целью повышения ее конкурентоспособности, что остро необходимо для развития инженерных представлений о конструировании и формировании новых полимерных композитных систем.

Почему нанокompозиты существенно не превосходят микрoкompозиты?

На основе доступных авторам литературных источников и материалов собственных материаловедческих исследований затронем проблемы, связанные с подбором и модификацией наполнителей – наночастиц и полимерных матриц, а также нано- и микрофазные взаимодействия при их совмещении и влияния на уровень достигаемых в настоящее время конструкционных свойств формируемых композитов.

Эти вопросы существуют уже достаточно давно, но особенно остро стали возникать в последние примерно 10–15 лет. Исследователи разных стран стали искать причины расхождения теоретических и ожидаемых высоких эффектов наномодификации промышленных многотоннажных матричных термопластов. В частности, в препринте «How Nano are Nanocomposites?» [1] был опубликован доклад американской научной группы из университета Цинциннати и исследовательской Лаборатории авиационных сил, в котором был сформулирован ответ на выше заданный в заголовке статьи вопрос: «...the answer is «notvery» (не очень!)». Объясняется это наличием крупномасштабной разупорядоченности полимерных структур, которая повсеместно наблюдается у нанокompозитов вне зависимости от уровня их диспергирования. С этим ответом соглашаются немало авторов в английских и русскоязычных публикациях. Эта же тема была затронута и на нашей конференции в 2016 г.

В последние годы среди исследователей, занимающихся наномодифицированными композитами, все четче звучит мнение о том, что их свойства определяются не столько взаимодействием наполнителей и матричных молекулярных структур, сколько их образованиями на крупномасштабном морфологическом уровне. В реальных условиях возможности равномерного распределения в полимерной матрице наночастиц уменьшаются при увеличении их размеров в диапазоне от 10 до 80 нм. В результате методы диспергирования

наномодификаторов и размещения в образующихся новых структурах не обеспечивают эффективного их взаимодействия с термопластами, находятся в состоянии поиска. Так, автор докторской диссертации [2], применяя методы изучения молекулярных систем, базирующиеся на принципах многомасштабного моделирования по общей схеме «химическая структура компонентов + состав системы + свойства среды → модель / расчетный метод» → свойство», показал, что свойствами нанокompозитов можно управлять посредством изменения весовой доли и характеристик поверхности неорганической компоненты. Автор публикации [3] считает, что для каждого типа наполнителя существует предельная степень наполнения, в конечном итоге определяющая максимально возможное усиление нанокompозита.

В приведенных суждениях результаты фундаментальных исследований приблизились к прикладным выводам многих исследователей, ищущих новые пути совершенствования структуры и свойств наномодифицированных полимерных систем, а также методов их контроля, в т. ч. с помощью атомно-силовой микроскопии в местах их проектирования и формирования изделий из них. Перечень направлений таких попыток расширяется. Затронем только одно из них: *влияние повышенных технологических давлений на различных стадиях подготовки и осуществления формирования дисперсно-модифицированных термопластичных полимерных композитов.*

Примеры влияния повышенного технологического давления

Одной из важных особенностей полимерных термопластичных материалов является наличие в их структуре пор (табл. 1) [4, 5].

Таблица 1. Коэффициенты молекулярной упаковки кристаллических термопластов

Название полимера	Тип элементарной ячейки	Плотность, г/см ³	Коэффициент упаковки, K
Полиэтилен	ромбическая	1,00	0,736–0,740
	псевдомоноклинная	1,014–0,965	0,710
	триклинная	1,013	0,745
Полипропилен изотактический синдиотактический	моноклинная	0,936	0,693
	моноклинная	0,910	0,674
Полиамид	моноклинная	1,23	0,758

Из таблицы следует, что для вышеназванных термопластов «свободный объем», возникающий как избыточный при тепловом расширении тела и состоящий из флуктуационного объема и объема расширения, достигает весьма значительных размеров – от 0,290 до 0,326.

К этой теме возвращались с 60-х годов прошлого века, периодически осуществляя эксперименты по изучению влияния внешнего технологического давления на плотность, прочность, изменения степени кристалличности и других

характеристик термопластов [7–10]. Однако, существенных результатов, полезных для промышленного использования в производстве объемных изделий, достигнуто не было.

Такие исследования выполняются в ряде зарубежных научных групп, в т. ч. в Гродненском научно-исследовательском центре – филиале ИТМО НАН Беларуси в рамках задания Белорусского фонда фундаментальных исследований.

Подготовка наносуспензий

Рассмотрим пример формирования наномодифицированных полимерных композитов путем введения наночастиц в матрицу в виде наносуспензий. Для их диспергирования была применена установка [11] на основе ультразвукового диспергатора (20 кГц), снабженного системой создания в ультразвуковой камере избыточного давления до 1 МПа, приборами для изменения активности кавитации (разработка БГУИР) и температуры обрабатываемой суспензии (рис. 1).

Базовой основой суспензии была выбрана дистиллированная вода. В качестве дисперсной фазы использовали углеродный наноматериал (УНМ), полученный разложением углеводородов в плазме высоковольтного разряда (Лаборатория дисперсных систем ИТМО НАН Беларуси) [12].

При проведении экспериментов водную суспензию УНМ подвергали ультразвуковому воздействию при избыточном давлении ($P_{\text{изб}}$): 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 МПа и отдельно 0,7 МПа в течение 20 минут. Через 2 минуты каждого эксперимента производили замеры температуры и активности кавитации. Эффективность диспергирования оценивали по величине оптической плотности суспензий, измеряемой на экспресс-фотоэлектрокалориметре ФЭК при длине волны $\lambda = 434$ нм.

На рис. 2 представлен график изменения значений полной активности кавитации при ультразвуковой обработке суспензий, содержащих 0,01; 0,05 и 0,1 % УНМ при различных значениях избыточного давления 0; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 МПа.

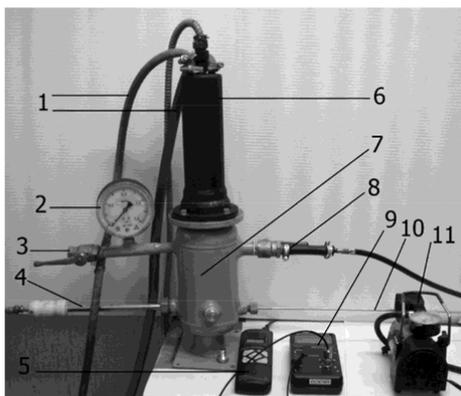


Рис. 1. Экспериментальная ультразвуковая установка для получения суспензий и исследования режимов диспергирования: 1 – система водного охлаждения магнитострикционного преобразователя, 2 – манометр, 3 – кран, 4 – гидрофон кавитометра, 5 – контактный термометр ТК-5, 6 – магнитострикционный преобразователь ИЛ 100-6/4, 7 – технологическая емкость, 8 – патрубок подачи сжатого воздуха, 9 – кавитометр ICA-4D, 10 – зонд контактного термометра, 11 – миникомпрессор.

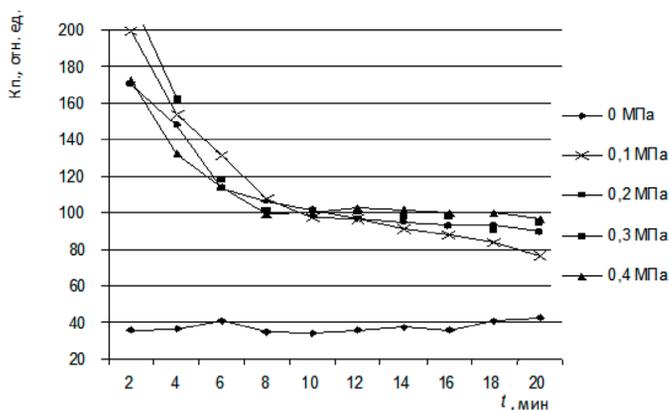


Рис. 2. Значение полной активности кавитации при УЗ-обработке суспензий

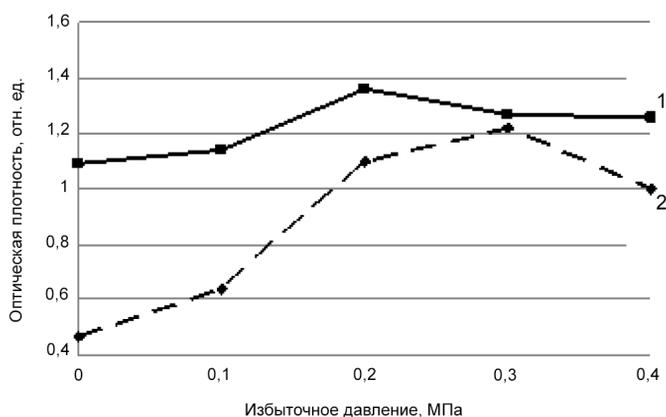


Рис. 3. Влияние избыточного давления на диспергирование 0,01 % суспензии УНМ:

1 – оптическая плотность суспензии в период изготовления;

2 – оптическая плотность суспензии через месяц после изготовления.

Судя по оптической плотности (рис. 3), наилучший результат был получен при диспергировании суспензии, содержащей 0,01 % УНМ. При этом в условиях эксперимента наиболее устойчивыми через месяц (образовывается минимальный осадок) оказались суспензии, полученные при $P_{\text{изб}} = 0,3$ МПа.

Максимум степени диспергирования наночастиц УНМ в условиях эксперимента был достигнут при давлении 0,2–0,3 МПа.

Представляют интерес результаты сравнения различных методов диспергирования наносуспензий различными способами: пневмораспылением, воздействием ультразвука, в т. ч. в комплексе с внешним давлением [12] (рис. 4).

Влияние технологического давления на электрофизические и механические характеристики. Изготовление образцов для электрофизических испытаний производилось методом прямого прессования и охлаждения под давлением расплава наномодифицированных полиамидных композитов. Составы наномодифицируемых композитов приведены в табл. 2.

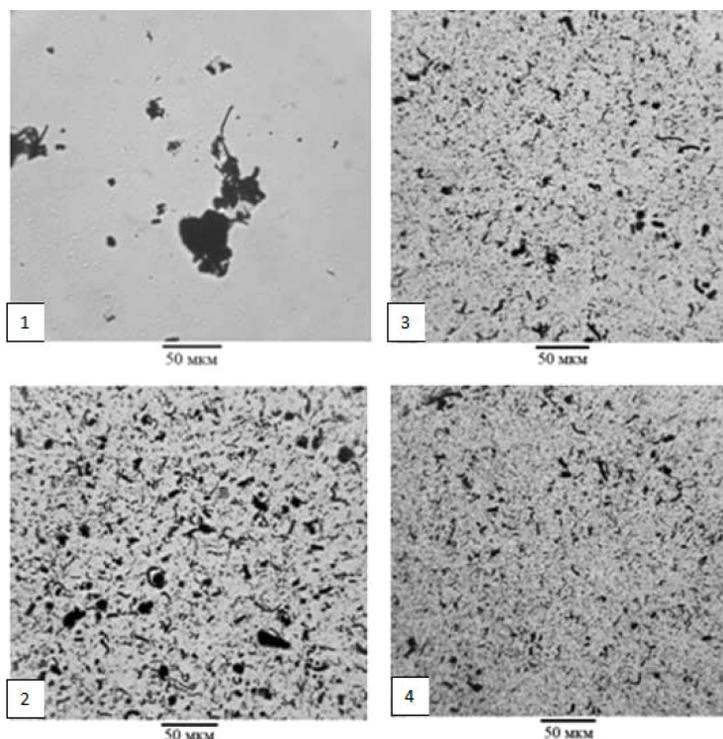


Рис. 4. Оптические микроснимки суспензий, полученные методами: 1 – пневмораспыление, 2 – ультразвуковым воздействием (УЗ), 3 – УЗ при избыточном давлении, 4 – комплексным воздействием: пневмораспыление, затем УЗ-воздействие при избыточном давлении 0,7 МПа

Таблица 2. Составы экспериментальных образцов

№ образца	Содержание компонента, масс. %		
	ПА-6	УНМ	Т 80
2	100	–	–
2	80	20	–
3	85	10	5
4	92,5	5	2,5

Пр и м е ч а н и е: УНМ – углеродный наноматериал – нанотрубки, полученные в ИТМО; Т 80 – наночастицы SiO_2 , полученные в Институте теоритической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СОРАН.

Электрофизические характеристики композиционных материалов оценивали по величине полного комплексного сопротивления $|Z|$ (кОМ) в диапазоне частот от 25 до 10^6 Гц на приборе «Измеритель иммитанса Е7-20». Влияние технологического давления на изменение $|Z|$ у композитов показано на рис. 5.

Анализ рис. 5 свидетельствует: у всех материалов, сформированных при повышении давления, полное комплексное сопротивление $|Z|$ уменьшалось:

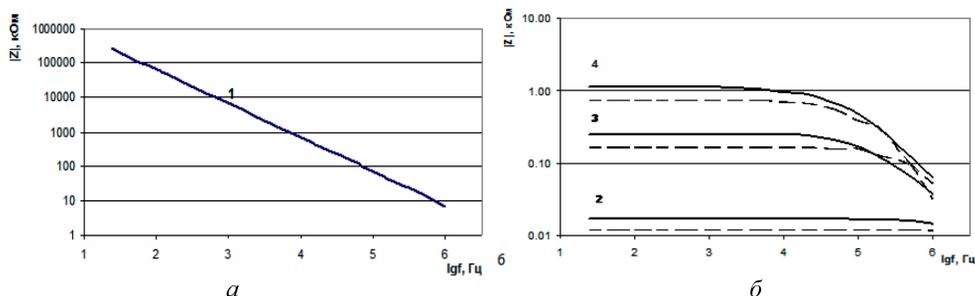


Рис. 5. Изменение электрического сопротивления композиционных материалов на основе ПА-6 в зависимости от частоты: *a* – полиамид, *б* – ПКМ на основе ПА-6 (номера образцов в таблице 2); сплошные линии – технологическое давление 3 МПа, пунктирные линии – технологическое давление 300 МПа

у образца № 4 примерно на 20 %, № 3 – на 25 %, № 2 – на 25–30 % по сравнению с образцом, сформированным при давлении 3 МПа. Также увеличилась плотность модифицированных материалов.

Прочность адгезионного соединения. Это главный элемент, обеспечивающий прочность армированных волокнами полимерных композитов. Наиболее крупными объемами производится полиэтилен, имеющий низкий модуль упругости (150–250 МПа) и прочность при изгибе (11,5 МПа). Были проведены сравнительные исследования влияния наномодифицирования и давления на прочность сдвига в моделях элементарных ячеек композита «матрица ПЭНД – армирующий элемент – ПА-6 волокно» (рис. 6) по методике, описанной в [14].

Из графиков следует, что наномодификация ПЭНД дает увеличение адгезионной прочности примерно в 1,2 раза (при нанонаполнении 0,5 % УНМ).

При использовании сравнительно небольшого внешнего давления (от 0,5 до 6 МПа) прочность адгезионного соединения (без модификаций) возросла

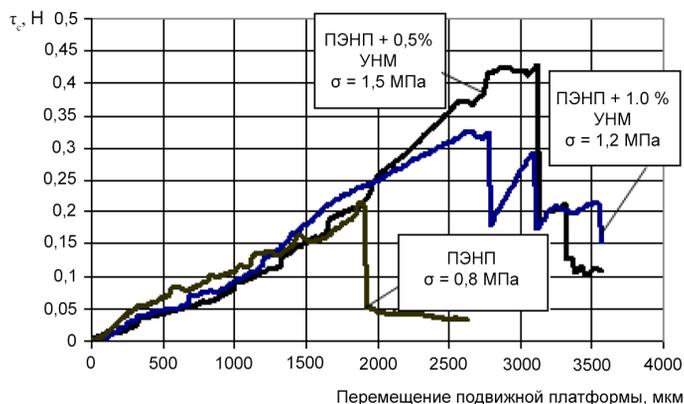


Рис. 6. Усилие сдвига (τ) адгезионного соединения волокно ПА-6 в контакте с матрицей из ненаполненного ПЭНП и ПЭНП, модифицированного 0,5 и 1,0 мас.% УНМ

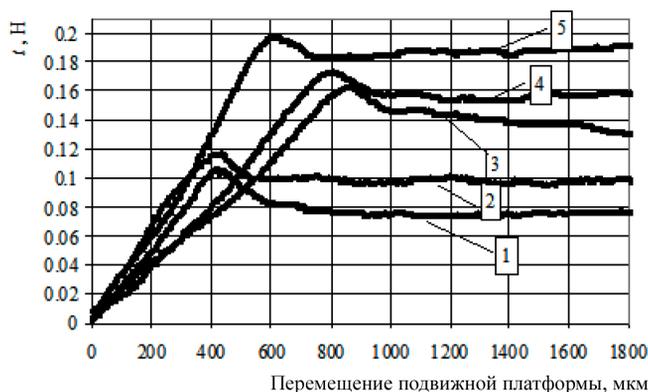


Рис. 7. Влияние внешнего давления на прочность сдвига и фрикционное сопротивление вытаскиванию полиамидного волокна из матричного полимера: 1 – без внешнего давления и при давлениях, 2 – 0,5 МПа, 3 – 1,2 МПа, 4 – 2,4 МПа, 5 – 6 МПа

в 12 раз. При этом наблюдаются значительные значения фрикционной составляющей усилий вытаскиваемых волокон из ячейки: при 6 МПа она равна 0,18 Н и при 1 МПа – 0,08 Н (рис. 7).

Закключение. В современных условиях в научных и технологических исследованиях эффективности способов управления структурой наномодифицируемых материалов основное внимание уделяется физическим, химическим, физико-химическим и т. п. методам, базирующимся преимущественно на современных теоретических знаниях. Однако достичь ожидаемых результатов при их использовании применительно к термопластичным полимерам промышленного производства пока не удастся. Предлагается расширить поиск механотехнологических методов повышения свойств названных материалов путем применения при формировании нанокомпозитов повышенных давлений (до 1000 МПа), позволяющих в определенной степени управлять формированием молекулярных и надмолекулярных структур в состоянии вязкотекучести и охлаждения. Существенную роль в изучение новых структур должна внести атомно-силовая микроскопия. Заводским лабораториям нужны экспресс-методы оценки распределения наночастиц в матрицах промышленных нанокомпозитов.

Работа выполняется в рамках задания Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. Schaefer, D. W. How Nano are Nanocomposites? (preprint) / D. W. Schaefer, R. S. Justice // Preprint, 2007. – 64 p.
2. Комаров, П. В. Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 02.00.04 / П. В. Комаров ; Твер. гос. ун-т. – Тверь, 2014. – 46 с.
3. Козлов, Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Успехи физических наук, 2015. – № 1. – Т. 185. – 2015. – С. 35–64.
4. Черемский, П. Г. Поры в твердом теле / П. Г. Черемский, В. В. Слезов, В. И. Бетехтин. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 373 с.

5. Аскадский, А. А. Введение в физикохимию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М. : Научный мир, 2009. – 384 с.
6. Бетехтин, В. Н. Пористость и механические свойства твердых тел / В. Н. Бетехтин // Актуальные проблемы прочности. – 2010. – Гл. 2. – С. 43–61.
7. Игонин, Л. А. Влияние внешнего давления на структуру и свойства полимеров / Л. А. Игонин // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Том (А) X, № 12. – С. 2713–2726.
8. Зубов, Ю. А. Кристаллизация и отжиг кристаллических полимеров под высоким давлением / Ю. А. Зубов, В. Н. Селихова, М. Б. Константинопольская, Н. Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – 16 А. – С. 454–461.
9. Привалко, В. П. Исследование сжимаемости наполненного полиметил метинзилата в высокоэластическом состоянии / В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Д. Бесклубенко, Г. П. Хмеленко // Физико-химические свойства и структура полимеров. – 1977. – С. 33–50.
10. Айнбиндер, С. Б. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях / С. Б. Айнбиндер, Э. Л. Тюнина, К. И. Цируле. – М. : «Химия», 1981. – 232 с.
11. Устройство для диспергирования и гомогенизации : патент 7179 Республика Беларусь: МПК7В02С 19/00 / А. И. Свириденко, М. И. Игнатовский, А. В. Кравцевич, В. А. Бородуля, В. В. Рубаник, О. Н. Махановская, Д. А. Багрец ; Заявитель Науч.-исслед. центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси, Институт технической акустики НАН Беларуси, № и 20100528. – Заявл. 07.06.2010, опубл. : 30.04.2011.
12. Микулич, С. Н. Исследование способов получения высокодисперсных суспензий углеродного материала / С. Н. Микулич [и др.] // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии, 2012. – С. 172–178.
13. Свириденко, А. И. Влияние давления и концентрации наноразмерного наполнителя на активность кавитации при УЗ-диспергировании суспензий / А. И. Свириденко [и др.] // Тепло- и массоперенос, 2016. – С. 144–148.
14. Свириденко, А. И. Модернизация метода «pull-out» исследования прочности адегезионного соединения «армирующее волокно- термопластичная матрица» / А. И. Свириденко [и др.] // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта ім. Янкі Купалы. – 2018. – № 1. – С. 62–72.

УДК 537.635

МАГНИТНО-СИЛОВАЯ РЕЗОНАНСНАЯ МИКРОСКОПИЯ

В. Л. Миронов

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

В докладе представлен обзор методик сканирующей зондовой микроскопии, основанных на взаимодействии магнитного зонда с исследуемым образцом. Основное внимание уделяется магнитно-силовой микроскопии, микроскопии вихревых токов и магнитно-резонансной силовой микроскопии. Обсуждается применение этих методик для исследования твердотельных наноструктур.

Ключевые слова: *магнитно-силовая микроскопия, микроскопия вихревых токов, магнитно-резонансная силовая микроскопия.*

Введение. В последнее время в исследованиях магнитных материалов широкое распространение получили методики сканирующей зондовой микроскопии, основанные на измерении резонансных свойств кантилевера с магнитной иглой. В простейшей модели колебания кантилевера описываются уравнением осциллятора следующего вида:

$$\ddot{z} + 2\gamma\dot{z} + \omega^2 z = \frac{1}{m} F_z(z, t), \quad (1)$$

где z – амплитуда колебаний кантилевера (ось z перпендикулярна плоскости образца), γ – константа затухания, ω – собственная резонансная частота кантилевера, m – приведенная масса кантилевера, F_z – проекция внешней силы, действующей на зонд со стороны образца. Данное уравнение содержит три основных параметра (γ , ω , F_z), которые зависят от типа взаимодействия зонда и образца. Если образец проводящий, то колебания магнитной иглы приводят к возникновению вихревых токов, которые приводят к дополнительному затуханию (γ) и демпфируют колебания. На этом эффекте основана микроскопия вихревых токов (МВТ) [1, 2]. Если образец состоит из магнитного материала, то в окружающем его пространстве создаются магнитные поля рассеяния, которые оказывают дополнительное силовое воздействие на кантилевер, изменяющее резонансную частоту системы (ω). На этом эффекте основаны колебательные методики магнитно-силовой микроскопии (МСМ) [3]. В последнее время получила развитие новая методика регистрации локальных СВЧ-свойств материалов – магнитно-резонансная силовая микроскопия (МРСМ), которая сочетает в себе преимущества магнитно-силовой микроскопии и методов резонансной СВЧ-диагностики [4]. Основной идеей МРСМ является регистрация локального силового взаимодействия (F_z) зонда магнитно-силового микроскопа с магнитным образцом, в условиях СВЧ-накачки.

В настоящем докладе обсуждается применение МСМ, МВТ и МРСМ для исследования планарных тонкопленочных ферромагнитных наноструктур.

Магнитно-силовая микроскопия.

В магнитно-силовом микроскопе на зонд действует сила со стороны образца, которая может быть представлена в следующем виде:

$$\vec{F} = \int_{V_p} \vec{\nabla} (\vec{M}_p(\vec{r}_p) \vec{H}_s(\vec{r} + \vec{r}_p)) dV_p. \quad (2)$$

Здесь \vec{M}_p – намагниченность зонда, \vec{H}_s – магнитное поле, создаваемое образцом в области зонда. Данная сила вызывает притяжение и отталкивание зонда (и изгиб кантилевера) от различных полюсов магнитных доменов. В резонансной МСМ изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера обусловлены z -компонентой градиента магнитной силы, действующей со стороны образца

$$\Delta A = -\frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \frac{\partial F_z}{\partial z}, \quad (3)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{Q}{k} \frac{\partial F_z}{\partial z}. \quad (4)$$

В данных формулах A_0 – исходная амплитуда колебаний, k – жесткость консоли, Q – добротность колебательной системы. В основном в МСМ-экспериментах регистрируются именно эти величины.

МСМ-методика применялась нами для исследований неоднородных состояний намагниченности в различных ферромагнитных наноструктурах. В качестве примера на рис. 1 (слева) приведены последовательные МСМ-изображения системы, состоящей из нанопроволоки и двух наночастиц, демонстрирующие основные этапы перемагничивания данной системы, обусловленные прохождением доменной стенки [5]. Явление пиннинга/депиннинга доменной стенки устанавливается по появлению (исчезновению) дополнительного полюса на МСМ-изображении системы.

Также недавно МСМ-методика была нами применена для исследования возможности управления доменной структурой многослойных пленок CoPt с перпендикулярной анизотропией с помощью локального облучения образцов сфокусированным пучком ионов He⁺ [6].

На рис. 1 (справа) приведено МСМ-изображение участка пленки CoPt, на которой создан массив областей, модифицированных ионным пучком. Видно, что характер доменной структуры изменяется существенно. В облученной области формируется регулярная решетка доменов с инвертированной намагниченностью.

Микроскопия вихревых токов.

Колебания магнитного зонда над проводящим образцом приводят к возбуждению вихревых токов, которые вызывают дополнительную диссипацию энергии колебаний кантилевера, что приводит к уменьшению амплитуды колебаний и уширению амплитудно-частотной характеристики зондового дат-

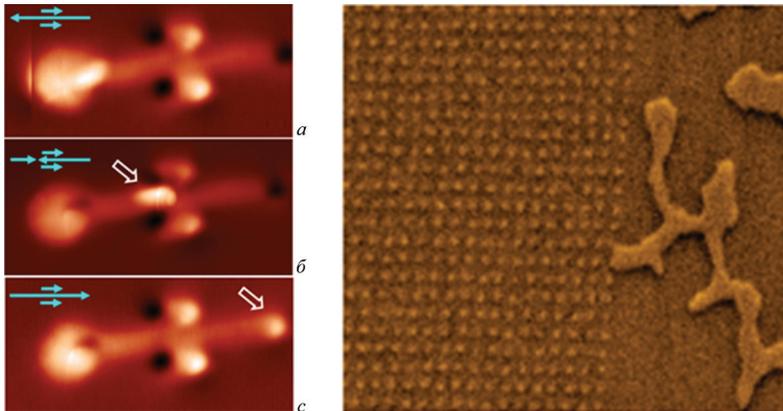


Рис. 1. Слева: последовательные МСМ-изображения системы нанопроволка-наночастицы: *a* – исходное состояние, *б* – после приложения поля 111 Oe, доменная стенка показана стрелкой, *с* – конечное состояние, стрелкой показано изменение контраста на конце нанопроволоки. Размер кадров 1500×4000 nm. Справа: доменная структура образца CoPt облученного ионами He⁺. Размер кадра 5000×5000 nm

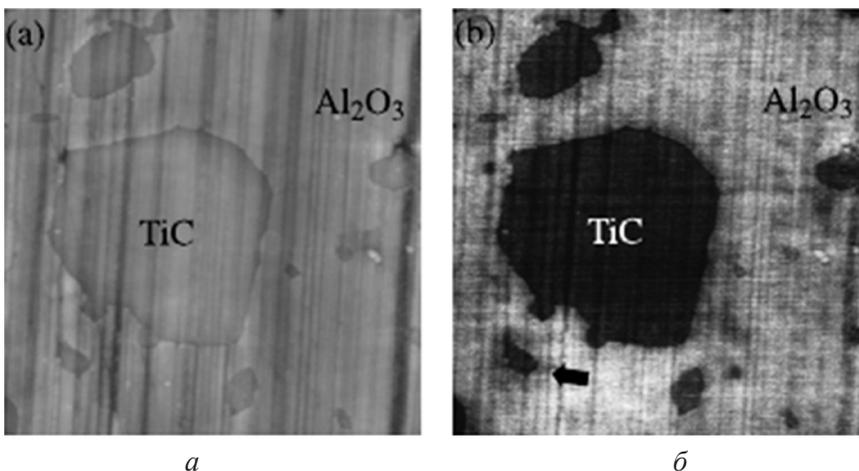


Рис. 2. *a* – АСМ-изображение островков TiC на подложке Al_2O_3 , *б* – соответствующее МВТ изображение данного участка. Размер кадров 5000×5000 nm. Из работы [1]

чика. На этом эффекте основана методика МВТ. В качестве примера на рис. 2 приведены изображения островков проводящего TiC на поверхности диэлектрической подложки Al_2O_3 [1]. Из рисунка видно существенное уменьшение амплитуды резонансных колебаний кантилевера в области островков. Данная методика с успехом применяется для исследования локальных электрических свойств проводящих наноструктур. Пространственное разрешение МВТ достигает величины 25 nm [2].

Явление генерации вихревых токов необходимо учитывать в МСМ-измерениях.

Магнитно-резонансная силовая микроскопия.

В МРСМ производится накачка образца СВЧ-излучением, модулированным по амплитуде на резонансной частоте кантилевера. Измеряемый в эксперименте МРСМ-отклик связан с раскачкой кантилевера силой взаимодействия между зондом и образцом, которая вызывает колебания зонда. Данную силу можно записать следующим образом:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \int_{V_{sample}} (\vec{m} \cdot \vec{h}) dV, \quad (5)$$

где \vec{h}_p – поле зонда в области образца, \vec{m} – квазистатическая компонента намагниченности образца, которая при СВЧ-накачке осциллирует с частотой, равной резонансной частоте кантилевера [4]. Раскачка кантилевера происходит за счет z -компоненты силы

$$F_z = - \int_{V_{sample}} \left(m_x \frac{\partial h_{px}}{\partial z} + m_z \frac{\partial h_{pz}}{\partial z} \right) dV. \quad (6)$$

Здесь учитывается, что образец может иметь как перпендикулярную z -компоненту, так и продольную (вдоль поверхности образца) компоненты намагниченности.

Нами проводились МРСМ-исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) в микрополосках пермаллоя с помощью магнитно-резонансного силового микроскопа, изготовленного в ИФМ РАН на базе вакуумного сканирующего зондового микроскопа «Solver HV» («НТ-МДТ», г. Зеленоград). Размеры микрополосок составляли $3000 \times 500 \times 30$ nm (рис. 3, *a*). Образец располагался на планарной закороченной полосковой линии в пучности магнитного СВЧ-поля. Внешнее подмагничивающее поле \vec{H} создавалось с помощью электромагнита постоянного тока (с рабочим диапазоном полей до 3 кОе).

В качестве примера на рис. 3 (*б*) приведено МРСМ-изображение участка массива микрополосок на частоте основного спин-волнового резонанса. Видно, что фактически измерения ФМР производятся с одной микрополоски пермаллоя.

На рис. 4 приведены МРСМ-спектры микрополосок при намагничивании вдоль короткой оси. Модельные распределения амплитуды колебаний намагниченности, соответствующие резонансным пикам приведены на рис. 4 (справа).

Интерпретация МРСМ-спектров и изображений осложняется сильным влиянием поля зонда на положение и интенсивность резонансных пиков [7].

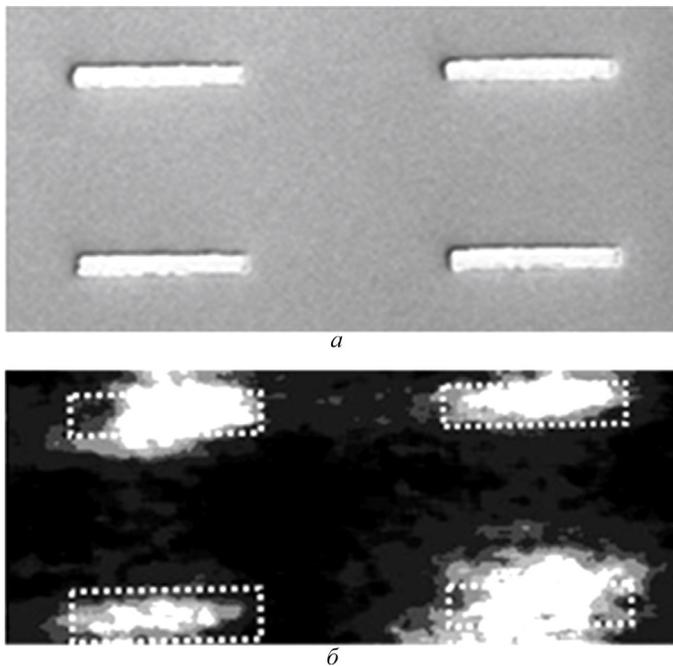


Рис. 3. *a* – СЭМ-изображение участка массива микрополосок пермаллоя,
б – МРСМ-изображение того же участка на частоте основного спин-волнового резонанса.
Размер кадров 11000×6000 nm

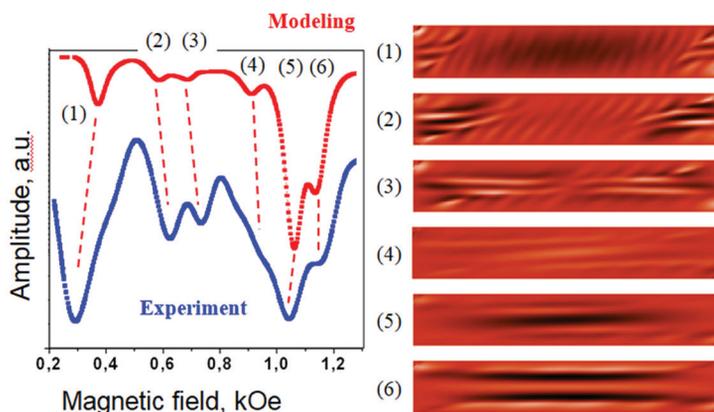


Рис. 4. Слева: экспериментальные и модельные MPCM-спектры микрополоски пермаллоя. Справа: распределения амплитуды колебаний намагниченности, соответствующие резонансным пикам. Размеры кадров 3000×500 nm

Кроме того, при MPCM-измерениях большую роль играют также эффекты демпфирования, вызванные вихревыми токами (МВТ), и сдвиг резонансной частоты колебаний кантилевера и траектории его движения над образцом, вызванные градиентом стационарной силы (МСМ).

Закключение. В данном докладе рассмотрены основные методики исследования магнитных, электрических и СВЧ-свойств магнитных образцов методами сканирующей магнитной резонансной микроскопии в применении к планарным твердотельным наноструктурам. Данные исследования поддерживаются Российским научным фондом (проект № 16-12-10254).

Литература

1. Hoffmann, B. Eddy current microscopy / B. Hoffmann, R. Houbertz, U. Hartmann // Appl. Phys. A. – 1998. – № 66. – P. 409–413.
2. Nalladega, V. Development of eddy current microscopy for high resolution electrical conductivity imaging using atomic force microscopy / V. Nalladega, S. Sathish, K. V. Jata, M. P. Blodgett // Rev. Sci. Instrum. – 2008. – № 79. – P. 073705 (2008).
3. Martin, Y. / Magnetic imaging by «force microscopy» with 1000 Å resolution / Y. Martin, H. K. Wickramasinghe // Appl. Phys. Lett. – 1987. – № 50. – P. 1455.
4. Rugar, D. Mechanical detection of magnetic resonance / D. Rugar, C. S. Yannoni, J. A. Sidles // Nature. – 1992. – № 360. – P. 563–566.
5. Mironov, V. L. Controlled Domain Wall Pinning in Permalloy Nanowire by Nanoparticle Stray Fields / V. L. Mironov, O. L. Ermolaeva, E. V. Skorohodov // IEEE Trans. Magn. – 2016. – № 52. – P. 1100607 (2016).
6. Ermolaeva, O. L. Magnetic Force Microscopy of Nanostructured Co/Pt Multilayer Films with Perpendicular Magnetization / O. L. Ermolaeva [et al.] // Materials. – 2017. – № 10. – P. 1034.
7. Скороходов, Е. В. Магнитно-резонансная силовая спектроскопия массива микрополосок пермаллоя / Е. В. Скороходов, М. В. Сапожников, В. Л. Миронов // Письма в ЖТФ. – 2018. – № 44. – С. 49–56.

NANOMOTION BASED DETECTION OF LIVING ORGANISM: MEDICAL AND ASTROBIOLOGICAL APPLICATIONS

S. Kasas¹, P. Stupar¹, A. Murray², L. Venturelli¹, Z. Harrold², W. Chomicki¹,
R. Foschia¹, A. C. Kohler¹, V. Pfannenstill³, K. Guérin¹,
A. Malovichko¹, G. Dietler¹

¹Laboratoire de Physique de la Matière Vivante, EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland

²Division of Earth and Ecosystem Sciences, DRI, Reno, Nevada, USA

³Technische Universität Wien, Institute of Applied Physics,

Wiedner Hauptstrasse 8-10, 1040 Wien, Austria

We recently demonstrated that the presence of living organisms onto an AFM cantilever induces nanometric scale oscillations of the lever [1]. The oscillations are detected relatively easily by using traditional AFMs or dedicated homemade devices. This technique can be applied to rapidly detect pathogens antibiotic susceptibility [2, 3], cancer cells sensitivity to antimetabolic drugs or assessing the presence of living organisms in hostile environment in a chemistry independent way [5].

Keywords: atomic force microscopy, nanomotion, life detection.

Results and Discussion. The technique we used in these experiments consists in attaching living organisms onto an AFM cantilever and monitoring its oscillations as a function of time and different chemicals that compromise the organism metabolism and/or viability. Depending on the sample, different adhesion strategies can be employed. Bacteria are usually cross-linked to the cantilever with glutaraldehyde, yeast cells with concanavalin A and mammalian cells with fibronectin. The cross linking agent is chosen in a way to strongly attach the living organism onto the cantilever without compromising its metabolism or survival. In a next step, the cantilever is introduced in the AFM analysis chamber that is eventually immersed in the appropriate nourishing medium.

Nanomotion experiments (fig. 1) can be carried on commercially available AFMs, such as Nanoscope III or JPK Nanowizard III or dedicated home-made devices that can detect nanomotion of microscopic organisms at a fraction of the cost of a traditional AFMs. We usually sample the cantilever nanomotion at a frequency of 10 to 20 kHz. Such a high sampling rate permits to monitor the cantilever resonance frequency and to assess the sensitivity of the detector. Measurements usually start 15 min after the insertion of the cantilever into the analysis chamber to avoid noise generated by the cantilever insertion and liquid exchange procedures. Optical images of the cantilever are also recorded to assess the attachment of the organisms before and after every liquid exchange. A first set of nanomotion measurements is con-

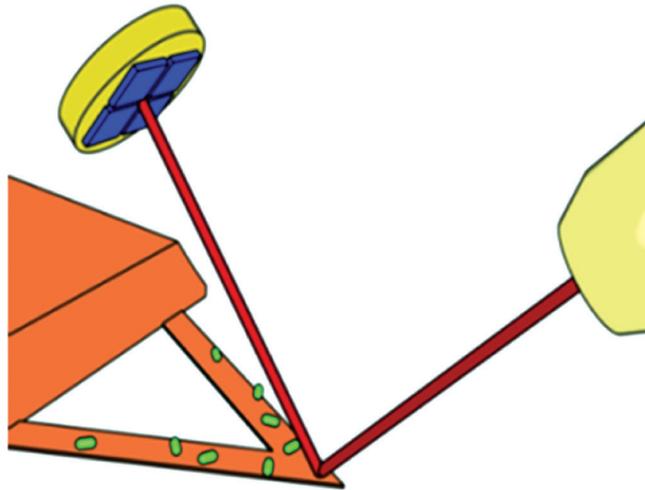


Fig. 1. Nanomotion detection technique: Living organisms (in green) are deposited onto an AFM cantilever (C). The cantilever oscillations are detected by using a laser beam that is reflected off the cantilever and illuminates a multi-segment photodiode

ducted in the appropriate culture medium for about 30 min. The culture medium is then exchanged with a chemical that affects the organism metabolism and/or viability, such as antibiotics for bacteria or antimetabolic drugs for mammalian cancer cells. A second round of measurements is then started for a duration that can last several hours. Finally the organism of interest is killed with a glutaraldehyde solution and the nanomotion signal of the cantilever is again recorded for about 60 min.

Data processing consists in filtering the cantilever z axis oscillations with a low pass filter to get rid of the deflections induced by the thermal drift. The variance of the signal is then calculated and displayed as a function of time.

We conducted numerous nanomotion measurements on different types of bacteria. We tested motile (*E. coli*) and immotile (*S. aureus*), gram positive and negative as well as rapidly and slowly growing bacteria. We explored as well other microscopic organisms such as mitochondria [4], fungi, vegetal, and normal as well cancerous mammalian cells. In every case, the living organisms induced nanometric scale oscillations of the AFM cantilever and these oscillations stopped once antibiotics, antifungals, or antimetabolic drugs compromised the viability of the cells (fig. 2).

In most of these experiments the cantilevers were loaded with 1000–2000 cells. However, by applying specific cell loading procedures it is possible to attach a single cell at the end of the cantilever. In such a case it becomes possible to observe the nanomotion pattern changes onto a single cell and its modifications upon cell division (cancer cells) or cell budding (yeast cells).

Among the different application domains of the technique, we will present the possibility to use nanomotion for rapid antibiotic sensitivity screening, antimetabolic

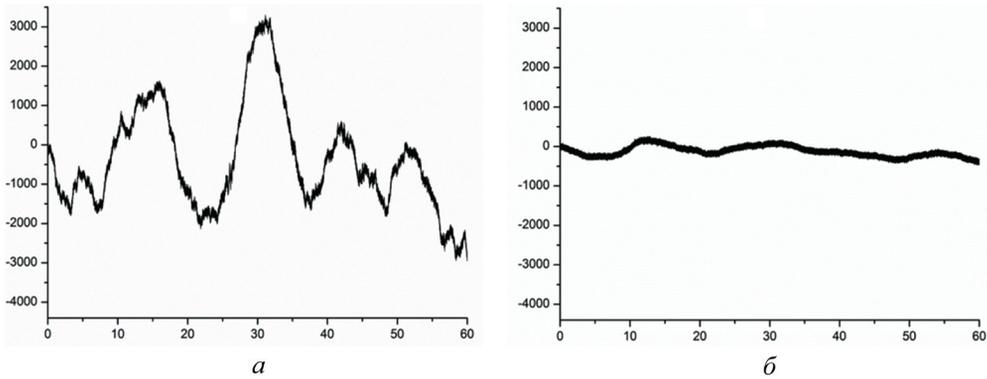


Fig. 2. Cantilever oscillations as a function of time (x axis) with living (left) and death (right panel) bacteria attached onto its surface

drug selection in cancer therapy and detection of living organisms in remote celestial bodies such as Mars or Europa [5].

In addition to the different applications of the technique, we will present various home-made devices we developed in our laboratory that can detect nanomotion of microscopic organisms at a fraction of the cost of a traditional AFM.

Conclusions. Nanomotion detection is a promising tool that can open novel avenues in numerous medical and fundamental research domains.

Acknowledgments. Authors were funded by the Swiss National Grants 200021-144321 and 407240_167137, the Gebert Rűf Stiftung GRS-024/14 and NASA NNH16ZDA001N-CLDTCH.

References

1. Longo, G. Rapid detection of bacterial resistance to antibiotics using AFM cantilevers as nanomechanical sensors / G. Longo [et al.] // Nature nanotechnology. – 2013. – Vol. 8. – № 7. – P. 522–6.
2. Stupar, P. Nanomechanical sensor applied to blood culture pellets: a fast approach to determine the antibiotic susceptibility against agents of bloodstream infections / P. Stupar [et al.] // Clin. Microbiol and Inf. – 2017. – Vol. 23. – № 6. – P. 400–5.

**EFFECT OF OXYGEN ON MECHANICAL PROPERTIES
OF Cr-O-N AND Zr-O-N COATINGS DEPOSITED USING
CATHODIC ARC EVAPORATION**

**B. Warcholinski¹, A. Gilewicz¹, A. S. Kuprin², G. N. Tolmachova²,
V. D. Ovcharenko², T. A. Kuznetsova³, V. A. Lapitskaya³, S. A. Chizhik³**

¹Koszalin University of Technology, Faculty of Technology and Education, Koszalin, Poland

²National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, Ukraine

³A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS Belarus, Minsk, Belarus

The structure and selected mechanical properties of CrN and ZrN and above coatings with 20 % oxygen addition were studied. The crystalline structure of all deposited coatings is cubic. The lattice parameter is a little higher compared to standards. It indicates on compressive stress generated during coating deposition. Oxygen addition results in lattice parameter increase and crystallite size decrease. Despite lower hardness the CrN coating show better tribological properties compared to ZrN one. It has lower coefficient of friction and wear rate. The coatings with oxygen show improved tribological properties.

Keywords: CrN, ZrN, structure, mechanical properties.

Introduction. Transition metal (TM) nitride coatings, due to their properties such as resistance to wear and corrosion, low coefficient of friction, high hardness and good adhesion to the substrate [1–3] are widely applied, both as protective [3–6] and decorative coatings [7, 8]. Despite presented good, mentioned above properties they not totally fulfill users requirements. Due to it new fields of activities including modification properties of two-element coatings by adding third element or changing the coating structure by grain refinement or deposition of multilayer forms are performed. One of new group of functional coating materials tested for several years due to their unique properties, mostly optical are Tm-O-N ternary systems [5–9]. Due to the higher oxygen reactivity compared to nitrogen, even a small amount of oxygen in the presence of the growing layer of metal nitride causes the formation of metal-oxygen ionic bonds occurring in the matrix of covalent metal-nitrogen bond. The most well-known compounds are TiO_xN_y and ZrO_xN_y , which have different coloring associated with oxygen concentration [7, 8].

Chromium nitride coatings are interesting due to resistance to oxidation and relatively high «working» temperature – up to 650 °C. The Zr-O-N coatings show interesting properties. They are widely used as protective coatings limiting diffusion and corrosion, they also have some biomedical applications [4]. The electrical and optical properties of the coatings are related to a different group of applications. ZrON coatings have a high transmission rate of 89–90 % in a wide range of wave-

lengths from infrared to ultraviolet [9, 10]. Above coatings can be deposited using various vapor deposition techniques (PVD), including magnetron sputtering, cathodic arc evaporation, ion spraying [1–6, 11, 13].

The goal of the study is comparison selected structural and mechanical properties of CrN and ZrN coatings and with addition of about 20 at.% of oxygen, deposited using cathodic arc evaporation.

Experimental. Coating deposition. Stoichiometric CrN and ZrN coatings were formed in «Bulat-3T» system using cathodic arc evaporation method. The deposition technology is described in [11]. Two set of the coatings were investigated: pure CrN and ZrN and the same coatings with addition of about 20 at.% of oxygen.

Coating characterization.

Selected structural and mechanical properties of the coatings were investigated:

– the surface morphology was studied using: scanning electron microscopy (SEM) Mira produced by Tescan Orsay Holding and atomic force microscopy (AFM) device HT-206 (produced by MTM Belarus). The surface topography was studied using standard CSC38 silicon probe of beam type with the radius of tip curvature less than 10 nm and stiffness of cantilever 0.08 N/m produced by «Mikromash» (Estonia).

– the phase composition was characterized by of X-ray diffraction (XRD) with a glancing angle ($\omega = 3^\circ$) and Bragg-Brentano geometry in the range of diffraction angles from 20° to 100° . The tests were performed on the X'Pert PANalytical device using Cu-K α radiation. The spectra were recorded under the same conditions. The crystalline size was determined using the Scherrer formula [12]. Identification of diffraction lines was performed using the JCPDS database.

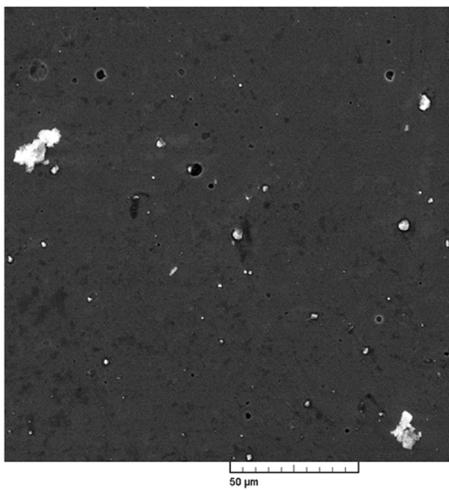
– to determine the number of macroparticles on the unit of area on the coating surface and the size of macroparticles, hardness and Young's modulus, adhesion, friction and wear the methods and devices described in [13] were applied.

Results and discussion. The SEM and AFM were applied to investigate the morphology of the coatings (fig. 1). Cr-based coatings are characterized by lower number of macroparticles on the surface compared to Zr-based ones. A higher number of surface defects can be observed on ZrN coatings than for CrN (fig. 1). The calculations show that the density of macroparticles on the surface of ZrN coatings is more than four times higher than in the CrN coating. Small macroparticles with dimensions up to $1\mu\text{m}$ dominate. The comparison of surface defects in the tested coatings TmN and Tm-O-N (Tm: Cr, Zr) shows that the largest differences in surface density occur for macroparticle size smaller than $1\mu\text{m}$. The coatings with oxygen have a higher surface macroparticle density, about six times for Cr-based coatings and about twice for Zr-based coatings. For larger macroparticles, this difference is significantly reduced. Detailed observations indicate that the oxygen in the coating leads to a slight reduction in roughness.

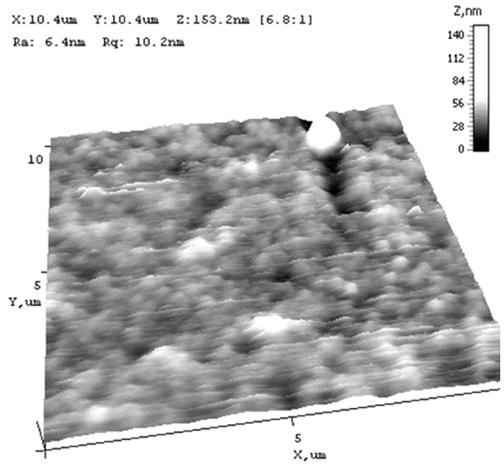
CrN and Cr-O-N coatings show similar the roughness parameter Ra, about $0.05\mu\text{m}$. Similar trend show ZrN and Zr-O-N coatings, Ra is about higher, $0.07\mu\text{m}$ (tab. 1). Above results are related to macroparticle density of the coatings. The melting point of zirconium (1850°C) is similar to chromium (1870°C) [14]. Munz et al [14, 15]

suggested that melting point of the cathode is important and has a big impact on surface quality. They found that lower number of droplets per area unit and roughness can be expected for coatings with higher melting point. The results obtained confirmed above suggestions.

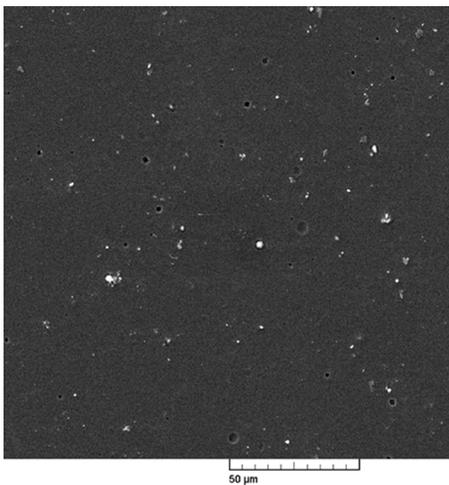
The surface of the coatings investigated by AFM on $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ area (fig. 1), is relatively smooth with embedded numerous macroparticles. The macroparticles have their own characteristics. This suggestion relates to each sample. The surface of CrN coating is rather smooth. It consists of grains smaller than $1 \mu\text{m}$. The surface is rough due to fact that the grains don't form a compact surface. The shape of the macroparticles is asymmetric and faceted although it can be spherical. AFM images suggest that the roughness of the oxynitride coatings is higher than nitride ones. In case of ZrN and Zr-O-N coatings it is 2.5 and 9.7 nm, respectively.



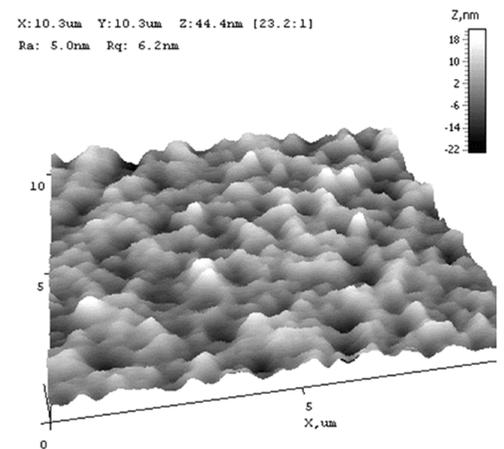
CrN (a)



CrN (b)



Cr-O-N (c)



Cr-O-N (d)

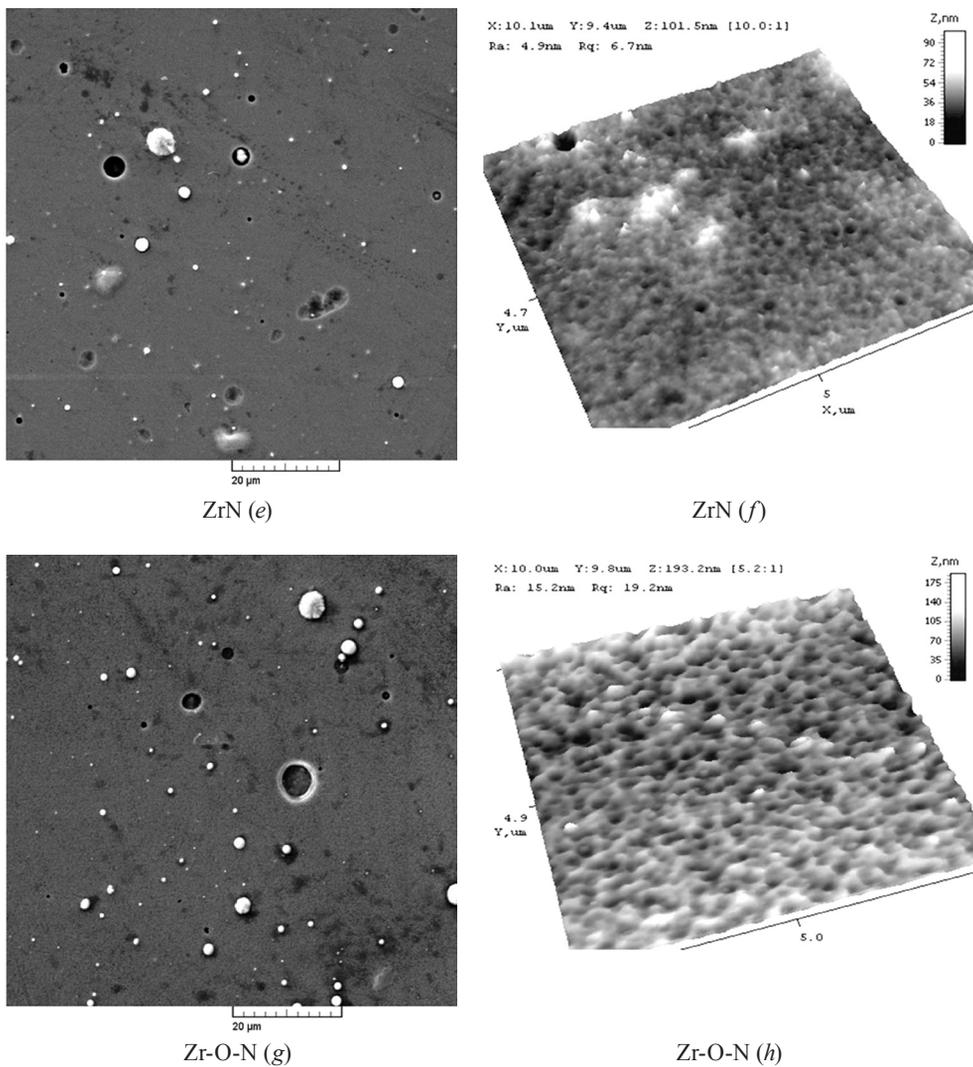


Fig. 1. SEM (a, c, e, g) and AFM (b, d, f, h) micrographs of morphology coatings: a, b – CrN; c, d – Cr-O-N, e, f – ZrN; g, h – Zr-O-N

Table 1. Roughness Ra, Rz and fraction of surface covered by macroparticles of CrN and ZrN coatings without and with oxygen

	Ra [μm]	Rz [μm]
CrN	0.050 ± 0.005	0.44 ± 0.10
Cr-O-N	0.050 ± 0.002	0.48 ± 0.06
ZrN	0.070 ± 0.009	0.86 ± 0.19
Zr-O-N	0.066 ± 0.002	0.69 ± 0.08

In fig. 2 are shown diffraction patterns of the coatings investigated. Vertical dotted lines to the specified plane indicate the standard position of the standard diffraction lines based on the ICDD cards. Cr-based and Zr-based coatings correspond to cubic phase of CrN (fig. 2, *a*, *b*) and ZrN (fig. 2, *c*, *d*). To analyze them the ICDD reference data: 11-0065 (CrN) and 35-0753 (ZrN) were applied. The oxide phases were not observed in diffraction lines. In CrN (fig. 2, *a*) and ZrN (fig. 2, *c*) the most intense lines are (200) and in (111), respectively. In fig. 2 pure CrN and ZrN coatings show above diffraction lines show lower intensities, it means that coatings are textured. Addition of oxygen to the two component coatings results in changing the intensity of lines, broadening and shifting to lower angles. In case of Zr-O-N (fig. 2, *d*) coating the (200) diffraction line intensity decreases and the (111) intensity is higher than the (200) one. It means that a preferential crystalline growth change. Similar effect was presented earlier [3, 16, 17]. The diffraction lines (111) and (200) ZrN (fig. 2, *c*) are expected at 33.92° and 39.37°. The line shift was about 0.24° and about 0.48° for (200), respectively. Similar diffraction angle shift was observed for CrN coating. For Zr-O-N (fig. 4, *d*) the shift of (111) and (200) lines is a little lower, about 0.1° and 0.3°, respectively. Some authors indicated that in ZrN coatings a shift of the (111) diffraction line from standard position for about 2° [16]. It could be explained as the result of the formation of an oxygen doped zirconium nitride phase, resulting in a structure close to that of Zr_3N_4 . In presented coatings Zr_3N_4 phase was not detected.

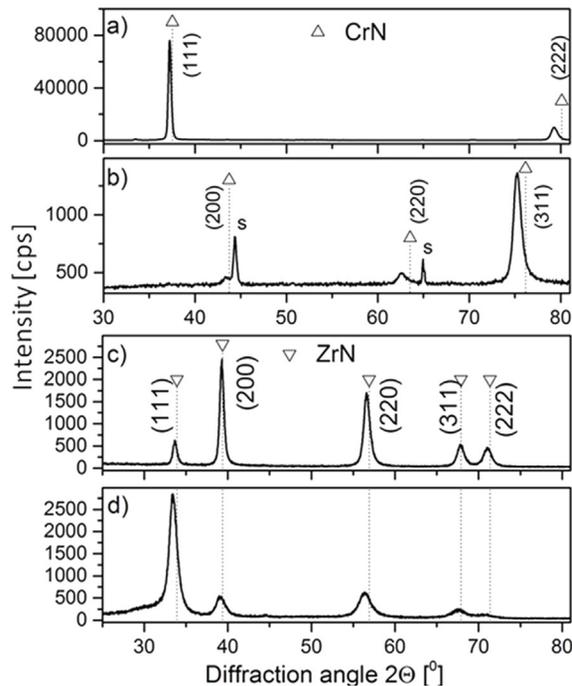


Fig. 2. Diffraction patterns of coatings investigated: *a* – CrN, *b* – Cr-O-N, *c* – ZrN, *d* – Zr-O-N

The standard lattice parameter for CrN and ZrN coatings is 0.4148 nm and 0.4577 nm, respectively. Due to diffraction lines shift the calculated lattice parameter of the coatings is higher. Due to broadening the diffraction lines for oxygen-doped coatings it can be stated that the crystallite size in ternary coatings decreases compared to binary coatings.

Some mechanical and tribological properties of the coatings investigated are presented below. Hardness of binary coatings is typical for these coatings [6, 18]. Hardness of CrN (19 GPa) coating is significantly lower than ZrN one (26 GPa) (tab. 2). The addition of oxygen to CrN results in increase in hardness compared to pure CrN. A least three reasons of the phenomenon can be listed. One, it can be attributed to the well-known solid solution hardening mechanism. The lattice distortion caused by the oxygen insertion inhibits the dislocation mobility. As a result, the hardness may increase. Second, hardness can be connected with the state of residual stress in the coatings. The calculated, using sample deflection, compressive stress in CrN is about 2.3 GPa and higher in Cr-O-N, about 3.1 GPa. It is known that increase in stress may result in hardness improvement. Third, reduction in crystallite size, as mentioned above. Based on Hall-Petch relationship increase in hardness is expected. In case of Zr-O-N coating a small reduction in hardness of Zr-O-N coating compared to ZrN is probably connected with reduction in bonding fraction of ZrN and increase in Zr_2ON_2 [19]. It indicates that the trend in hardness is towards the value of the oxide ZrO_2 [6], despite higher compressive stress for Zr-O-N is higher (4.5 GPa) compared to ZrN (3.4 GPa). The negligible reduction in crystallite size can be omitted in above consideration.

Based on hardness and Young's modulus two rates can be calculated. They are: elastic strain to failure, related to the H/E ratio of [20] and resistance to the plastic indentation (H^3/E^2) [21]. They can be applied to assess the coatings relevance for tribological applications. The higher value of H/E ratio is a strong indication of the coating resistance to plastic deformation but such coatings do not always show improvement in elastic deformation and fracture toughness. H/E ratio seems be higher for Cr-based coatings. Due to it better tribological properties of such coatings are expected. Indeed, both friction coefficient (μ) and wear rate (k_v) computed as the wear volume in ball-on-disc test divided by sliding distance and the normal load are lower for Cr-based coatings. The addition of oxygen to CrN and ZrN coatings reduces the wear rate. It is known that oxides can decrease the coefficient of friction and act as a solid lubricant.

In almost all applications (both decorative and protective) good adhesion of the coating to the substrate is required. It is particularly important in applications including wear and corrosion resistance [22]. Premature damage of the coating that can be caused for example by plastic deformation of the coating, delamination or cracking often makes further effective use of this element possible. The critical load of CrN coating is high, about 100 N. Chromium based coatings are known from their good adhesion to steel substrates, it is better than for Zr-based coatings (tab. 2).

Table. 2. Mechanical properties of CrN and ZrN coatings without and with oxygen

	H [GPa]	E [GPa]	H/E	Lc ₂ [N]	kv [mm ³ /Nm]	μ
CrN	19 ± 1	298 ± 11	0.064 ± 0.006	100 ± 7	(4.4±0.1)×10 ⁻⁶	0.65±0.03
Cr-O-N	30.0 ± 1.2	295 ± 7	0.102 ± 0.006	65 ± 2	(9.7±5.2)×10 ⁻⁷	0.48±0.01
ZrN	27.0 ± 0.6	414 ± 6	0.065 ± 0.003	80 ± 10	(1.9±0.1)×10 ⁻⁴	0.71±0.04
Zr-O-N	24 ± 1	280 ± 10	0.086 ± 0.007	40 ± 8	(9.0±0.2)×10 ⁻⁵	0.66±0.06

Conclusion. The structure and mechanical properties of two sets of coatings: in the first CrN and ZrN and in the second Cr-O-N and Zr-O-N coatings with 20 % oxygen deposited using cathodic arc evaporation were investigated and compared. The detailed findings are as follows:

- CrN coating exhibit lower macroparticle density than ZrN. The coatings with oxygen show higher macroparticle density,
- the roughness Ra of Cr-based coatings is lower than Zr-based ones,
- all coatings show cubic structure,
- addition of oxygen to bi-element systems investigated results in lattice parameter increase and crystallite size decrease,
- CrN coating show better tribological properties compared with ZrN, it have lower coefficient of friction and wear rate. The coatings with oxygen show improved tribological properties.

References

1. Odén, M. Microstructure and mechanical behavior of arc-evaporated Cr-N coatings / M. Odén, C. Ericsson, G. Håkansson, H. Ljungcrantz // Surf. Coat. Technol.– 1999. – V. 114. – P. 39–51.
2. Rebholz, C. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering / C. Rebholz [et al.] // Surf. Coat. Technol.– 1999. – V.115. – P. 222–229.
3. Öztürk, A. Comparative tribological behaviors of TiN-CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings / A. Öztürk [et al.] // Tribol. Int. – 2008. – V. 41. – P. 49–59.
4. Barata, A. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques / A. Barata, L. Cunha, C. Moura // Thin Solid Films. – 2001. – V. 398–399. – P. 501–506.
5. Vaz, F. Property change in ZrN_xO_y thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage / F. Vaz [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – V. 469–470. – P. 11–17.
6. Walkowicz, J. Corrosion properties of zirconium-based ceramic coatings for micro-bearing and biomedical applications / J. Walkowicz [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 700. – P. 012026.
7. Oliveira da Silva, C. I. Zr-O-N coatings for decorative purposes: Study of the system stability by exploration of the deposition parameter space / Oliveira C. I. da Silva [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 343. – P. 30–37.
8. Klumdoung, P. Variation of color in Zirconium nitride thin films prepared at high Ar flow rates with reactive dc magnetron sputtering / P. Klumdoung, A. Buranawong, S. Chaiyakun, P. Limsuwan // Procedia Engineering. – 2012. – V. 32. – P. 916–921.
9. Kim, H. D. Oxygen-doped zirconium nitride based transparent resistive random access memory devices fabricated by radio frequency sputtering method / H. D. Kim, M. J. Yun, K. H. Kim, S. Kim // J. Alloy Compd. – 2016. – V. 675. – P. 183–186.
10. Pinzón, M. J. Influence of the electrical power applied to the target on the optical and structural properties of ZrON films produced via RF magnetron sputtering in a reactive atmosphere /

- M. J. Pinzón, J. E. Alfonso, J. J. Olaya, G. I. Cubillos, E. Romero // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 572. – P. 184–188.
11. Warcholinski, B. Structure of CrON coatings formed in vacuum arc plasma fluxes / B. Warcholinski [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 309. – P. 920–930.
12. Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction / B. D. Cullity // 2nd Ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, 1978.
13. Warcholinski, B. Mechanical properties of Mo(C)N coatings deposited using cathodic arc evaporation / B. Warcholinski [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 319. – P. 117–128.
14. Munz, W. D. Droplet formation on steel substrates during cathodic steered arc metal ion etching / W. D. Munz, I. J. Smith, D. B. Lewis, S. Creasey // *Vacuum*. – 1997. – V. 48. – P. 473–481.
15. Creasey, S. SEM image analysis of droplet formation during metal ion etching by a steered arc discharge / S. Creasey, D. B. Lewis, I. J. Smith, W. D. Munz // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 97. – P. 163–175.
16. Carvalho, P. Compositional and structural changes in ZrO_xNy films depending on growth condition / P. Carvalho [et al.] // *Nucl. Instrum. Meth. B*. – 2006. – V. 249. – P. 458–461.
17. Ariza, E. Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering / E. Ariza [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 469–470. – P. 274–281.
18. Cecchini, R. Mechanical, microstructural and oxidation properties of reactively sputtered thin Cr-N coatings on steel / R. Cecchini [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 6515–6521.
19. Huang, J. H. Phase transition and mechanical properties of ZrN_xO_y thin films on AISI 304 stainless steel / J. H. Huang, T. C. Lin, G. P. Yu // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 206. – P. 107–116.
20. Leyland, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – V. 246. – P. 1–11.
21. Musil, J. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings / J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Polakova // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 54. – P. 304–313.
22. Gilewicz, A. Wear and corrosion behavior of CrCN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation on nitrided 42CrMo4 steel substrates / A. Gilewicz [et al.] // *Prot. Met. Phys. Chem.* – 2017. – V. 53 (2). – P. 312–321.

УДК 548: 537.226

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А. Л. Толстихина

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

Продемонстрированы возможности электрических методик атомно-силовой микроскопии (АСМ) в исследовании доменной структуры и доменных стенок сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (TGS). Методом сканирующей емкостной микроскопии исследовано пространственное распределение емкости и конфигурация доменных границ кристаллов TGS – TGS+Cr с ростовой периодической примесной

структурой. Показано, что контраст емкостного изображения формируется в областях с градиентом концентрации примеси и на доменных границах, что позволяет установить взаимосвязь дефектной и доменной структуры кристалла.

Ключевые слова: *атомно-силовая микроскопия, микроскопия пьезоэлектрического отклика, сканирующая емкостная микроскопия, сегнетоэлектрики.*

Введение. В настоящее время в Институте кристаллографии ведутся работы, направленные на создание и кристаллофизическое исследование наноразмерных сегнетоэлектрических материалов органической и неорганической природы, а также на развитие методик зондовой диагностики для задач доменной инженерии. Большинство специфических свойств сегнетоэлектриков являются структурно-чувствительными. Поэтому в данной работе основной акцент сделан на методологических аспектах АСМ, связанных с выбором оптимальных методов изучения доменной и дефектной структуры водородсодержащих сегнетоэлектриков и их трансформации под воздействием температуры и внешних полей.

Результаты и обсуждение. 1. Доменная и дефектная/примесная структура кристаллов TGS – TGS + Cr. Объектом исследования служили плоскостчатые монокристаллы TGS – TGS+Cr с профильным распределением примеси ионов хрома (Cr³⁺), полученные в ИТА НАН Беларуси. Для проведения АСМ-экспериментов из пирамиды роста грани *m* вырезались бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси *b*, которые затем раскалывались на пластины толщиной 1,5–2 мм по плоскости спайности (010). Выходящие на поверхность (010) номинально «чистые» и примесные полосы были отчетливо различимы с помощью оптического микроскопа; их ширина была определена в 200 и 500 мкм соответственно. По сравнению с кристаллами постоянного примесного состава плоскостчатые демонстрируют в целом более высокую стабильность сегнетоэлектрических характеристик и униполярность, однако сами примесные (предположительно) полосы выделяются специфической мелкодисперсной доменной структурой с плотностью доменных границ в 7 раз выше, чем в соседних слоях, выросших при блокировке источника примеси [1].

Для характеристики доменной структуры сегнетоэлектриков методом АСМ традиционно используется режим микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО). В данной работе кристаллы TGS – TGS+Cr были исследованы, помимо МПО, также методами сканирующей микроскопии Кельвина (СМК), сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) и проводящей АСМ на микроскопе NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Россия). Использовались кремниевые кантилеверы (марка SCM-PIT, Bruker) с покрытием Pt, с частотой 75 кГц, постоянной жесткости 2,8 Н/м, радиусом закругления острия 20 нм. В контактном режиме

МПО к проводящему зонду прикладывалось переменное электрическое поле с амплитудой 1 В и частотой 371 кГц; измерялся сигнал электромеханического отклика, который пропорционален пьезоэлектрическому коэффициенту и, соответственно, остаточной поляризации. На границе доменов разного знака пьезокоэффициент и регистрируемый сигнал меняют знак. Метод СМК регистрирует распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа [2]. Метод СЕМ также реализован в двухпроходном бесконтактном варианте, когда амплитуда колебаний кантилевера на удвоенной частоте поданного напряжения оказывается пропорциональной дифференциальной емкости – производной емкости по вертикальной координате (высоте над поверхностью) [3]. Изменение емкости при этом связано не с геометрическими параметрами, а с электрическим ландшафтом образца, поскольку измерения ведутся на постоянной высоте. Прикладывалось переменное электрическое поле с амплитудой 3–4 В и частотой 29 кГц. Проводящая АСМ регистрирует токовые изображения в контактном режиме (постоянное смещение величиной +10 В подается на нижний электрод).

Методами МПО и СЕМ исследовалась полярная поверхность кристалла и были получены контрастные изображения одного и того же участка поверхности (1) с границей между «чистой» и примесной полосами (рис. 1, а, б). Наличие мелкодисперсных доменов с одной стороны границы и в самой полосе указывает на то, что это примесная полоса. Конфигурация доменов на обоих фото отображается одинаково. На МПО-изображении разница в контрасте (светлый, темный) обусловлена только переменной знака полярности 180-градусных доменов (рис. 1, а). На СЕМ-изображении наблюдаются три контраста: светлый, соответствующий доменным границам, темный – полосе TGS и промежуточный серый – полосе TGS+Cr (рис. 1, б).

На рис. 1 (в-е) представлены полученные в различных режимах АСМ-изображения другого, не характерного для полосчатых кристаллов участка поверхности (2) того же кристалла с границей между «чистой» и примесной полосами. На МПО-изображении (рис. 1, в) слева виден крупный домен (темный контраст) положительного знака (по данным СМК), характерный для «чистого» кристалла, и отсутствует мелкодисперсная доменная структура, которая определяла бы примесную полосу. В данной ситуации, имея только одно МПО-изображение, невозможно определить, где находится граница полос, и установить взаимосвязь доменной и примесной структуры. На рис. 1 (г) приведено СЕМ-изображение того же участка поверхности. Можно видеть, что помимо границ крупного домена за счет пространственного изменения емкости обнаруживается примесная полоса с промежуточным серым контрастом.

Методом проводящей АСМ были получены токовые изображения участка поверхности (2). В области доменной стенки наблюдается более высокая проводимость, при этом полосы с примесью не выявляются (рис. 1, д). При изме-

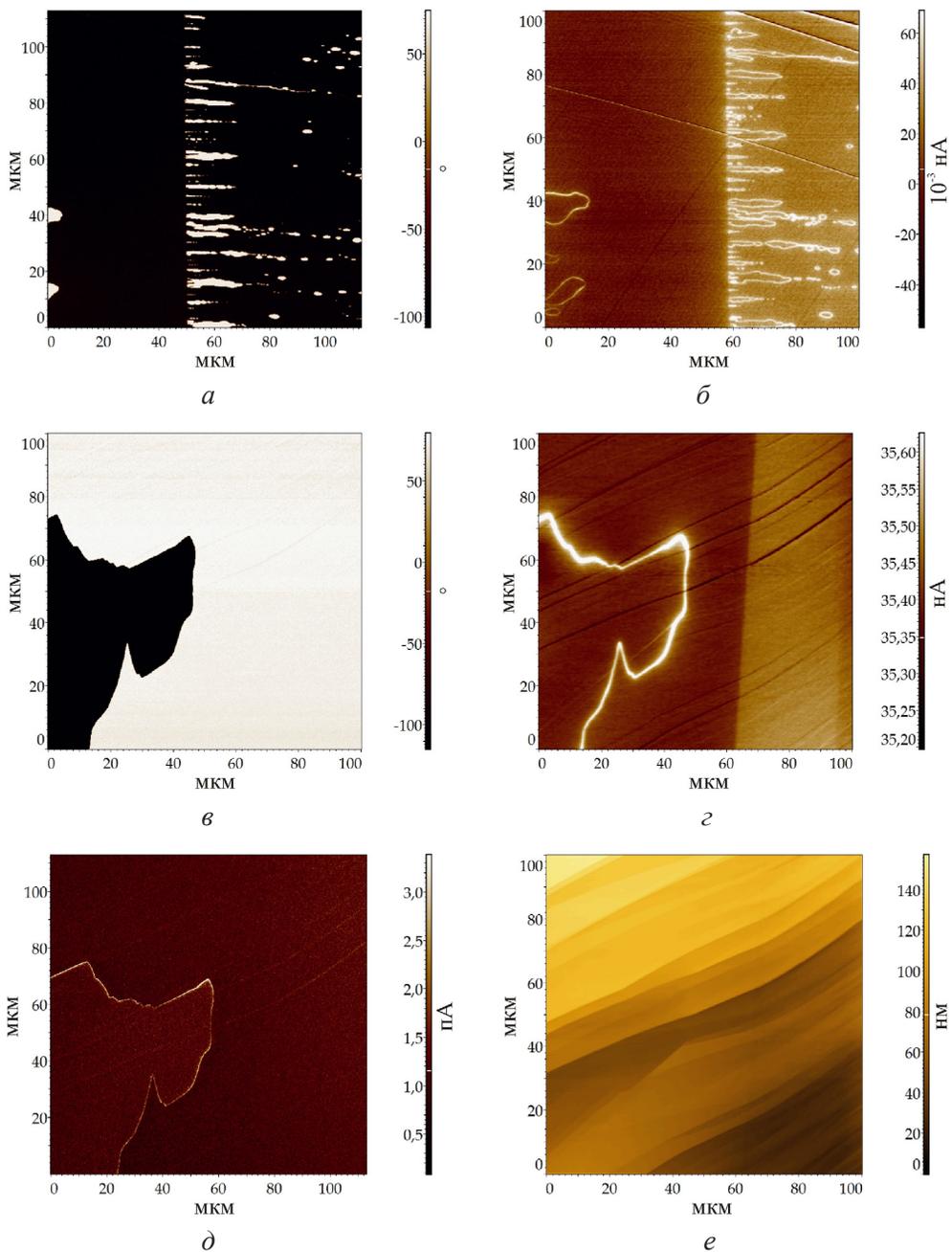


Рис. 1. Изображения двух различных участков поверхности кристалла TGS – TGS+Cr с полосой TGS (слева) и TGS+Cr (справа): (1) МПО (*a*), СЕМ (*б*). Граница между полосами отображается повышенной плотностью доменных стенок. (2) МПО (*в*), СЕМ (*г*), проводящая АСМ при $U_{dc} = +10$ В (*д*), контактный режим АСМ, топография (*e*). Размер 100×100 мкм

рениях проводящей АСМ, видимо, не хватает чувствительности метода, чтобы увидеть разницу проводимости в полосе с примесью и без. На рис. 1 (e) представлено топографическое изображение, на котором видны ступени скола, пересекающие границу чистой и примесной полос. Частично очертания ступеней скола проявляются на емкостном изображении (рис. 1, z).

Метод рентгенофлуоресцентного анализа позволил с высокой точностью определить концентрацию Cr в полосах и установить периодический характер распределения примеси. Разница в концентрации хрома «чистых» и примесных полос составила $\sim 0,08$ мас. %, что дало ощутимую разницу в емкостном контрасте (абсолютной величине сигнала) между «чистой» полосой (темный контраст) и примесной (серый) $\sim 0,17$ %. Таким образом, метод сканирующей емкостной микроскопии способен давать информацию как о доменной, так и о дефектной структуре, т. е. в этом отношении оказывается наиболее содержательным среди модификаций АСМ.

2. Температурная эволюция сегнетоэлектрических доменов вблизи T_C

Кристалл TGS – одноосный сегнетоэлектрик, испытывающий фазовый переход второго рода (температура Кюри $T_C \approx 49,5$ °С) с изменением симметрии. С помощью МПО нами исследованы *in situ* начальные стадии процесса образования поляризованной структуры на поверхности (010) кристалла TGS непосредственно при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу. Образование метастабильной поляризованной структуры в виде вытянутых тонких ламелей зафиксировано при $T \approx 49,5$ °С в условиях медленного охлаждения и выдержки образца перед сканированием (рис. 2).

Фурье-образ изображения представлен двумя точками с высокой яркостью, расположенными в низкочастотной части спектра (и равноудаленными от центра). Положение этой частотной составляющей связано с малым поперечным размером ярких светлых компонентов изображения – ламелей почти одинаковой

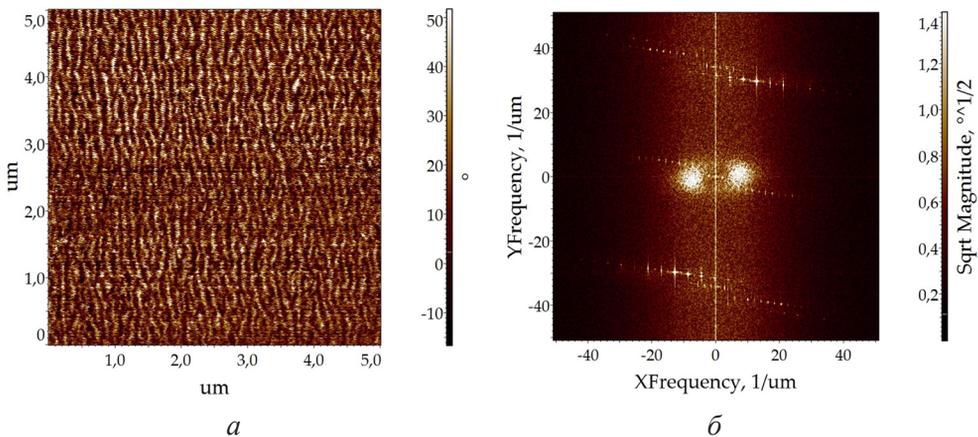


Рис. 2. МПО-изображение квазипериодической поляризованной структуры, образующейся в TGS при 49,5 °С, размер: 5×5 мкм², и ее Фурье-образ

ширины [4]. Это означает, что в непосредственной близости к точке фазового перехода $T_c - 1^\circ < T < T_c$ образуется квазипериодическая одномерная доменная структура, которая характеризуется повторяемостью полос одинаковой ширины с небольшим случайным разбросом вокруг среднего значения. При удалении от точки фазового перехода на градус и более формируется обычная доменная структура, значительно увеличиваются ширина доменов и разброс значений ширины от среднего. По МПО-изображениям для различных температур был проведен расчет двумерных корреляционных функций, из которых был определен период поляризованной структуры в направлении, перпендикулярном длинной оси ламелей. При снижении температуры в пределах одного градуса вблизи T_c период структуры увеличивается от 124 до 866 нм почти пропорционально изменению температуры. Наиболее четко квазипериодичность структуры проявляется при $T \approx T_c - 0,2^\circ$.

Закключение. Применение целого ряда электрических методик АСМ позволяет всесторонне изучать доменную структуру сегнетоэлектрических материалов в нанометровом диапазоне размеров и повышает достоверность результатов. Сканирующую емкостную микроскопию можно идентифицировать как перспективный инструмент исследования гетерогенной поверхности сегнетоэлектриков, позволяющий получать одновременно изображения областей с градиентом примеси и доменных границ и извлекать информацию о взаимосвязи доменной и дефектной структуры. Впервые в критической области фазового перехода – в пределах одного градуса вблизи температуры Кюри методом микроскопии пьезоэлектрического отклика в TGS зафиксировано образование метастабильной одномерной квазипериодической поляризованной структуры.

Литература

1. Белугина, Н. В. Формирование регулярной доменной структуры в кристаллах TGS – TGS+ Ст с профильным распределением примеси / Н. В. Белугина [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
2. Сорокина, К. Л. Модификация атомно-силовой микроскопии для изучения электрических свойств кристаллов и пленок. Обзор / К. Л. Сорокина, А. Л. Толстихина // Кристаллография. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 541–565.
3. НТ-МДТ Спектрум Инструментс [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.ntmdt-si.ru/>. Дата доступа: 02.06.2018.
4. Толстихина, А. Л. Использование трансформант Фурье для анализа изображений доменной структуры одноосного сегнетоэлектрика / А. Л. Толстихина, Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов // Кристаллография. – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 478–483.

СОСТОЯНИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ-ПРИЛИПАНИЯ В СИЛОВОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗОНД–ОБРАЗЕЦ И ИНФОРМАТИВНЫЕ НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

А. В. Анкудинов^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Обсуждается влияние трения на точность наномеханических экспериментов в атомно-силовом микроскопе. Результаты расчетов деформаций в системе консоль–зонд–образец сопоставлены с данными измерений на тестовых образцах, а также на нативных нейронах, эритроцитах и фибробластах.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, скольжение, прилипание, живые клетки.

В наномеханических исследованиях с помощью атомно-силового микроскопа источником больших ошибок может быть неявное предположение, что при индентации зонд деформирует образец только в нормальном, Z-направлении, а в латеральной, XY-плоскости образца он проскальзывает. Реализацию такого предположения необходимо доказывать и не только для контакта твердотельного АСМ-зонда, например, с липкой, мягкой и неровной живой клеткой, но и для контакта с твердым и гладким образцом.

В работах [1, 2] обсуждалась ограниченность схемы оптического рычага – стандартного метода измерений отклонений АСМ-кантилевера. Проблема в том, что с помощью оптического рычага измеряются два параметра (углы изгиба и кручения консоли кантилевера), а компонент вектора смещения или приложенной силы три. Поскольку угол изгиба определяется по наклону в одной точке консоли, аномальный прогиб консоли может быть причиной ошибочных измерений не только амплитуды, но и знака силы взаимодействия. Прилипание зонда к двигающейся вертикально поверхности образца вызовет прогибание (buckling, профиль угла прогиба имеет экстремум) консоли, в отличие от изгибания (bending, угол изгиба монотонно возрастает к концу консоли), когда зонду разрешено скользить по образцу. Такая неоднозначность – серьезный барьер для большинства современных АСМ [3] – лишь недавно стала отчасти преодолимой, после появления [4] на рынке зондовых микроскопов схемы измерений отклонений кантилевера, совмещающей интерферометрический метод с оптическим рычагом.

В нашей работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований силовых кривых с учетом эффектов прилипания-скольжения в контакте зонд–образец. Проведены аналитические расчеты деформаций в системе консоль–зонд–образец. С учетом трех тензоров жесткости: консоли кантилевера; зонда, закрепленного на краю консоли; образца. (В каждой подсистеме тензор жесткости линейно связывает вектор сосредоточенной силы, приложенной к кончику зонда, с вектором деформаций). Получены общие решения для трех типов голономных связей: контакт зонд–образец защемлен; зонд может скользить по образцу вдоль выбранного направления; зонд может скользить по образцу в выбранной плоскости. Также исследованы частные решения в двух случаях: 1) прямоугольная консоль; зонд с формой усеченного конуса и осью, не совпадающей с Z -направлением, «бесконечно жесткий» образец; 2) прямоугольная консоль; «бесконечно жесткий» зонд, механически анизотропный образец с конечной жесткостью.

Расчеты сопоставляются с данными АСМ-экспериментов на различных тестовых образцах: твердотельных структурах, с развитым рельефом и атомарно гладких {TGG1 решетка, микрокапли Ga и In, скол GaAs(110)}; микронных полимерных каплях полидиметилсилоксана; на субмиллиметровых и микронных жидких каплях {Hg, глицерин, застывающий на УФ-свету полимерный клей UV50}.

С помощью расчетов также анализируются данные наших недавних АСМ-исследований (в режиме PeakForce QNM) нативных, живых клеток: сенсорных нейронов и фибробластов куриных эмбрионов, эритроцитов крыс, – в жидкости, в условиях, максимально приближенных к физиологическим. Оказалось, что измеряемый в АСМ кажущийся модуль Юнга E может зависеть от λ , отношения высоты зонда к длине консоли кантилевера. У нативных сенсорных нейронов $E(\lambda)$ убывающая функция, что указывает на залипание зонда на клетке. Исследуя зависимости $E(\lambda)$, кажущейся контактной жесткости $k(\lambda)$ или наклона силовых кривых $S(\lambda)$, можно сортировать нативные клетки в две группы: липкие и скользкие по отношению к материалу зонда. Также сортировать можно, анализируя зависимости $E(\psi)$, $k(\psi)$, $S(\psi)$, от положения пятна фокуса лазера на консоли ($\psi = 1$ на конце консоли, $\psi = 0$ в точке крепления консоли на чипе).

Обсуждаются следующие результаты АСМ-наблюдений. Фибробласты скользкие (эритроциты липкие), что проявляется на наклонных участках этих объектов по росту (падению) кажущейся деформации. Нейроны липкие, это объясняет наблюдаемое убывание среднего кажущегося модуля Юнга с ростом отношения высоты зонда к длине консоли. На плоских, горизонтальных участках эритроцитов и нейронов контактная жесткость и, как следствие, кажущийся модуль Юнга занижаются. Эти же параметры на плоских, горизонтальных участках изученных фибробластов измерены корректно.

Результаты работы представляются важными: для интеллектуального «апгрейда» схемы оптического рычага; для точных измерений механических

свойств твердотельных нанообъектов, живых клеток, полимеров, липких объектов... с учетом прилипания/скольжения; для бесконтактного, минуя обычную процедуру калибровки, определения амплитуды осцилляций, жесткости консоли, прогноза силы прижима зонда к образцу; для выбора оптимальных параметров кантилевера в количественной пьезосиловой микроскопии; для создания эффективных алгоритмов АСМ-манипулирования наночастицами, физисорбированными на подложке.

Автор благодарит ФЦП № 14.604.21.0200 (RFMEFI60417X0200) за финансовую поддержку.

Литература

1. Fujisawa, S. Difference between the forces measured by an optical lever deflection and by an optical interferometer in an atomic force microscope / S. Fujisawa [et al.] // *Rev. Sci. Instr.* – 1994. – Vol. 65. № 3. – P. 644–647.
2. Kawakatsu, H. Dual Optical Levers for Atomic Force Microscopy / H. Kawakatsu, H. Bleuler, T. Saito, K. Hiroshi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34. – P. 3400–3402.
3. Heinz, W. F. Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope / W. F. Heinz, J. H. Hoh // *Trends in Biotechnology.* – 1999. – Vol. 17, № 4. – P. 143–150.
4. Asylum Research Quantifies the «Last Axis» in Atomic Force Microscopy [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.oxford-instruments.com/news/2018/february/asylum-research-quantifies-the-last-axis%E2%80%9D-in-atomi>. Дата доступа: 09.02.2018.

ФИЗИКА И МЕХАНИКА МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

УДК 548.74

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ
АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$,
ПОЛУЧЕННЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Э. Ш. Алекперов, Н. Ф. Гахраманов, Э. С. Гараев, С. А. Садррадинов

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Методом кинематической электронографии исследован процесс кристаллизации аморфных пленок $TlInS_2$, легированных примесями Sn, в трех сингониях, показано, что кристаллизация аморфных пленок толщиной 30 нм, полученных в высоком вакууме термическим методом в электрическом поле, описывается аналитическим выражением Авраами–Колмогорова $V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]$. По кинематическим электронограммам пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ определено влияние примеси олова, вводимой в электрическом поле, на мерности роста, значения энергий активаций кристаллизации для трех сингоний аморфных пленок и параметры решетки элементарных ячеек кристаллизующихся образцов. В процессе фазового перехода аморфных пленок прослеживается увеличение диапазона температур их кристаллизации и эффективной энергии активации.

Ключевые слова: кристаллизация, тонкие пленки, электронография, легирование.

Введение. Большой интерес к нанотолщинным полупроводниковым пленкам соединения типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ в технике обусловил исследование структурных характеристик этих веществ. Ряд полупроводников, входящих в эту группу соединений, обладает широкой запрещенной зоной. Потребности приборостроения стимулируют работы по изменению ширины запрещенной зоны известными методами; один из них – это легирование специально вводимой в электрическом поле примесью, которая влияет на качества и физические свойства кристаллов. Изменением технологического процесса получения пленок, а также легированием в электрическом поле удается модифицировать их структуру [1–4].

Экспериментальные данные о взаимодействии атомов в твердых телах, о валентных электронах в атомах возможно получить методами дифракции электронов, из которых наиболее подходящим для исследований в указанном

направлении является электронографический метод [5]. Пользуясь этим методом, изучали влияние легирования химического элемента Sn в электрическом поле на кинетику процесса кристаллизации аморфных пленок TlInS_2 . Нами рассмотрена многоструктурность тонких пленок полиморфного TlInS_2 , полученных вакуумным осаждением [6]. Как известно, это одно из сложнейших тройных соединений, обладающее пятью структурными модификациями [7–9]. В настоящей работе приводятся данные о кинетических параметрах кристаллизации аморфных пленок TlInS_2 , легированных примесью олова в электрическом поле. Сложность изучения этих вопросов заключается в том, что зачастую неизвестен механизм роста пленок. Исследование температурно-временной зависимости кристаллизации пленок способствует объяснению механизма их роста.

Нами рассмотрено влияние легирования атомов олова в электрическом поле в указанном концентрационном интервале на термическую устойчивость и кинетические параметры кристаллизации пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x = 0.02 \div 0.09$), существующих в трех модификациях.

Экспериментальная часть. В данной работе использовалась вакуумная установка ВУП-5 для получения пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x = 0.02 \div 0.09$) наноразмерной толщины с целью их дальнейшего исследования в установке ЭМР-102. Аморфные пленки толщиной ~ 30 нм были получены в вакууме 3×10^{-5} Па термическим методом в постоянном электрическом поле ~ 3000 В \times см $^{-1}$ одновременным осаждением TlInS_2 и Sn из двух молибденовых печей-испарителей на подложки из свежих сколов NaCl и KCl, находящихся при температуре 235–330 К и предварительно покрытых угольной пленкой. Время осаждения составило 5–20 секунд. На полученные пленки для предотвращения испарения легколетучего компонента и окислительных процессов в результате последующей термообработки пленок сверху вновь наносили пленку углерода. Толщина и состав пленок контролировались соответственно спектрометром *Spekord* – 250 и атомно-абсорбционным спектрофотометром *Shimadzu AA* – 6300. Растворив подложку, исследуемую пленку переносили на вольфрамовую печку-подложку, где она подвергалась термообработке.

Кинетика кристаллизации аморфных пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ исследована методом кинематической электронографии на электронографе марки ЭМР-102 с электрической регистрацией интенсивностей дифракционных линий, возникающих в результате кристаллизации аморфной фазы. При электрической регистрации интенсивности выбранной линии кристаллической фазы размер щели электронного датчика интенсивности определялся из соотношения $2/3d = l$, где d – ширина щели, l – полуширина регистрируемой линии. Регулировкой усиления сигнала можно добиться максимального уровня записи интенсивности выбранной линии. На этом уровне записи исследуемая пленка нагревается при постоянной температуре в области фазового превращения. Температура кристаллизации аморфных пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$, полученных в разных условиях путем изменения скорости осаждения вещества, температуры подложек и т. д.,

варьировалась в следующих пределах 383÷455, 358÷428 и 370÷438 К, что соответствует моноклинной, тетрагональной и ромбической сингониям. Исследуемые пленки, оказавшись в своеобразных углеродных капсулах, полностью были защищены от окисления и реиспарения при переносе их в колонну электронографа и дальнейшей термообработке. Следует отметить высокое качество электронограмм, полученных от пленок, осажденных на подложку KCl.

На кинематических электронограммах прослеживается фазовое превращение, т. е. наблюдаются изменения количества и интенсивностей линий растущей кристаллической фазы. При изотермической термообработке аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$, кристаллизующихся моноклинной (I), тетрагональной (II) и ромбической (III) элементарной ячейкой, были сняты кинематические электронограммы, отличающиеся продолжительностью времени, соответствуя сингонии в интервале указанных температур.

Результаты и обсуждение. Для изучения кинетики кристаллизации аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ для трех модификаций получены изотермические кинематические электронограммы при температурных интервалах, указанных выше, и проведена их интерпретация. Пороговая температура для аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$, осажденных на KCl, составляла 480, 453, 470 К. При этой температуре происходила моментальная кристаллизация аморфной пленки, не позволяющая проследить динамику процесса фазового превращения, т. е. снять кинематическую электронограмму. Электронограммы, показывающие процесс кристаллизации, сняты при температурах 383, 413, 436 и 455 К. Кристаллизующиеся пленки соответствуют моноклинной фазе. Для интерпретации электронограмм проводятся измерения интенсивности, радиуса и ширины рефлексов и т. д. Как известно [5], интенсивность линий I_{hkl} связана с облучаемым объемом кристаллического вещества соотношением

$$I_{hkl} = I_o \lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V \frac{d_{hkl}^2 \Delta}{4\pi L \lambda} P.$$

Здесь I_o – интенсивность первичного пучка излучения, λ – длина электронной волны, Φ – структурная амплитуда дифракционного отражения, которая в кинематическом приближении вычисляется из атомных факторов рассеяния, Ω – объем элементарной ячейки, V – облучаемый объем поликристаллического препарата. Параметры d_{hkl} и Δ показывают межплоскостное расстояние и малый участок дебаевского кольца, P – фактор повторяемости усиления дифракционного рефлекса, $L\lambda$ – постоянная прибора, которая определяется в зависимости от приложенного напряжения, ускоряющего электроны. Измерения дифракционных линий на электронограмме показали, что процесс кристаллизации аморфной пленки происходит закономерно, т. е. $I_{hkl} \sim V$.

Посредством микрофотометра определили ширину и интенсивности линий от различных участков кинематической электронограммы (рис. 1).

Переход от значений интенсивности к количеству закристаллизовавшихся пленок осуществляется путем нормировки, т. е. максимальное значение интенсивности сопоставляется с полностью закристаллизованным объемом пленок и определяется объемом, приходящийся на единицу интенсивности. Это позволяет найти значения объема закристаллизовавшейся части вещества в зависимости от времени отжига. Таким образом построили изотермы кристаллизации, которые приведены на рис. 2.

Ссылаясь на данные интерпретации кинематических электронограмм, полученных после термообработки аморфных пленок, определены периоды элементарной ячейки поликристаллического образца, которые имеют значения, соответствующие моноклинной сингонии, а именно: $a = 0.813$; $b = 0.776$; $c = 2.473$ нм, ПГС $P2_1/m$. По наклону кинетических кривых определена скорость реакции зародышеобразования и кристаллизации, после чего были построены графики, в которых экспериментально найденные точки для различных температур укладывались на прямые линии (рис. 3), что подтвердило закономерность процесса кристаллизации по Авраами–Колмогорову. Указанные измерения проведены и для тетрагональной и ромбической сингоний исследуемого соединения. Построенные изотермы для трех сингоний были

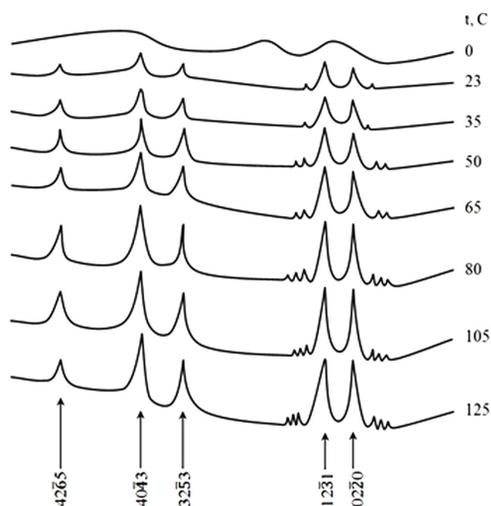


Рис. 1. Микрофотограммы от различных фотометрированных участков изотермической кинематической электронограммы, показывающей кристаллизацию $TlIn_{1-x}Sn_xS_2 - I$ при 436 К

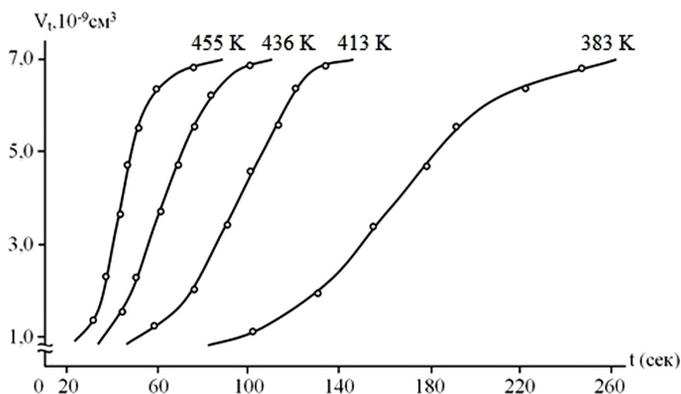


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации аморфного $TlIn_{1-x}Sn_xS_2 - I$: 1) $T_{кр.} = 383$ К; 2) $T_{кр.} = 413$ К; 3) $T_{кр.} = 436$ К; 4) $T_{кр.} = 455$ К

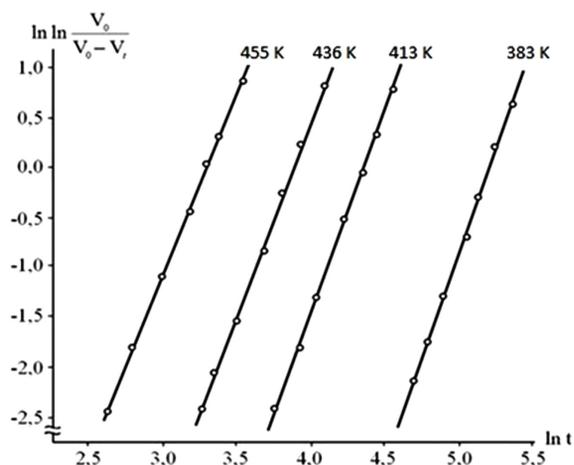


Рис. 3. Зависимость $\ln \ln \frac{V_o}{V_o - V_t}$ от $\ln t$ для кристаллизации аморфного $TlIn_{1-x}Sn_xS_2 - I$

сопоставлены с аналитическим выражением для кинетических кривых фазовых превращений $V_t = V_o[1 - \exp(-kt^m)]$. Здесь V_t – закристаллизовавшийся объем в данный момент времени t , V_o – объем аморфной фазы в начале процесса, $k = 1/3\pi\omega C^3$ – константа скорости реакции, где ω – скорость возникновения зародышей новой фазы в единице непревращенного объема; C – линейная скорость роста кристалликов, m – показатель степени времени кристаллизации, характеризующий мерность роста кристалликов и равный приблизительно четырем. Для каждой сингонии соединения $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ значение $m \approx 4$ показывает, что в случае кристаллизации аморфных пленок, полученных с примесью в электрическом поле, в исследуемых интервалах температур имеет место трехмерный рост кристалликов.

По наклону кинетических кривых можно охарактеризовать скорость реакции зародышеобразования и кристаллизации. Путем сопоставления логарифмируемой константы скорости реакции (k) со значением обратной температуры кристаллизации ($1/T$) пленок определена общая энергия активации кристаллизации $E_{\text{общ}} = E_3 + 3E_p$, равная 42.7; 45.5; 47.8 ккал/моль для моноклинного, тетрагонального и ромбического $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ соответственно. Энергии активации зародышеобразования E_3 , вычисленные по наклону прямой зависимости $1/\tau$ от $\ln t$, где τ – инкубационное время, т. е. экспериментально наблюдаемый начальный момент кристаллизации, оказались равными 15.4; 16.8; 18.1 ккал/моль, а энергии активации роста кристалликов E_p , определенные для различных модификаций $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ в вышеуказанной последовательности, из соотношения $E_p = (E_{\text{общ}} - E_3)/3$ равны 9.1; 9.6 и 9.9 ккал/моль.

Обращают на себя внимание близкие значения энергий активации кристаллизации, установленные для различных модификаций $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$. С учетом

критериев образования аморфных пленок это может быть объяснено близостью структур аморфных фаз пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$, т. е. сходностью окружения ближайших атомов в этих структурах.

Заключение. В настоящей работе представлены результаты исследования электронографическим методом кинетики кристаллизации тонких аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$, полученных в постоянном электрическом поле. Установлено увеличение диапазона температур кристаллизации аморфных пленок до 340 К. Электрическое поле в отличие от примеси, повышающей температуру кристаллизации, понижает ее на 10–15 %. Выявлено, что в процессе фазового перехода в исследуемом интервале температур имеет место трехмерный рост кристалликов. В кристаллических пленках, полученных после фазового перехода, параметры решетки элементарных ячеек увеличиваются соответственно сингониям в указанном составе (при $x = 0.02 \div 0.09$) на 5–6 %. В исследуемых пленках наблюдается нарушение закона Вегаарда при значениях $x = 0.05 \div 0.07$, т. е. наблюдается резкий скачок в параметрах решетки. При легировании в постоянном электрическом поле $TlInS_2$ с примесью Sn обнаруживаемое изменение энергии активации и параметров решетки при неизменной пространственной группе симметрии с учетом физических свойств электрического поля и олова, а также ионных радиусов, координационных чисел, аддитивности радиусов атомов и т. д., что следует считать закономерным.

Литература

1. Kovanda, V. Non-isothermal crystallization kinetics of non-crystalline $Ge_{10}Se_{90-x}Tl_x$ ternary glass alloys / V. Kovanda, Mir. Vicek, H. Jain // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2003. – Vol. 326. – P. 88–92.
2. Kavetskyu, T. S. Void-species nanostructure of chalcogenide glasses studied with FSDP-related XRD / T. S. Kavetskyu, O. I. Shpotyuk, V. T. Boyko // *J. Phys. and Chem. of solids*. – 2007. – Vol. 68, № 5–6. – P. 712–715.
3. Мадер, С. Технология тонких пленок / С. Мадер; под ред. Л. Майсселла, Р. М. Глэнга. – М.: Сов. Радио, 1977. – Т. 2. – 57 с.
4. Филачев, А. М. Твердотельная фотоэлектроника / А. М. Филачев, И. И. Таубкин, М. А. Трищенко. – М.: Физматкнига, 2012. – 363 с.
5. Авилов, А. С. Прецизионная электронография: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.18 / А. С. Авилов. – М., 1999. – 274 с.
6. Ismailov, D. I. Electron diffraction Investigation of Structural Diversity of Amorphous Films of Polyvarphic $TlInS_2$ / D. I. Ismailov, M. F. Aliyeva, E. h. Alekperov, F. I. Aliyev // *Semiconductors*. – 2003. – Vol. 37, № 7. – P. 744–747.
7. Henkel, W. High-Pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ and $TlInSe_2$ / W. Henkel [et. al.] // *Phys. Rev. B*. – 1982. – Vol. 26, № 6. – P. 3211–3221.
8. Наджафов, А. И. Получение и свойства орторомбической модификации $TlInS_2$ / А. И. Наджафов, О. З. Алекперов, Г. Г. Гусейнов // *Неорг. материалы*. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 138–142.
9. Алекперов, Э. Ш. Формирование сверхструктуры в эпитаксиальных пленках $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ / Э. Ш. Алекперов, А. К. Шарифова // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – Т. 39, № 7. – С. 92–95.

ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА GaSb-CrSb

А. И. Туровец¹, С. М. Барайшук¹, Т. М. Ткаченко¹, Р. Н. Рагимов²,
И. Х. Мамедов³, Д. Г. Араслы², А. А. Халилова²

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

²Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

³Национальная академия авиации Азербайджана, Баку, Азербайджан

Методом «мгновенного испарения» получены тонкие пленки полупроводникового эвтектического композита GaSb-CrSb. Изучены микроструктура, рельеф поверхности, подтверждена равномерность нанесения покрытий, оценена толщина наносимого покрытия методом атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: эвтектика, субмикронная пленка, топология поверхности, фрактальная размерность, толщина покрытия.

Введение. Эвтектические композиты на основе соединений III–V групп с 3d-переходными металлами, состоящие из полупроводниковой матрицы и металлических включений, представляют интерес из-за сохранения микроструктуры до температуры плавления, повторяемости и стабильности характеристик. Такие эвтектические композиты ведут себя как неоднородные и выроджденные полупроводники, а их физические свойства существенно зависят от электронной конфигурации 3d-элементов, геометрии включений и особенностей формирования межфазных зон. Из-за наличия ферромагнитных металлических включений эти композиты перспективны для создания инжекторов спин-поляризованных электронов. Ранее исследованы микроструктура и физические свойства эвтектических композитов на основе InSb и GaSb [1–3]. Приведены результаты рентгенофазового, микроструктурного анализов и атомно-силовой микроскопии поверхности полученных тонких пленок эвтектического композита GaSb-CrSb.

Результаты и обсуждение. Тонкие пленки эвтектического композита GaSb-CrSb получены методом «мгновенного испарения» и имели толщину в пределах 0.4÷1.0 μm.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре «Advance 8D» с CuK_α-излучением. На рис. 1 представлена дифрактограмма тонкой пленки и массивного образца эвтектики GaSb-CrSb. Как видно, массивные и тонкие пленки имеют двухфазные структуры. Интенсивность линий на дифракционном спектре указывает на кристалличность пленок.

Идентичность рентгенограмм массивного и пленочного образцов обусловлена идентичностью их состава. На это указывают и представленная микроструктура (рис. 2, a, b) тонких пленок GaSb-CrSb, выполненная сканирующим микроскопом FEI Quanta FEG, и элементный состав, определенный на спектрометре «EDS system – Oxford Inca X-act» (рис. 2 c, d).

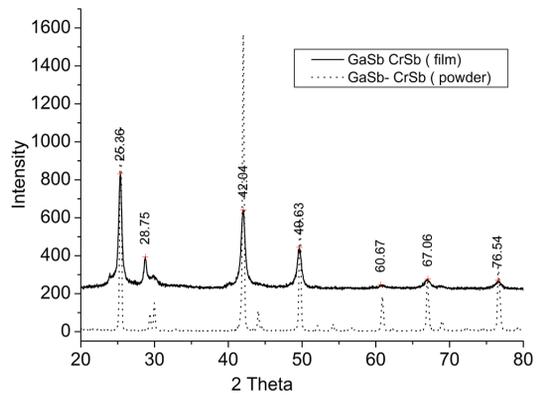


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки и массивного образца эвтектики GaSb-CrSb

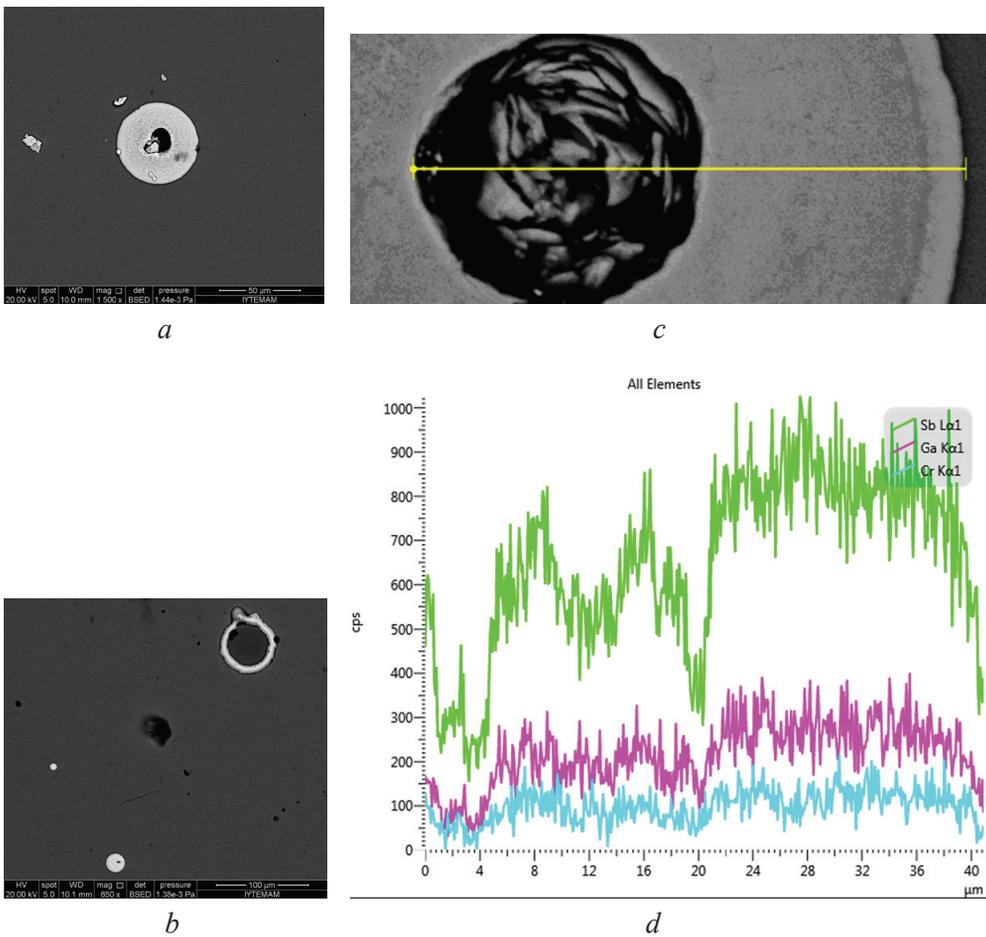


Рис. 2. Микроструктура (a, b) и элементный состав (c, d) тонкой пленки композита GaSb-CrSb

Топография поверхности исследуемых тонких пленок изучена на многофункциональном атомном силовом микроскопе NT-206 Microtestmachines Co в контактном режиме с использованием зондов Mikromasch CSC 38. Для оценки поверхности было выбрано не менее 5 площадок сканирования размером 20×20 мкм² и 5×5 мкм² с разных участков поверхности, что позволило провести усреднение параметров рельефа. Обработка полученных данных произведена с помощью программы «SurfaceXplorer» по методике, описанной в [4].

АСМ-исследования показали, что поверхность тонких пленок эвтектического композита GaSb-CrSb имеет развитый рельеф. На поверхности АСМ-изображений с размером площадок сканирования 5×5 мкм² (рис. 3, а) наблюдаются равномерно распределенные структурные образования округлой формы, диаметр которых составляет 0,3–0,5 мкм в основании, при высоте от 50 до 100 нм, что хорошо согласуется с данными СЭМ (рис. 2). Удельная концентрация поверхностных элементов достигает 50 мкм⁻².

Средняя арифметическая шероховатость поверхности, усредненная по 5 различным площадкам, при указанном выборе площадки составляет $Ra = 5.4$ нм, среднеквадратичная $Rq = 9.8$ нм. Отношение полной площади поверхности к площади проекции составляет 1.16.

По АСМ-данным вычислена мультифрактальная размерность поверхности методом горизонтальных сечений (площадь–периметр). При вычислении фрактальной размерности учитывалось систематическое отклонение, характерное для метода горизонтальных сечений [5, 6]. Анализ фрактальности исследованных площадок по 500 подслоям (рис. 3, б) дает среднее значение фрактальной размерности 2.78.

Дополнительно было проведено изучение морфологии поверхности при размере площадки сканирования 20×20 мкм², отдельно проведен анализ областей, содержащих аномальные топографические структуры для данных поверхностей. Изображения, полученные при помощи АСМ, также хорошо согласуются с данными СЭМ. Для этих областей характерно отсутствие сколь либо значительных по размеру периодических структур, однако наблюдается

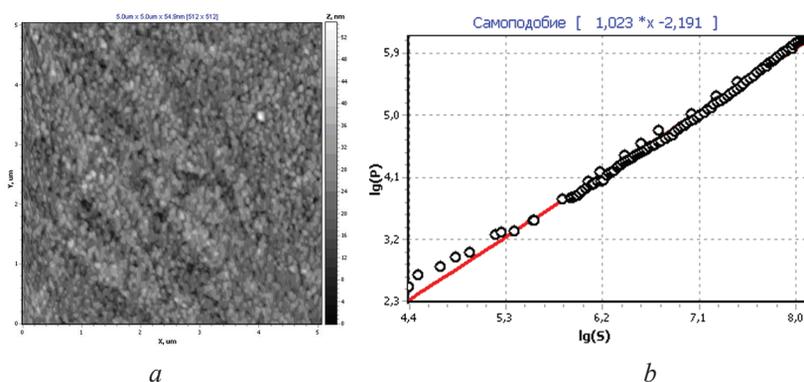


Рис. 3. Топография поверхности (а) и график соотношения периметров АСМ-изображений поверхности (б) тонких пленок композита GaSb-CrSb

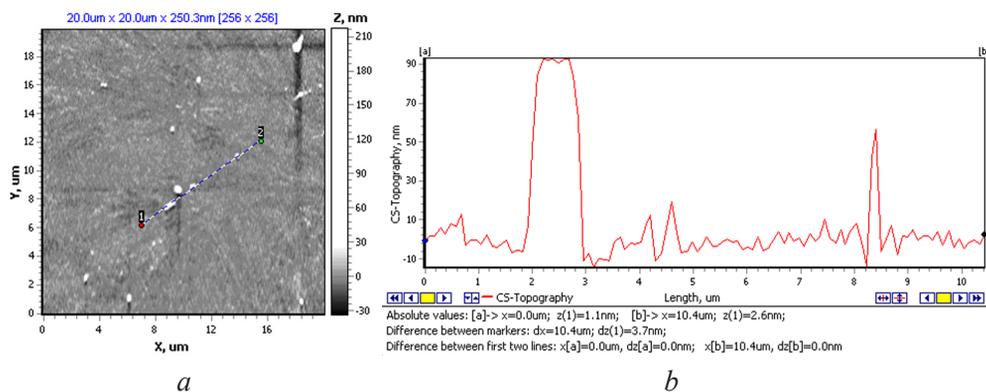


Рис. 4. Топография поверхности (а), профиль сечения вдоль линии 1–2 (б) пленки композита GaSb-CrSb

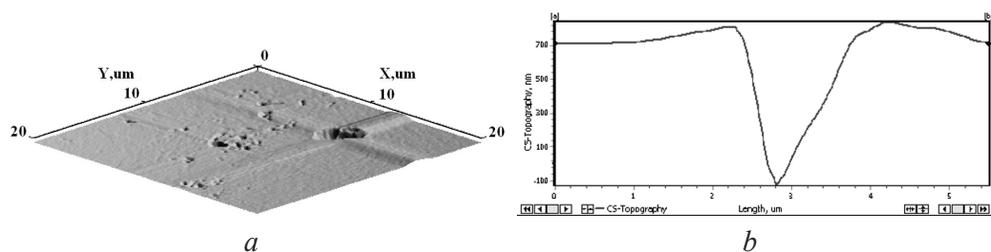


Рис. 5. Топография поверхности (а), профиль сечения вдоль основной неровности (б) пленки композита GaSb-CrSb

появление отдельных вкраплений размером от 0.3 до 1.5 мкм и высотой до 150 нм (рис. 4). Значения средней арифметической и среднеквадратичной шероховатости для данного размера площадок $Ra = 17.3$ нм и $Rq = 22.2$ нм соответственно. Значение фрактальной размерности исследованных площадок несколько выше в сравнении с основным рельефом и достигает 2.92, что говорит о развитой «объемной» поверхности. Это подтверждает высокое качество поверхности и достаточно хорошую равномерность нанесения покрытий.

Кроме описанных выше особенностей топографии, на поверхности как при АСМ, так и при СЭМ были замечены одиночные дефекты нанесенного покрытия, наиболее четко видные на рисунке 5. Анализ аналогичных областей методом АСМ дает возможность оценить толщину наносимого покрытия 0.8–0.9 мкм.

Возникновение данных особенностей может быть обусловлено как низкой адгезией наносимого покрытия, так и наличием на поверхности, подготовленной к нанесению покрытия, локальных дефектов, что в целом не говорит о неоднородности покрытия.

Заключение. Изучены микроструктура, рельеф поверхности тонких пленок полупроводникового эвтектического композита GaSb-CrSb, полученного методом «мгновенного испарения». При помощи АСМ проведена оценка толщины нанесенного покрытия 0.8–0.9 мкм. На поверхности наблюдаются равномерно

распределенные структурные образования округлой формы, диаметр которых составляет 0.3–0.5 мкм в основании при высоте от 50 до 100 нм с удельной концентрацией 50 мкм⁻². Низкая средняя шероховатость поверхности позволяет говорить о высоком качестве и равномерности наносимого покрытия.

Литература

1. Mamedov, I. Kh. Anisotropic Electrical Properties of a Eutectic InSb + MnSb Composite / I. Kh. Mamedov, D. H. Arasly, A. A. Khalilova, R. N. Rahimov // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – № 4. – P. 423–428.
2. Rahimov, R. N. Features of Thermal and Electrical Properties of GaSb-Crsb eutectic composite / R. N. Rahimov [et. al.] // *Journal Ovonic Research*. – 2017. – Vol. 13. – № 3. – P. 113–118.
3. Aliyev, M. I. Features of electron and phonon processes in GaSb-FeGa / M. I. Aliyev [et. al.] // *J.Phys.D: Applied Phys.* – 2003. – Vol. 36. – P. 2627–2633.
4. Tashlykov, I. S. Elemental composition, topography, and wettability of the surface of graphite modified by ion-assisted deposition of chromium coatings / I. S. Tashlykov, S. M. Baraishuk // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2008. – V. 49. – № 4. – P. 303–307.
5. Almqvist, N. Fractal analysis of scanning probe microscopy images / N. Almqvist // *Surface Science*. – 1996. – V. 355. – P. 221–228.
6. Zahn, W. The dependence of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy / W. Zahn, A. Zösch // *Fresenius J Analen Chem.* – 1999. – V. 365. – P. 168–172.

УДК 669.715.018.8

А. В. Гончаров, Хосен Ри, Э. Х. Ри

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТВЕРДОСТИ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СПЛАВА ВАЛ10, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕВОЙ ЛИГАТУРОЙ

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Российская Федерация

Представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа элементов и измерения микро- и нанотвердости структурных составляющих не- и модифицированного никелевой лигатурой в количестве 2,5 мас.% сплава ВАЛ10. Установлено, что в исследуемых сплавах кристаллизуется два типа твердых растворов Си, Мп и Тi в алюминии с различным содержанием меди и различной микро- и нанотвердостью.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, нанотвердость, лигатурный сплав, интерметаллиды.

Введение. Одним из эффективных способов управления структурой и свойствами алюминия и его литейных сплавов является введение малых добавок переходных металлов (ПМ), образующих алюминиды соответствующих элементов [1–3]. При этом на сегодняшний день широко исследовано влияние лигатурных сплавов, представляющих собой комплекс металлов, включающих переходные металлы третьей группы элементов периодической системы [4–5]. В этой связи одним из перспективных методов повышения свойств сплавов системы Al–Cu, к которым относится рассмотренный в данной статье сплав

ВАЛ10 (АМ4,5Кд), видится модифицирование его микродобавками никеля [6]. Данный сплав широко применяется в авиационной и космической промышленности [7–10] для изготовления высокотехнологичных отливок летательных аппаратов, также сплавы данной системы применяются в судостроительной промышленности для изготовления кормовых частей глубоководных плавательных аппаратов и морских судов [11]. Соответственно в указанных сферах применения алюминиевых сплавов системы Al–Cu предъявляется повышенный уровень требований к точности измерения механических свойств полученных отливок [12], на настоящий момент необходимый уровень измерений нанотвердости может быть обеспечен с применением методов атомно-силовой микроскопии [10, 12]. В данной работе рассмотрена корреляция нанотвердости структурных составляющих сплава ВАЛ10 от величины добавки никелевого сплава состава (Al + 25 мас.% Ni).

Результаты и обсуждение. На первом этапе работы производилось переплавление алюминиевого сплава ВАЛ10 при температуре 900 °С с последующей дегазацией и рафинированием расплава. В качестве дегазирующего вещества была выбрана таблетка дегазирующая для доэвтектических и эвтектических силуминов, технического алюминия ТУ РБ 14744129.004-98, введение осуществлялось с помощью колокольчика под зеркало металла в количестве 0,1 % от массы расплава. Для рафинирования использовался флюс покровнорафинирующий ТУ РБ 100196035.005-2000 производства ОДО «Эвтектика», введение флюса осуществлялось на поверхность расплава в количестве 0,2 %, после чего производилось замешивание его под зеркало металла. Указанные добавки вводились с перерывом в 5 минут, выбор данных добавок обусловлен их оптимальностью для исследуемых сплавов [13–15], разливка производилась в кокиль, предварительно разогретый до температуры 150 °С.

В результате были получены образцы сплава, которые в дальнейшем подготавливались для исследования методами микрорентгеноспектрального (энерго- и волнодисперсионного) анализа на установке Hitachi SU-70 с приставками WDX и EDS анализов (Япония). Значения нанотвердости структурных составляющих полученных сплавов измеряли методом инструментального индентирования на установке Ntegra Prima (Российская Федерация) с модулем локального измерения механических свойств в соответствии с ГОСТ [16–17].

По результатам исследования поверхности шлифа методом микрорентгеноспектрального анализа исходный сплав ВАЛ10 имел следующий химический состав, мас.% : 0,21 – Ti, 0,61 – Mn, 4,27 – Cu; остальное Al. Ат.%: 0,12 – Ti, 0,31 – Mn, 1,87 – Cu; остальное Al. На рис. 1 приведена микроструктура сплава ВАЛ10 и точки анализа элементов в структурных составляющих.

Обнаружены следующие фазы и структуры:

1. α_1 -твердый раствор Cu, Mn и Ti в алюминии, ат.%: 0,62 Cu; 0,27 Mn; 0,22 Ti (точки 14–16 на рис. 1).
2. α_2 -твердый раствор Cu, Mn и Ti в алюминии с повышенным содержанием меди, ат.%: 1,92 Cu; 0,34 Mn; 0,04Ti (точки 11–13 на рис. 1).

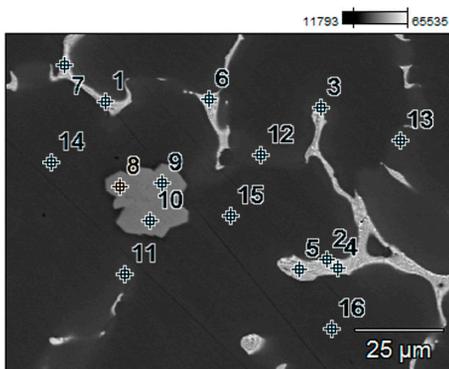


Рис. 1. Микроструктура сплава ВАЛ10 и точки анализа элементов в структурных составляющих

α -Твердый раствор имеет микротвердость 1,21 ГПа, эвтектика – 3,06 ГПа.

Твердые растворы α_1 и α_2 с различным содержанием меди подвергались измерению нанотвердости. При исследовании под РЭМ α_2 -твердый раствор имеет более светлый оттенок, а α_1 -твердый раствор – более темный оттенок (рис. 2). Как видно, кристаллы α_2 -твердого раствора распределяются вблизи эвтектики, а кристаллы α_1 -твердого раствора – в середине зерна α -твердого раствора.

Таким образом, α -твердые растворы, составляющие металлическую основу, отличаются по химическому составу и микротвердости. α_2 -Твердый раствор с повышенным содержанием меди имеет нанотвердость 1,13 ГПа, что превышает на 228 МПа значение нанотвердости α_1 -твердого раствора, для которого характерна нанотвердость в 0,898 ГПа. Средняя нанотвердость эвтектики составляет 1,57 ГПа. Интерметаллид Cu_2Al имеет нанотвердость 4,4 ГПа.

На следующем этапе сплав ВАЛ10 подвергался модифицированию никелевой лигатурой в количестве 2,5 мас.% с помощью колокольчика (рис. 3). Полученный сплав (ВАЛ10 + 2,5 % никелевой лигатуры) имел следующий химический состав, ат.-%: 0,67 Ni; 3,99 Cu; 0,52 Mn; 0,22 Ti; остальное Al.

Установлено, что нанотвердость α_1 -твердого раствора соответствует 0,803 ГПа, а нанотвердость α_2 -твердого раствора – 1,08 ГПа. Нанотвердость α_1 - и α_2 -твердых растворов несколько уменьшается по сравнению с исходным сплавом ВАЛ10. Однако, нанотвердость эвтектики существенно возрастает на 708 МПа (1,833 ГПа).

Следует отметить, что площадь отпечатков при использовании повышенного усилия (2000 мкН) может достигать 2,56 мкм², диагональ отпечатка при этом составляет 1,8 мкм, размеры же эвтектики в узкой части колеблются от 1,18 мкм до 1,76 мкм (табл. 1, 2). Таким образом, дальнейшее увеличение нагрузки может способствовать уменьшению достоверности результатов измерения структур небольших размеров вследствие того, что размер отпечатка будет превышать линейные размеры измеряемой структурной составляющей.

3. Бескадмиевая эвтектика с повышенным содержанием меди (>10 ат.-% Cu), ат.-%: 17,86 Cu; 0,58 Fe; 0,44 Mn; 0,31 Si; остальное Al (точки 4 и 5 на рис. 1).

4. Кадмиевая эвтектика с повышенным содержанием кадмия (>1,0 ат.-% Cd), ат.-%: 9,46 Cd; 4,58 Cu; 0,17 Fe; 0,17 Mn; 0,13 Si; остальное Al (точки 1–3 на рис. 1).

5. Кадмиевая эвтектика с пониженным содержанием кадмия (<1,0 ат.-% Cd), ат.-%: 0,3 Cd; 14,9 Cu; 0,49 Fe; 0,44 Mn; 0,26 Si; остальное Al (точки 6 и 7 на рис. 1).

6. Аллюминид титана (Al_3Ti), ат.-%: 73,49 Al; 25,26 Ti; 0,18 Cd; 0,68 Mn; 0,39 Si (точки 8–10 на рис. 1). $\text{Al}_{73,49}\text{Ti}_{25,26} = \text{Al}_{2,91}\text{Ti} \approx \text{Al}_3\text{Ti}$.

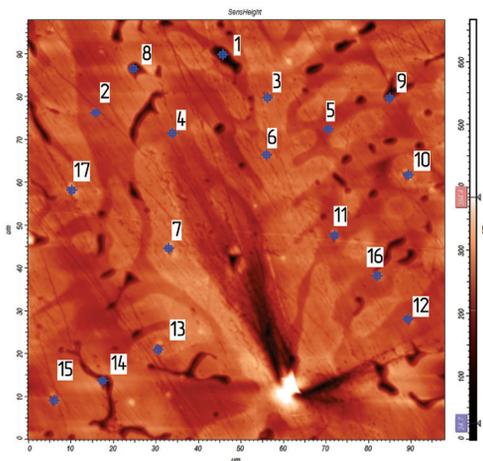


Рис. 2. Места нанесения индентов в участке шлифа образца исходного сплава марки ВАЛ10

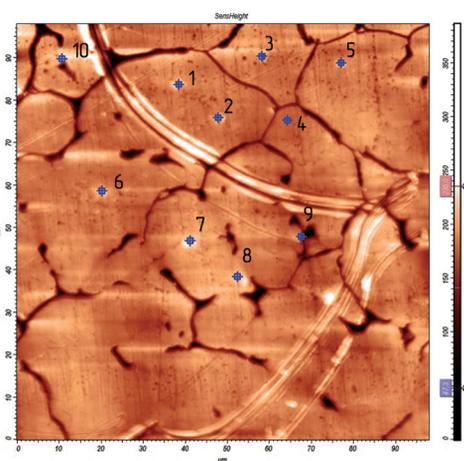


Рис. 3. Места нанесения индентов в участке шлифа образца ВАЛ10, модифицированного 2,5 % никелевой лигатуры

Таблица 1. Нанотвердость структурных составляющих сплава ВАЛ10, подверженного переплавке при температуре 900 °С

Точки измерения твердости	Фаза, структура	Площадь отпечатка, мкм ²	Усилие, мкН	Нанотвердость, ГПа
7	α_1 -твердый раствор	2,52	2000	0,79
10		2,38	2000	0,84
11		2,29	2000	0,87
13		2,06	2000	0,97
15		2,10	2000	0,95
17		2,09	2000	0,95
Ср. знач.		2,24	2000	0,89
2	α_1 -твердый раствор	0,65	750	1,15
3		0,69	750	1,08
6		0,70	750	1,07
12		1,67	2000	1,19
Ср. знач.		0,75	1166,67	1,12
4	Эвтектика	0,46	750	1,63
5		0,50	750	1,51
16		1,30	2000	1,53
Ср. знач.		0,75	1166,67	1,56
1	Интерметаллид CuAl_2	0,17	750	4,38
8		0,44	2000	4,52
9		0,47	2000	4,26
14		1,26	2000	1,58
Ср. знач.		0,59	1687,5	3,69

Таблица 2. Нанотвердость структурных составляющих сплава ВАЛ10, модифицированного 2,5 % никелевой лигатуры

Точки измерения твердости	Фаза, структура	Площадь отпечатка, мкм ²	Усилие, мкН	Нанотвердость, ГПа
1	α_1 -твердый раствор, ат. %: 0,56 Cu; 0,27 Mn; 0,29 Ti; остальное Al	2,47	2000	0,81
2		2,57	2000	0,78
6		2,45	2000	0,82
Ср. знач.		2,49	2000	0,8
3	α_2 -твердый раствор, ат. %: 1,34 Cu; 0,35 Mn; остальное Al	2	2000	1
4		1,73	2000	1,16
5		1,87	2000	1,07
Ср. знач.		1,87	2000	1,08
7	Эвтектика	1,33	2000	1,51
8		1,61	2000	1,24
9		0,8	2000	2,51
10		0,96	2000	2,08
Ср. знач.		1,17	2000	1,84

Заключение. Из полученных результатов и последующего сравнительного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Существует корреляция между изменением микротвердости и нанотвердостью структурных составляющих сплава ВАЛ10.

2. Модифицирование сплава никелевой лигатурой в количестве 2,5 мас.% способствует существенному росту нанотвердости (1,84 ГПа) и микротвердости (1,34 ГПа) эвтектики. Следовательно, целесообразно дальнейшее исследование влияния большего количества никелевой лигатуры на структурообразование, ликвационные процессы и микро- и нанотвердость структурных составляющих сплава ВАЛ10.

3. Для обеспечения достоверности и точности результатов измерений нанотвердости эвтектики литейных алюминиевых сплавов системы Al–Cu следует использовать испытательную нагрузку, не превышающую 2000 мкН.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках гос. заданий № 11.7213.2017/7.8 и № 11.3014.2017/4.6.

Литература

1. Модификатор : пат. 2521915. Рос. Федерация: МПК⁵¹ СС22С 35/00 / Хосен Ри, Э. Х. Ри, Т. С. Зернова, М. А. Калаушин, В. Э. Ри, М. А. Ермаков; Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет» – № 2012151141/02 ; заявл. 28.11.2012 ; опубли. 10.07.2014, Бюл. № 19. – 5 с.

2. Добаткин, В. И. Быстрозакристаллизующиеся алюминиевые сплавы / В. И. Добаткин, В. И. Елагин, В. М. Федоров. – М. : ВИЛС, 1995. – 341 с.

3. Белов, Н. А. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для армирования как возможная альтернатива сталям и чугунам / Н. А. Белов, А. Н. Алабин // *Материалы в машиностроении*. – 2010. – № 2 (65). – С. 50–54.
4. Xianchen Song. Microstructure and mechanical properties of Al-7Si-0.7Mg alloy formed with an addition of (Pr+Ce) / Xianchen Song, Hong Yan, Xiaojun Zhang // *Rare Earths*. – 2017. – Vol. 35. – № 4. – P. 412–418.
5. Aguirre-De la Torre, E. Mechanical properties of the A356 aluminum alloy modified with La/Ce / E. Aguirre-De la Torre, R. Pérez-Bustamante, J. Camarillo-Cisneros, C.D. Gómez-Esparza, H. M. Medrano-Prieto, R. Martínez-Sánchez // *Journal Of Rare Earths*. – 2013. – Vol. 31. – No. 8. – P. 811.
6. Yang, H. Effect of nickel on the microstructure and mechanical property of die-cast Al-Mg-Si-Mn alloy / H. Yang, D. Watson, Y. Wang, S. Ji // *J Mater Sci*. – 2014. – № 49. – P. 8412–8422.
7. Makarov, G. S. Production of aluminium alloys: status and prospects / G. S. Makarov // *Metallurgist*. – 2002. – Vol. 46. – № 11–12. – P. 335.
8. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120-летию со дня рождения И. Ф. Колобнева) / Д. В. Огородов [и др.] // *Труды ВИАМ*. – 2017. – № 2. – С. 107–114.
9. Дуюнова, В. А. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов / В. А. Дуюнова [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. – № 5. – С. 225–241.
10. Dunn, B. D. *Materials and Processes for Spacecraft and High Reliability Applications* / Barrie D. Dunn. – West Sussex Springer Praxis Books, 2016. – P. 667.
11. Canepa, E. Corrosion behaviour of aluminium alloys in deep-sea environment: A review and the KM3NeT test results / E. Canepa, R. Stefanese, L. Merotto, P. Traverso // *Marine Structures*. – 2018. – Vol. 59. – P. 271–284.
12. Khan, H. M. On the wear mechanism of thin nickel film during AFM-based scratching process using molecular dynamics / H. M. Khan, S. Kim // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2011. – Vol. 25. – № 8. – P. 2111–2120.
13. Волочко, А. Т. Анализ структурообразования силуминов / А. Т. Волочко [и др.] // *Вестці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі*. – 2013. – № 3. – С. 18–24.
14. Королев, С. П. Разработка и использование комплексных препаратов для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов / С. П. Королев, А. М. Галушко, В. М. Михайловский // *Литье и металлургия*. – 2011. – № 3. – С. 51–57.
15. Галушко, А. М. Некоторые особенности технологии и организации рециклинга алюминия и его сплавов / А. М. Галушко [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2010. – № 1. – С. 122–127.
16. *Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании : ГОСТ 8.748 – 2011 (ISO 14577-1:2002)*. – М. : Стандартинформ, 2013.
17. *Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании : ГОСТ 8.904 – 2015 (ISO 14577-2:2015)*. – М. : Стандартинформ, 2016.

МСМ-ИССЛЕДОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК И НАНОПРОВОЛОК CoPt

О. Л. Ермолаева, В. Л. Миронов, Н. С. Гусев

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

Представлены результаты МСМ-исследований доменной структуры и особенностей процессов перемагничивания ферромагнитных наноструктур на основе многослойных пленок Co/Pt с перпендикулярной анизотропией. Обсуждаются магнитные состояния пространственно неоднородных пленок, модифицированных посредством осаждения на их поверхность дополнительного покрывающего слоя Co и посредством облучения ионами He⁺. Кроме того, рассмотрены аналогичные эффекты, возникающие при частичном покрытии нанопроволок CoPt слоем Co.

Ключевые слова: *магнитно-силовая микроскопия, доменная структура, ферромагнетик с перпендикулярной намагниченностью, нанопроволоки.*

Введение. Управление магнитными состояниями в ферромагнитных наносистемах является одной из актуальных проблем, тесно связанных с развитием современных магнитных систем хранения и обработки информации и приборной базы спинтроники [1, 2]. Особое место занимают многослойные системы, состоящие из обменно-связанных слоев с различным типом магнитной анизотропии. Например, многослойные структуры, включающие магнитные подсистемы с анизотропией «легкая ось» и «легкая плоскость». Интерес к этим системам обусловлен возможностью управления «обменным сдвигом» петли намагничивания при приложении внешнего поля в плоскости пленок [3, 4]. В недавней работе [5] предложено использовать подобные обменно-связанные многослойные структуры для формирования скирмионных распределений намагниченности [6–8].

В настоящей работе изучены возможности локальной модификации доменной структуры в многослойных пленках Co/Pt с перпендикулярной анизотропией за счет роста дополнительных структурированных слоев Co, а также локальной модификацией параметра анизотропии Co/Pt с использованием сфокусированного пучка ионов He⁺.

Многослойные тонкопленочные структуры [Co (0,5 нм)/Pt (1 нм)]₅ были выращены методом магнетронного распыления на подложке Si (100) с буферным подслоем Ta (10 нм)/Pt (10 нм). Кроме того, формировались покрывающие слои Co для локального изменения доменной структуры в нанопроволоках Co/Pt.

Результаты и обсуждение. Поведение системы CoPt–Co существенно зависит от соотношения толщин многослойной пленки CoPt с анизотропией «легкая ось» и верхнего слоя Co с анизотропией «легкая плоскость».

На рис. 1 (а, б, в) приведены гистерезисные кривые для структур CoPt – Co при различных толщинах покрывающего слоя Co и соответствующие МСМ-изображения типичной доменной структуры в размагниченном состоянии. Образцы многослойной структуры CoPt без покрывающего слоя Co демонстрировали гистерезисные зависимости прямоугольной формы с остаточной намагниченностью $M_r = 1$. Значения коэрцитивных полей H_c варьировались в диапазоне 150–200 Э в при небольших вариациях толщин слоев Co и Pt в структуре.

Низкие значения коэрцитивных полей указывают на тот факт, что перемагничивание такой структуры происходит посредством зарождения и последующего разрастания доменов с противоположной намагниченностью. Типичное МСМ-изображение доменной структуры данного образца, зарегистрированное после приложения перемагничивающего поля величиной 200 Э, приведено на рис. 1, г. Как видно, распределение намагниченности в остаточном состоянии представляет собой доменную структуру с характерным латеральным масштабом ~ 1 мкм.

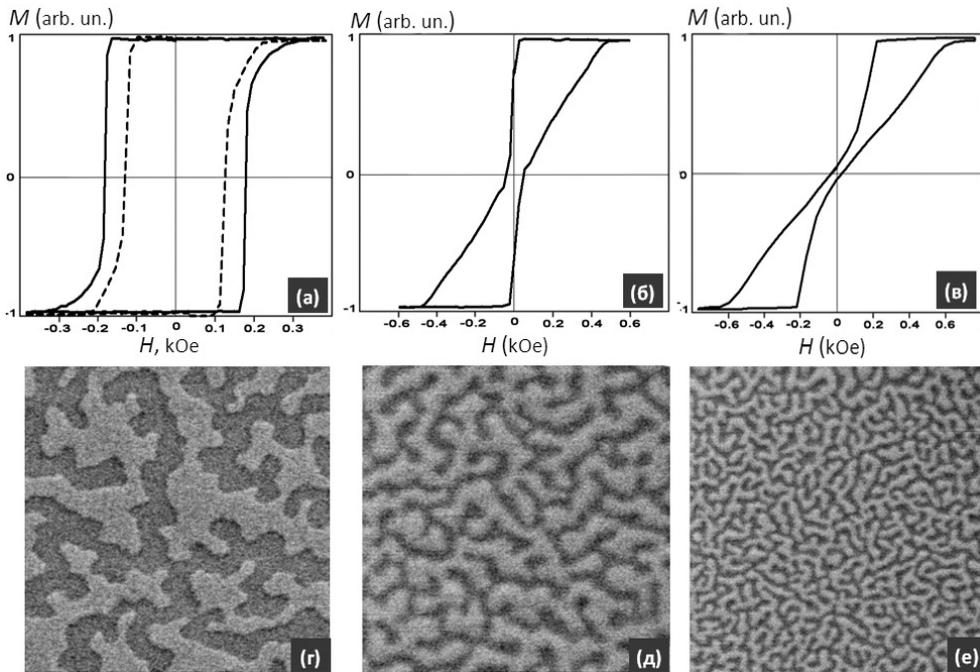


Рис. 1. (а–в) – нормированные кривые намагничивания в направлении, перпендикулярном плоскости образца CoPt без покрывающего слоя Co (а), с толщиной покрывающего Co 1 нм (б) и 1,3 нм (в); (г–е) – соответствующие МСМ-изображения доменной структуры образца. МСМ-изображения получены после приложения перемагничивающего поля 200 Ое. Размер кадра 5×5 мкм

Кривая перемагничивания образца многослойной структуры CoPt–Co с покрывающим слоем кобальта толщиной $t_{Co} = 1$ нм приведена на рис. 1, б. Гистерезисная кривая имеет наклонную форму. Остаточная намагниченность составляет $M_r = 0.8$. Типичное МСМ-изображение доменной структуры данного образца, снятое после приложения перемагничивающего поля величиной 70 Э, приведено на рис. 1, д. Как видно, в этом случае намагниченность в остаточном состоянии представляет собой доменную структуру с характерным средним латеральным масштабом ~ 500 нм.

Кривая перемагничивания образца многослойной структуры CoPt с покрывающим слоем Co толщиной $t_{Co} = 1.3$ нм приведена на рис. 1, в. В этом случае наклон гистерезисной кривой увеличился и остаточная намагниченность составляет $M_r = 0.2$. Типичное МСМ-изображение данной структуры, снятое после приложения перемагничивающего поля величиной 50 Э, приведено на рис. 1, е. Характерный латеральный масштаб доменной структуры равен ~ 200 нм.

Продемонстрированная зависимость коэрцитивности пленки от толщины покрывающего слоя Co открывает широкие возможности по изменению доменной структуры слоев CoPt посредством нанесения пространственно неоднородных покрытий Co. В качестве примера на рис. 2 приведено МСМ-изображение участка структуры CoPt–Co в области границы покрывающего слоя Co толщиной 1 нм.

Из рисунка видно, что нанесение тонкого слоя Co существенно меняет доменную структуру многослойной пленки CoPt. С этой точки зрения, применяя паттернирование образцов CoPt–Co методами электронной литографии и ионного травления, можно изменять их доменную структуру на нанометровых масштабах.

Однако применение методов ионного травления может приводить к деструкции образцов и деградации их свойств, поэтому для наноструктурирования необходимо применять мягкие режимы травления структур. Проведенные предварительные эксперименты по травлению наших структур в ионном пучке с энергией ионов 300 эВ показали, что процесс ионного травления не влияет на магнитные свойства слоев CoPt.

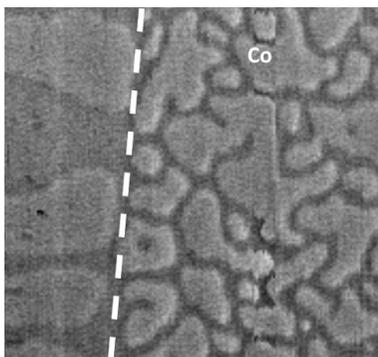


Рис. 2. МСМ-изображение пленки CoPt с покрывающим слоем Co

Было исследовано, как рассмотренные на пленках эффекты будут проявляться в латерально ограниченных наноструктурах – нанопроволоках. Мы экспериментально наблюдали особенности перемагничивания нанопроволок Co/Pt во внешнем перпендикулярном магнитном поле. Латеральные размеры структур составляли 100×3000 нм. Нанопроволоки были частично покрыты слоем Co

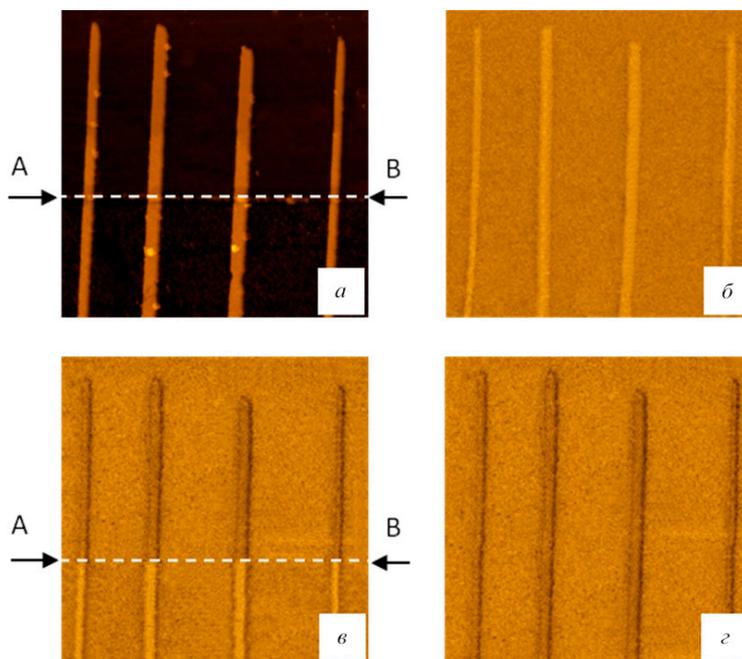


Рис. 3. (а) – АСМ-изображение нанопроволок CoPt с покрывающим слоем Co; (б–д) – МСМ-изображения последовательных этапов перемагничивания

(1,3 нм) (граница слоя Co обозначена стрелками и пунктирной линией на рис. 3, а).

В начальном состоянии все нанопроволоки были намагничены однородно (рис. 3, б) во внешнем магнитном поле ($H = 1000$ Э). Затем к системе прикладывалось внешнее однородное магнитное поле 150 Э в противоположном направлении. При этом наблюдалось частичное перемагничивание участков проволок, покрытых слоем Co (рис. 3, в). При увеличении внешнего поля до 200 Э нанопроволоки перемагничивались целиком. Таким образом, была продемонстрирована возможность заметного локального снижения коэрцитивного поля паттернированных наноструктур.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе приведены результаты исследований обменно связанных систем CoPt–Co, представляющих собой многослойную структуру $[\text{Co}(0.5 \text{ нм})/\text{Pt}(1 \text{ нм})]_5$, покрытую слоем Co различной толщины, и изготовленные из таких структур нанопроволоки.

Исследования изменений кривых перемагничивания и доменной структуры в зависимости от соотношения толщин пленок CoPt с перпендикулярной и пленок Co с плоскостной анизотропией показали, что покрывающий слой Co в многослойной структуре CoPt–Co изменяет ее доменную структуру и магнитную анизотропию. На примере нанопроволок было продемонстрировано, что рассмотренный эффект может быть использован для локального изменения анизотропии у латерально ограниченных наноструктур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, пр-т № 18-02-00247.

Литература

1. Stamps, R. L. The 2014 Magnetism Roadmap / R. L. Stamps [et al] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Vol. 47, № 33. – P. 333001.
2. Bollero, A. Magnetic behavior of systems composed of coupled ferromagnetic bilayers with distinct anisotropy directions / A. Bollero [et al] // Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – P. 144407.
3. Bollero, A. Enhanced exchange bias effects in a nanopatterned system consisting of two perpendicularly coupled ferromagnets / A. Bollero [et al] // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 022508.
4. Sun, L. Creating an Artificial Two-Dimensional Skyrmion Crystal by Nanopatterning / L. Sun [et al.] // Physical Review Letters. – 2013. – Vol. 110. – P. 167201.
5. Muhlbauer, S. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet / S. Muhlbauer [et al] // Science. – 2009. – Vol. 323. – P. 915–919.

УДК 620.182; 539.612

ОЦЕНКА АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИИМИДА С МАТЕРИАЛАМИ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ МЕТОДАМИ МИКРОСКОПИИ

А. А. Жуков¹, И. П. Смирнов¹, И. Г. Горячева², М. Н. Савватеев²,
Д. Л. Загорский², Т. И. Муравьева², О. О. Щербакова², Н. Н. Болотник²

¹Московский авиационный институт, Москва, Россия

²Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

В работе представлены результаты исследования поверхностей с повышенной адгезивной способностью к материалам, используемым в космической технике. Объектом исследования являлся т. н. «сухой» адгезив-полиимид. Для оценки его адгезионных свойств применялся метод, основанный на использовании функциональных возможностей сканирующего зондового микроскопа. Разработан прием нанесения полиимида на зонд сканирующего зондового микроскопа с последующим измерением силы «прилипания» методом силовых кривых. Показано, что предложенный «сухой» адгезив обладает большой силой т. н. «адгезионной прочности» – 60–300 Н/см². Это делает возможным его практическое использование в космическом аппарате для фиксации отдельных деталей.

Ключевые слова: зондовая микроскопия, конструкционные материалы, адгезионные покрытия.

Введение. В условиях космоса и невесомости весьма актуальна задача фиксации тел (космонавтов или различных предметов) в определенной точке пространства на деталях конструкций космических аппаратов (КА). Одним из решений этой задачи может стать закрепление за счет прилипания, адгезии предмета к нужной поверхности. Создание условий для прилипания может

быть достигнуто, например, за счет нанесения на одну из контактирующих поверхностей т. н. «сухих» адгезивов. Впервые идея применения «сухих» адгезивов для фиксации космонавтов внутри герметичных отсеков в условиях невесомости была высказана А. Геймом с соавторами в [1]. Но, несмотря на значительные результаты в области исследований адгезионного взаимодействия [2–3], практического применения «сухие» адгезивы в космонавтике пока не нашли. Поэтому проблема создания «сухих» адгезивов по-прежнему актуальна.

Цель настоящей работы – оценка адгезионных свойств типичных поверхностей КА. Для достижения поставленной цели необходимо решить три задачи: изучить новые типы «сухих» адгезивов, отработать методику измерения силы адгезии и оценить адгезию к материалам, используемым в космических аппаратах.

Материалы и методика эксперимента. В работе исследовалось несколько возможных типов адгезивов, из которых был выбран новый тип сухого адгезива – полиимид. Необходимо было изучить адгезию этого материала к характерным поверхностям, используемым в космическом аппарате: в качестве «адгезионной» поверхности применялись материалы внешней обшивки космического аппарата (КА) – теплоизоляция ЭВТИ и сплав АМГ6. Эти материалы широко применяются в узлах и деталях космических аппаратов.

Предложен новый способ измерения адгезионных свойств на микроуровне – «сухой» адгезив наносился на поверхность иглы кантилевера сканирующего зондового микроскопа. В рамках этого исследования была отработана методика нанесения адгезива различной толщины на иглу кантилевера. Сила взаимодействия такой модифицированной иглы с исследуемой поверхностью, измеряемая калиброванным методом зондовой микроскопии, и характеризовала адгезию. В качестве «зондов» для измерения адгезии применялись промышленные кантилеверы производства компании AIST-NT серий *fpC01*, *fpC10* и *fpN01*, с силовыми константами от 0.1 до 10 Н/м [4]. Для создания адгезионных полиимидных слоев кантилеверы покрывали раствором полиамидокислоты в диметилформамиде методом полива (кантилевер сверху «поливается» раствором, а затем высушивается). При этом за счет различного разбавления исходного (12–14 вес.%) раствора диметилформамидом (в соотношении 1:40 и 1:20 об. частей) формировали полиимидные покрытия различной толщины. Были изготовлены кантилеверы с различной толщиной покрытия. «Покрытые» кантилеверы затем подвергали термообработке при температуре 80 °С в течение 20 мин и 150 °С в течение 20 мин, в результате чего происходила термоимидизация и образовывалось покрытие полипиромеллитимид [5].

В работе использовался сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) Smart SPM™ (AIST-NT). При исследовании топографии поверхности на наноуровне применялся режим *tapping* (резонансная частота 250 кГц). Измерение силы адгезии проводили методом силовых кривых. Сила адгезии при этом определяется как

$$F = kdz,$$

где k – силовая константа кантилевера, а dz – величина «клюва» адгезии при отрыве кантилевера от поверхности (отметим, что ЭВТИ подвергали исследованиям со стороны внешней полимерной пленки).

Точное значение силовой константы кантилевера определялось исходя из резонансной частоты и геометрии кантилевера (длины и ширины) по методу Садера. Силовые кривые (зависимость силы взаимодействия кантилевера с поверхностью от расстояния) измерялись без сканирования поверхности образца, с тем, чтобы не повредить модифицированный слой. Измерялось по три-четыре кривых в трех точках, отстоящих друг от друга на несколько микрометров.

Для изучения геометрии кантилеверов и топографии поверхности на микроуровне был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Quanta 650 с детектором вторичных электронов ETD. Для создания проводящего слоя поверхности зондов покрывали тонким слоем золота.

Результаты и обсуждение. *Результаты измерения адгезии к образцу алюминиевого сплава АМГ6.* Перед проведением измерений поверхность образца была отшлифована и промыта в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Изображения поверхности приведены на рис. 1.

Затем были проведены адгезионные тесты (измерение силовых кривых – «подвод-отвод») с использованием различных кантилеверов. Наиболее подходящими для обоих исследуемых образцов поверхностей оказались кантилеверы серии *fpC01*, имеющие жесткость приблизительно 0.1Н/м: они давали хорошо заметный «клюв» адгезии, существенно превышающий шумы.

Пример полученных результатов для сплава АМГ6 приведен на рис. 2 (силовые кривые измерялись на гладких участках).

Анализ результатов позволил оценить силы адгезии для образцов с разными толщинами покрытия (полученных для различных концентраций рас-

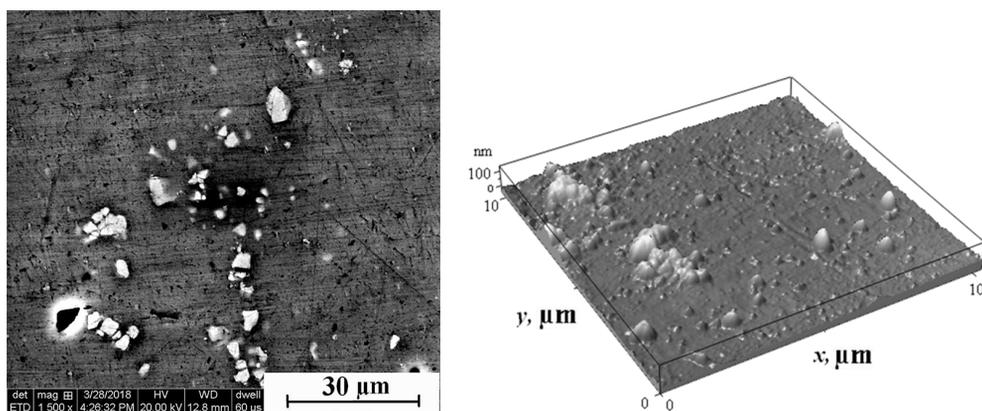


Рис. 1. Изображение поверхности сплава АМГ6: *a* – СЭМ-изображение, *б* – 3D СЭМ-изображение (площадь сканирования 10×10 мкм²)

твора модификатора). Значения адгезии к поверхности сплава АМГ6 приведены в табл. 1.

Видно, что адгезия модифицированных кантилеров выше, чем у немодифицированного. Также отмечено, что адгезия возрастает с ростом концентрации раствора модификатора.

Результаты измерения адгезии к образцу экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ). Адгезия на образце ЭВТИ измерялась со стороны пленки. Изображение этой поверхности (СЭМ и 3D СЗМ) представлено на рис. 3.

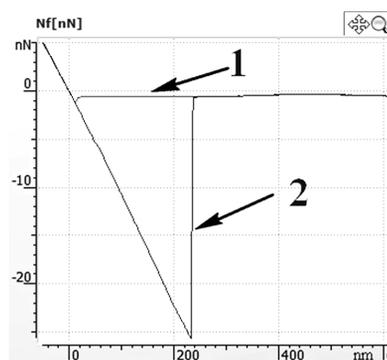


Рис. 2. Измерение силы адгезии кантилеров к сплаву АМГ6, кривые: 1 – подвод, 2 – отвод

Таблица 1. Результаты измерения силы адгезии к покрытиям, полученным при различных концентрациях раствора модификатора

Модификация поверхности	Среднее значение адгезии, нН
В растворе с разбавлением 1:20	30.4
В растворе с разбавлением 1:40	4.3
Немодифицированный	2.5

Силовые кривые измерялись на ровных участках. Типичная для этого образца зависимость «сила–расстояние» представлена на рис. 4.

Из рисунка следует, что отрыв зонда от поверхности происходит не резко, а плавно (невертикальный участок на вершине «клюва»). Возможно, при подводе зонд проникает в поверхность пленки, а затем (при отводе) плавно от нее «отлипает». Полученные результаты измерения силы адгезии приведены в табл. 2.

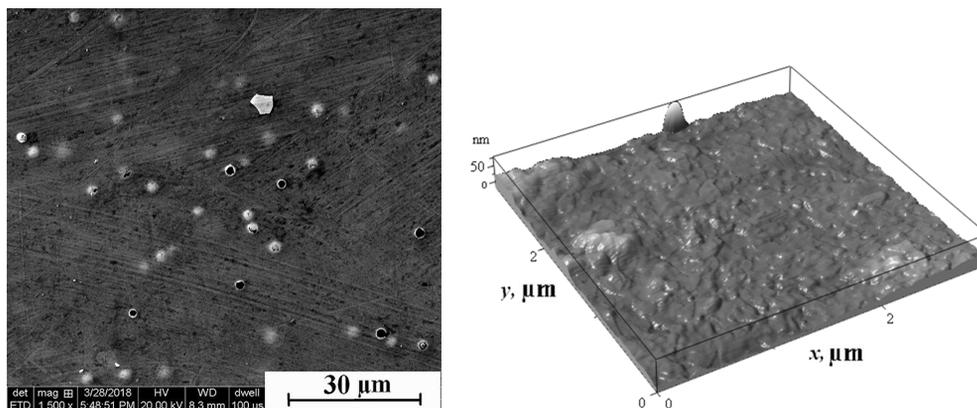


Рис. 3. Изображение поверхности ЭВТИ со стороны пленки: а – СЭМ-изображение, б – 3D СЗМ-изображение (площадь сканирования 3×3 мкм²)

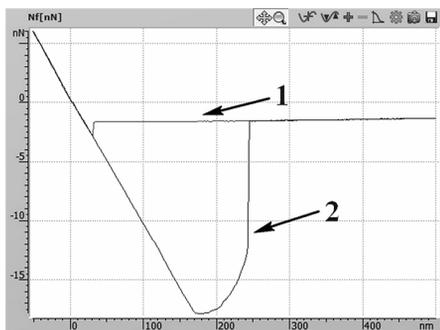


Рис. 4. Измерение силы адгезии кантилеверов к ЭВТИ, кривые: 1 – подвод, 2 – отвод

Таким образом, и в этом случае кантилевер, покрытый более толстой пленкой (из раствора с большей концентрацией) обладает лучшими адгезионными свойствами.

Для определения качества покрытия, радиуса закругления зондов было получено СЭМ-изображение зондов, покрытых полиимидной пленкой с различной толщиной – результаты представлены на рис. 5.

Таблица 2. Результаты измерения силы адгезии к поверхности ЭВТИ

Модификация поверхности	Среднее значение, нН
В растворе с разбавлением 1:20	16.4
В растворе с разбавлением 1:40	12.2

Видно, что полиимидное покрытие сплошное, без разрывов. Наличие покрытия приводит к увеличению радиуса кривизны острия кантилевера: зонд с покрытием минимальной толщины (разбавление 1:40) имеет радиус закругления 50–55 нм, в то время как зонд с покрытием максимальной толщины (разбавление 1:20) имеет радиус около 65 нм.

По полученным значениям радиуса можно оценить площадь контакта – она составляет примерно $1-1,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$. Учитывая полученные соответствующие значения силы адгезии – от 10 до 30 нН, можно оценить адгезионную прочность, которая увеличивается при увеличении толщины покрытия и составляет $6 \cdot 10^5 - 30 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Разброс значений можно объяснить различием локальных свойств поверхности и ее шероховатостью. В целом же полученные значения примерно на порядок превышают параметры существующих искус-

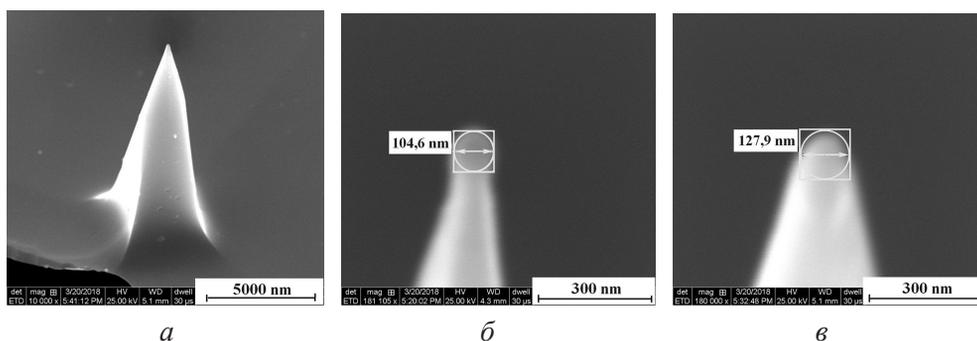


Рис. 5. СЭМ-изображение кантилеверов: а – общий вид покрытого кантилевера, б – кантилевер с покрытием минимальной толщины, в – кантилевер с покрытием максимальной толщины

ственных «сухих» адгезивов (адгезионная прочность которых составляет около $1,8 \cdot 10^5$ Н/м² [6]). Таким образом, предложенные адгезивы и способ их нанесения дают хорошие результаты и могут иметь практическое применение – например, на поверхности космического аппарата.

Заключение. Предложен способ модификации поверхности, обеспечивающий значительное увеличение ее адгезионных свойств, – нанесение «сухого адгезива» – методом полива полиимидом.

Предложена методика измерения адгезионных свойств поверхности на микроуровне с использованием зонда – кантилевера зондового микроскопа.

Проведена оценка адгезионной прочности полиимида к наиболее распространенным конструкционным материалам внешней обшивки космических аппаратов – к ЭВТИ и сплаву АМГ6 с использованием зонда СЗМ-модифицированного кантилевера.

Показано, что адгезионная прочность полиимида весьма велика ($6 \cdot 10^5$ – $30 \cdot 10^5$ Н/м²), что может иметь практическое применение. Полученные результаты исследований являются основанием для разработки конструктивно-технологического варианта «сухого» адгезива космического назначения.

Работа по подготовке образцов выполнена при поддержке проекта РФФ 14-19-00949-П. Работа по проведению электронно-микроскопических исследований выполнена при поддержке Гранта РФФ 14-19-01033-П. Работы по зондовой микроскопии выполнены при поддержке Программы Президиума РАН I.16.

Литература

1. Geim, A. K. Microfabricated adhesive mimicking geckofoot-hair / A. K. Geim [et al.] // Nature Materials AOP. Published online: 1 June 2003. doi:10.1038/nmat917.
2. Бабаевский, П. Г. Адгезионное взаимодействие твердых поверхностей и создание полимерных «сухих» адгезивов / П. Г. Бабаевский [и др.] // Практические аспекты. Нано- и микро-системная техника. – 2006. – № 9. – С. 13–20.
3. Мануйлов, К. К. Исследование теплофизических и механических характеристик композитных материалов экранно-вакуумной теплоизоляции / К. К. Мануйлов. – Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша, 2015. – № 53. – 16 с.
4. Bolotnik, N. N. Mobile microrobotics for space exploration: the state-of-the-art and prospects, in Advances in Cooperative Robotics / N. N. Bolotnik [et al.] // Proc. of the 19th Int. Conf. of Climbing and Walking Robots, (London, G. B., 2016). – P. 739–746.
5. Полиимиды – класс термостойких полимеров // М. И. Бессонов [и др.]. – Л. : Наука, 1983. – 328 с.
6. Kim, S. Biologically inspired polymer microfibrils with spatulate tips as repeatable fibrillar adhesives / S. Kim, M. Sitti // Appl. Phys. Letters. – 2006. – № 89 (26). – 261911.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ГРУППЫ A^3B^5 МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНЫХ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В. Ф. Кабанов, Е. Г. Глуховской, М. В. Гавриков

*Саратовский научный исследовательский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

Проведены исследования наночастиц полупроводников группы A^3B^5 методом анализа дифференциальных нормированных туннельных вольт-амперных характеристик (ВАХ), которые показали качественно и количественно согласованные результаты с прямыми методами измерений.

***Ключевые слова:** наночастицы, квантовая точка, арсенид галлия, антимонид индия, туннельные вольтамперные характеристики.*

Введение. К числу наиболее перспективных и интересных с практической точки зрения полупроводниковых материалов уже многие годы относятся полупроводники из групп A^3B^5 . Соединения A^3B^5 обладают характерными особенностями энергетического спектра электронов и экстремально малыми значениями эффективной массы электронов проводимости. Последнее обеспечивает значение длины волны де Бройля электронов проводимости, исчисляемое десятками нанометров даже при комнатной температуре. В связи с этим специфические явления, связанные с размерным квантованием энергетического спектра электронов, могут проявляться в сравнительно больших по размерам структурах [1, 2].

Электронные и оптические свойства полупроводниковых наночастиц (в частности, ширина запрещенной зоны, длина волны излучения и поглощения, коэффициент экстинкции) зависят от размеров полупроводниковых наночастиц, которые при определенных условиях (характерный размер наночастицы меньше длины волны де Бройля для рассматриваемого материала) можно аппроксимировать моделью квантовой точки (КТ).

При использовании модели КТ кубической формы с ребром a положение уровней энергетического спектра КТ может быть представлено [3]:

$$\varepsilon_i = \frac{(\pi \hbar)^2}{2m^*} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot (l^2 + m^2 + n^2), \quad (1)$$

где $l, m, n = 1, 2, 3, \dots$ – положительные числа, соответствующие номерам уровней; \hbar – приведенная постоянная Планка, m^* – эффективная масса электрона, a – характерный размер КТ.

Результаты и обсуждение. Полученные пленочные образцы с наночастицами GaAs и InSb, перенесенные на твердые подложки с проводящим слоем индий-оловянного оксида (ITO), были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), лазерного анализатора размера частиц.

Методы СЭМ и оптической спектроскопии не всегда могут обеспечить однозначную интерпретацию экспериментальных данных в случаях, когда квантовая частица не является однородной по структуре или несколько частиц образуют конгломерат. В связи с этим для более полного анализа особенностей электрофизических свойств полученных пленочных образцов с наночастицами, в частности, электронного спектра, в данной работе использован метод СТМ. Исследования проводились с помощью сканирующего зондового микроскопа СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР-2. После анализа полученных СТМ-данных поверхности макрообразца выбиралось не менее 10 точек для снятия ВАХ. В автоматическом режиме измерялись не менее 10 ВАХ на точку. Измерения ВАХ проводились в пределах величин тока – от 10^{-11} до 10^{-7} А, напряжения – от 0 до 1,5 В. По воспроизводимости результатов измерений отбирались точки с устойчивыми характеристиками. Для анализа экспериментальных туннельных ВАХ использовалась зависимость $(dI/dV)/(I/V)$ от напряжения V [4, 5].

В ходе исследований рассматривались и анализировались нормированные дифференциальные туннельные ВАХ при отрицательном потенциале смещения на подложке относительно зонда. В этом случае происходит туннелирование электронов из электрода ITO через дискретные уровни квантово-размерного объекта в зонд туннельного микроскопа. Результаты представлены на рис. 1, *a*, *b*. (сплошная линия – линия тренда).

Дискретный спектр энергии электронов проводимости квантово-размерного объекта обуславливает пики на нормированных дифференциальных ВАХ (на рис. 1, *a*, *b* указаны стрелками).

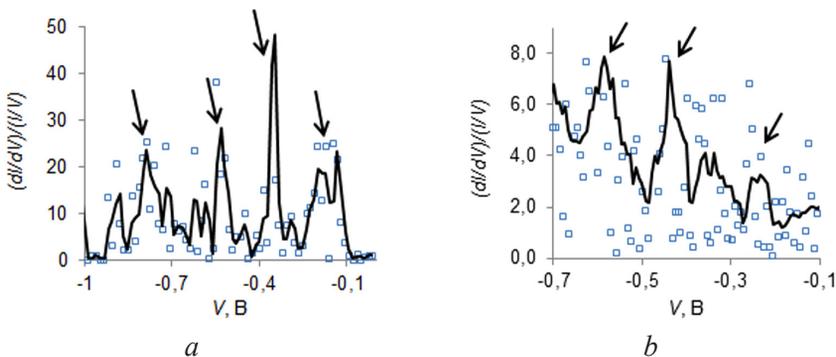


Рис. 1. Типичные дифференциальные туннельные ВАХ наночастиц GaAs (*a*) и InSb (*b*)

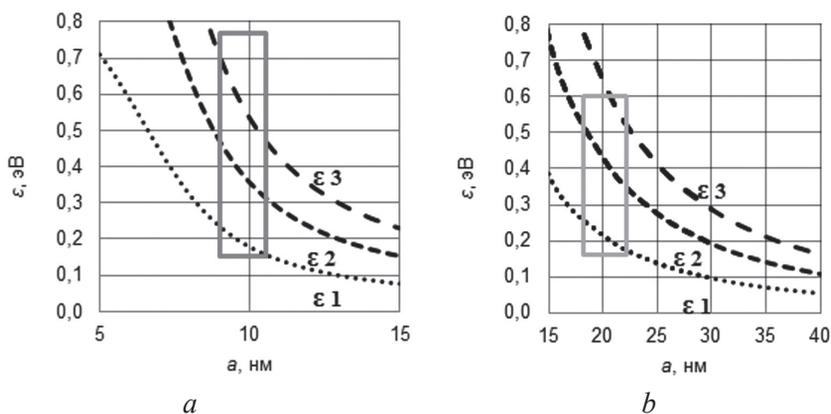


Рис. 2. Расчетные значения энергии электрона проводимости для первых трех разрешенных уровней КТ GaAs (а) и InSb (б) в зависимости от характерного размера a к по модели «кубической» КТ

Полученные значения максимумов на нормированных дифференциальных ВАХ ставились в соответствие с расчетными уровнями энергетического спектра с погрешностью до $2kT$ (выделенная область на рис. 2).

Оценки размеров наночастиц GaAs по методу сопоставления расчета электронного спектра (по модели «кубической» КТ) с анализом экспериментальных туннельных ВАХ находились в диапазоне 8–11 нм.

В качестве независимого анализа были проведены непосредственные измерения при помощи СЭМ. Результаты, представленные на рис. 3, показывают хорошее согласование с расчетными размерами КТ.

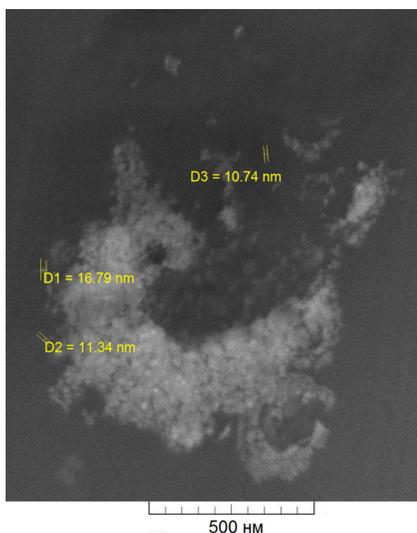


Рис. 3. Типичные СЭМ-изображения КТ GaAs

Оценки размеров наночастиц InSb по методу сопоставления расчета электронного спектра (по модели «кубической» КТ) с анализом экспериментальных туннельных ВАХ находились в диапазоне 18–22 нм.

Результаты исследований растворов наночастиц InSb с помощью лазерного анализатора размера частиц Malvern Mastersizer 2000 представлены на рис. 4. Полученные результаты исследований характерных размеров наночастиц находились в диапазоне 19–23 нм.

Обработка группы исследуемых образцов (GaAs, InSb) показала, что расчетные значения оценок характерных размеров наночастиц, полученные при различных подходах, находятся в хорошем качествен-

ном и количественном согласии (погрешность не более 10 %).

Заключение. Методы оценки размеров наночастиц исследуемых материалов по анализу дифференциальных нормированных туннельных ВАХ показали качественно и количественно согласованные результаты (с погрешностью не более 10 %) с прямыми методами измерения (с помощью сканирующего электронного микроскопа и лазерного анализатора размера частиц). Кроме того, метод анализа с помощью дифференциальных нормированных туннельных ВАХ может использоваться для анализа механизмов проводимости исследуемых структур, расчета параметров и ряда других важных электронных процессов. Все это позволяет считать, что метод анализа туннельных дифференциальных ВАХ является эффективным методом экспресс-анализа, который может быть использован при изучении квантово-размерных объектов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-07-00093 и № 16-07-00185.

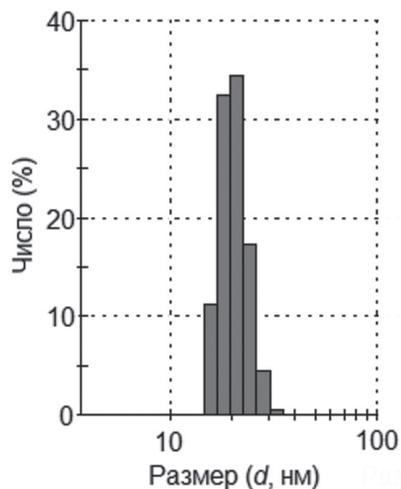


Рис. 4. Оценка размеров наночастиц InSb с помощью лазерного анализатора размера частиц

Литература

1. Михайлов, А. И. Проявление размерного квантования на выступах шероховатой поверхности полупроводников A^3B^5 / А. И. Михайлов, В. Ф. Кабанов, Н. Д. Жуков // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – В. 21. – С. 88–94.
2. Chang, A. Y. Carrier Dynamics in Highly Quantum Confined Colloidal Indium Antimonide Nanocrystals / A. Y. Chang [et al.] // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – № 8. – P. 8513–8519.
3. Драгунов, В. П. Основы наноэлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. – 496 с.
4. Wang, T. Size-dependent energy levels of InSb quantum dots measured by scanning tunneling spectroscopy / T. Wang [et al.] // ACS Nano. – 2015. – V. 9. – № 1. – P. 725–732.
5. Mikhailov, A. I. Features of the energy spectrum of indium antimonide quantum dots / A. I. Mikhailov, V. F. Kabanov, N. D. Zhukov, E. G. Glukhovskoy // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2017. – V. 8. – № 5. – P. 596–599.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА $Al+Al_2O_3$ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Д. С. Колеух, А. С. Кайгородов, С. В. Заяц, С. Н. Паранин

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Методом атомно-силовой микроскопии была исследована структура металломатричного композита на основе алюминия, содержащего 6, 17 и 24 вес.% Al_2O_3 . Композит получали методом магнитно-импульсного прессования из нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проволоки. Более четко выраженные границы зерен имеют образцы, спрессованные при 400 °С, чем образцы, полученные при комнатной температуре. Изучена структура композита, подверженного динамической пластической деформации.

Ключевые слова: *металломатричный композит, сканирующий зондовый микроскоп, атомно-силовая микроскопия, электрический взрыв проволоки, магнитно-импульсное прессование, динамическая пластическая деформация.*

Введение. Металломатричный композит (ММК) на основе алюминия с добавлением частиц оксида алюминия во всем мире считается перспективным материалом для конструкционных применений. Стоит отметить, что постоянно совершенствуются как сам материал, так и технологии его изготовления [1–5].

ММК, характеризующийся высокой прочностью и низкой плотностью, рассматривается в качестве конкурента алюминиевым сплавам, например, в авиа- и космической промышленности. Для улучшения прочности алюминия используются следующие способы: введение в металлическую матрицу дополнительных фаз [4] и уменьшение масштаба структуры готового материала до нанодиапазона [6]. Оба способа позволяют улучшить механические свойства композита, например, твердость и предел прочности на растяжении [7]. Высокая прочность ММК обеспечивается за счет наноструктуры, а ее сохранение, в т. ч. при высокотемпературной термообработке, обеспечивает распределение по объему дисперсных частиц твердой фазы – оксида алюминия. Для создания в материале наноструктуры используют либо исходные наноразмерные порошки, либо методы обработки металлов, основанные на использовании динамической пластической деформации (ДПД) [8, 9].

В Институте электрофизики УрО РАН ранее была предложена технология получения наноструктурного материала методами электрического взрыва проволоки (ЭВП) [10] и магнитно-импульсного прессования (МИП) [11–13]. Полученные образцы характеризовались более высокими, в 2–3 раза, твердостью и термостабильностью, по сравнению с металлическим алюминием, но имели

не очень высокий предел прочности на разрыв. Одним из перспективных способов улучшения прочностных свойств металлов считается ДПД.

В данной работе представлены результаты исследования структуры металлматричного композита на основе алюминия, содержащего 6, 17 и 24 вес.% Al_2O_3 , в зависимости от состава и условий получения (соотношения оксид-металл и температуры прессования), полученного методами ЭВП и МИП, а также подверженного динамической пластической деформации.

Результаты и обсуждение. Нанопорошки алюминия с разным содержанием оксида алюминия были получены методом ЭВП в смеси аргона с кислородом. Важной особенностью получаемых таким методом алюминиевых частиц порошка (со средним диаметром ~ 80 нм) является образование на их поверхности оболочки толщиной от 2 до 5 нм из аморфного оксида алюминия, который защищает частицу от дальнейшего окисления. Содержание оксида в ММК варьировалось в диапазоне 5–24 вес.%.

Магнитно-импульсное прессование проводили одиночным импульсом давления амплитудой 1,4 ГПа при комнатной температуре и 400 °С после предварительной дегазации путем вакуумирования (остаточное давление ~ 10 Па) при нагреве до температуры прессования.

Для реализации режима ДПД каждый образец, за исключением реперных, был спрессован дважды методом магнитно-импульсного прессования. Первый акт прессования осуществляли в матрице диаметром 8 мм, второй – в матрице диаметром 10 мм. При этом варьировались давление и температура прессования в диапазонах 1,4–1,8 ГПа и 20–400 °С соответственно.

Исследование структуры композитов проводилось на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (NT-MDT) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерение топографии поверхности при помощи АСМ проводилось в полуконтактном режиме сканирования. Исследования структуры проводили на сколах ММК на основе Al с различной добавкой Al_2O_3 .

Сканирование осуществляли зондом марки NSG 20S с радиусом закругления острия зонда < 10 нм, силовой константой 48 Н/м и резонансной частотой 420 кГц (NT-MDT). По полученным результатам был определен диапазон средних размеров зерен каждого композита. Повышение концентрации Al_2O_3 сопровождается уменьшением размера зерна в структуре композита при обеих температурах прессования.

По изображениям структуры поверхности (рис. 1) можно проследить увеличение площади оксидной фазы (более светлые области в режиме сдвига фаз) с ростом оксидной добавки в составе композита и, соответственно, преобладание металлической фазы (более темные области) при минимальном содержании Al_2O_3 .

По изображениям структуры композитов, спрессованных при 400 °С (рис. 2), можно отметить, что стала видна огранка зерен, в отличие от спрессованных при комнатной температуре, что упростило в дальнейшем анализ картины в целом и обработку полученных результатов.

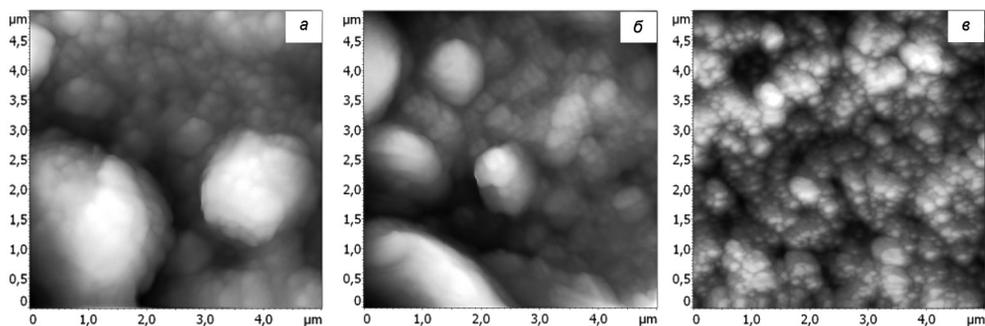


Рис. 1. АСМ-изображения рельефа поверхности композита, спрессованного при комнатной температуре, с различным содержанием оксида алюминия: *а* – 6 вес.% Al_2O_3 , *б* – 17 вес.% Al_2O_3 , *в* – 24 вес.% Al_2O_3

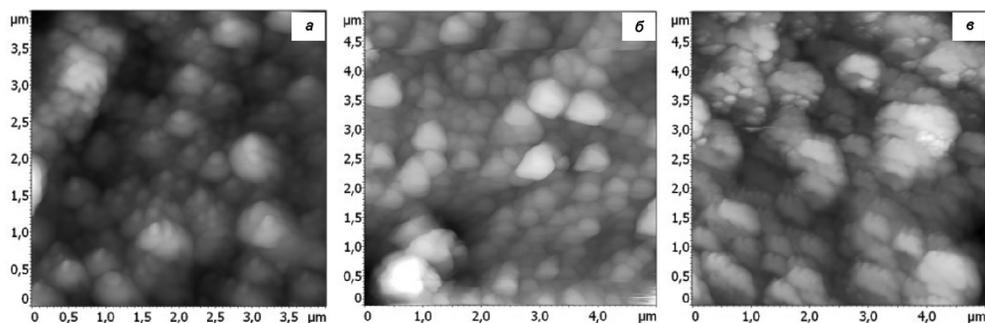


Рис. 2. АСМ-изображения рельефа поверхности композита, спрессованного при 400 °С, с различным содержанием оксида алюминия: *а* – 6 вес.% Al_2O_3 , *б* – 17 вес.% Al_2O_3 , *в* – 24 вес.% Al_2O_3

Микроструктура композитов, отличающихся по составу, но спрессованных при одной температуре, не имеет заметных отличий (рис. 3). Размер зерен у композитов, спрессованных при комнатной температуре (50–450 нм), не отличается от спрессованных при 400 °С (60–500 нм) в пределах погрешности измерений.

При изучении структуры ММК до и после динамической пластической деформации обнаружено существенное изменение их микроструктуры. После первого этапа прессования ($U_1 = 1$ кВ) структура ММК характеризуется вытянутыми зернами, а после повторного прессования в матрице большего диаметра в результате сильного пластического течения (объемного переноса материала) в имеющиеся пустоты прессинструмента образуются зерна, близкие к сферическим со средним размером зерна порядка 150 нм. Аналогичную картину наблюдали и для образцов с $U_1 = 1,8$ кВ, а также в случае высокотемпературного прессования, за исключением значения среднего размера зерен, который в данном случае составил ~300 нм. Важно отметить, что при такой большой степени деформации микроструктуры образцы сохраняют свою целостность по всему объему, т. е. обладают высокой прочностью.

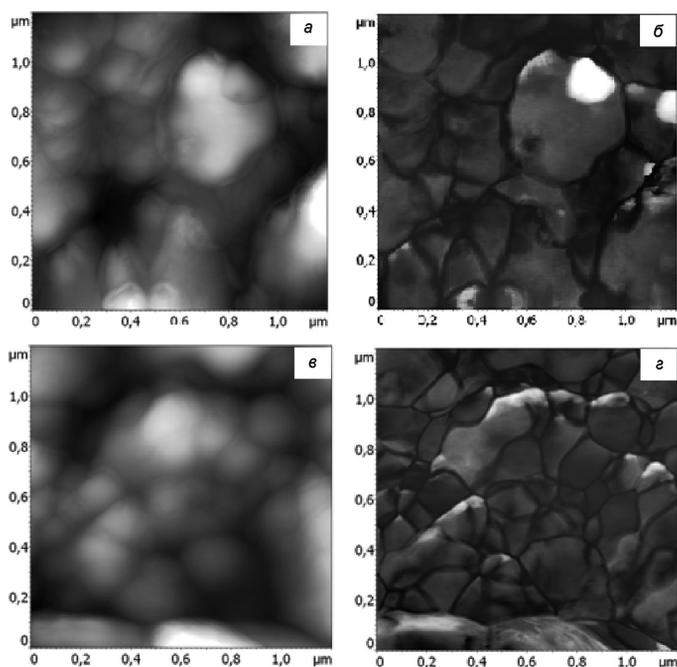


Рис. 3. АСМ-изображения рельефа поверхности композита с содержанием 6 вес.% Al_2O_3 : а (height), б (phase) – комн. темп., в (height), з (phase) – 400 °С

Заключение. В результате исследования микроструктуры металлматричного композита, полученного при двух различных температурах прессования, выявлено, что у образцов, спрессованных при 400 °С, зерна имеют четко выраженные границы, в отличие от спрессованных при комнатной температуре с тем же содержанием оксидной фазы.

Установлено, что в процессе ДПД менее заметно текстурирование микроструктуры, образующееся при первом этапе магнитно-импульсного прессования. Зерна деформированного ММК близки к сферическим со средним размером 150 нм (прессование при 20 °С) и 300 нм (прессование при 400 °С).

Исследование проводилось в рамках государственной задачи № 0389-2015-0025, при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-32-00531 и исследовательским проектом программы РАН № 18-2-2-8.

Литература

1. Kerkwijk, B. Zirconia-Alumina Ceramic Composites with Extremely High Wear Resistance / B. Kerkwijk, E. Mulder, H. Verweij // *Advanced Engineering Materials*. – 1999. – Vol. 1, № 1. – P. 69–71.
2. Gusev, A. I. *Nanocrystalline Materials* / A. I. Gusev, A. A. Rempel. – Cambridge International Science Publishing, 2004. – 351 p.
3. Гуткин, М. Ю. Предел текучести и пластическая деформация нанокристаллических материалов / М. Ю. Гуткин, И. А. Овидько // *Успехи механики*. – 2003. – № 1. – С. 68–125.

4. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – М. : Техносфера, 2004. – 408 с.
5. Bonetti, E. The influence of grain size on the mechanical properties of nanocrystalline aluminium / E. Bonetti, L. Pasquini, E. Sampaolesi // NanoStructured Materials. – 1997. – Vol. 9. – P. 611–614.
6. Устинов, В. В. Проблемы нанокристаллических материалов / [Сб. науч. тр.] ; под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. – Екатеринбург : УрО РАН. – 202 с.
7. Андриевский, А. Р. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе / А. Р. Андриевский, И. И. Спивак. – Челябинск : Металлургия. Челябинское отделение, 1989. – 368 с.
8. Лякишев, Н. П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н. П. Лякишев, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1–2. – С. 71–81.
9. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
10. Kotov, Yu. A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu. A. Kotov // Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – Vol. 5, № 5–6. – P. 539–550.
11. Иванов, В. В. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков / В. В. Иванов [и др.] // Материаловедение. – 1997. – № 5. – С. 49–55.
12. Миронов, В. А. Магнитно-импульсное прессование порошков / В. А. Миронов. – Рига : Зинатне, 1980. – 196 с.
13. Иванов, В. В. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композитных нанопорошков / В. В. Иванов [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1–2. – С. 201–207.

УДК 661.66:53.089.52.661.51

ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

И. А. Комаров¹, Н. С. Стручков², Э. Е. Данелян¹

¹*Московский государственный технический университет
им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия*

²*Московский институт электронной техники, Зеленоград, Россия*

В работе рассматриваются аспекты применения комбинированных СЗМ/Раман-методов для изучения особенностей восстановленного оксида графена, который применяется в качестве основы для создания биологических сенсоров нового поколения.

Ключевые слова: *графен, оксид графена, лазер, сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), спектроскопия комбинационного рассеяния.*

Введение. Современный мир становится все более информационно-связанным, появляются возможности передавать большие массивы данных практически в любую точку земного шара за несколько секунд. В связи с указанным достижением информационных технологий оказываются доступными новые возможности по взаимодействию врача и пациента, а именно возможность удаленной диагностики и мониторинга состояния здоровья, что требует создания нового поколения сенсорных устройств, позволяющих проводить мониторинг на наличие маркеров наиболее распространенных и социально-

значимых заболеваний. Работа над подобными сенсорами ведется многими специалистами, однако подобных коммерчески доступных систем на сегодняшний день не существует.

В данной работе рассматриваются подходы к созданию такого устройства. Одной из важнейших составляющих любого сенсора является трансдюсер – часть биосенсора, отвечающая за преобразование сигнала от биологического агента в какую-либо форму сигнала, удобную для дальнейшей обработки (предпочтительно электрический сигнал). Перспективным материалом для создания трансдюсера являются производные графена, в частности восстановленный оксид графена. На сегодняшний день основной мировой тенденцией в исследовании и разработке химических и биологических сенсоров является использование углеродных наноматериалов, в частности, графена и его производных [1] в качестве одновременно трансдюсера – передатчика электрических сигналов и в качестве носителя химически или биологически чувствительных материалов. В качестве чувствительных материалов могут выступать: аптамеры [2], ДНК [3], антитела [4], ферменты [5] и т. д. Таким образом реализуется преобразование биологического взаимодействия в наиболее удобный для измерения и обработки электрический сигнал.

Свойством, определяющим перспективность использования восстановленного оксида графена для задачи формирования трансдюсера, является возможность формирования пленок оксида графена большой площади из различных растворов, что позволяет использовать не только традиционные кремниевые подложки, но и органические. С другой стороны, при неполном восстановлении оксида графена обеспечивается как наличие различных функциональных групп (карбоксовые, карбонильные, эпоксидные и т. д.), так и проводимость получаемой структуры, что позволяет проводить ковалентную иммобилизацию биологически чувствительных веществ.

Формирование пленки оксида графена. Для формирования пленок оксида графена использовался метод нанесения центрифугированием (spin-coating) из раствора. Для нанесения использовалась лабораторная установка центрифугирования с рабочим диапазоном от 500 до 2000 об/мин. Выполнялось от 5 до 15 итераций нанесения пленки на одну подложку при объеме раствора, наносимого за одну итерацию 200 мкл.

АСМ-визуализация пленок оксида графена. Толщина получаемых пленок определялась с помощью атомно-силовой микроскопии (Solver P47-Pro, НТ-МДТ, Россия) по следующей методике: с подложки торцом другой ПЭН-подложки частично удалялась пленка оксида графена с тем, чтобы между подложкой и пленкой образовалась ступенька, высота которой определялась по топографии поверхности (рис. 1).

Полученные данные коррелируют с известными по другим работам [6, 7] данными и показывают формирование пленки оксида графена с типичным рельефом, в частности, с множеством складок. Данные по толщине сформированных пленок приведены в табл. 1.

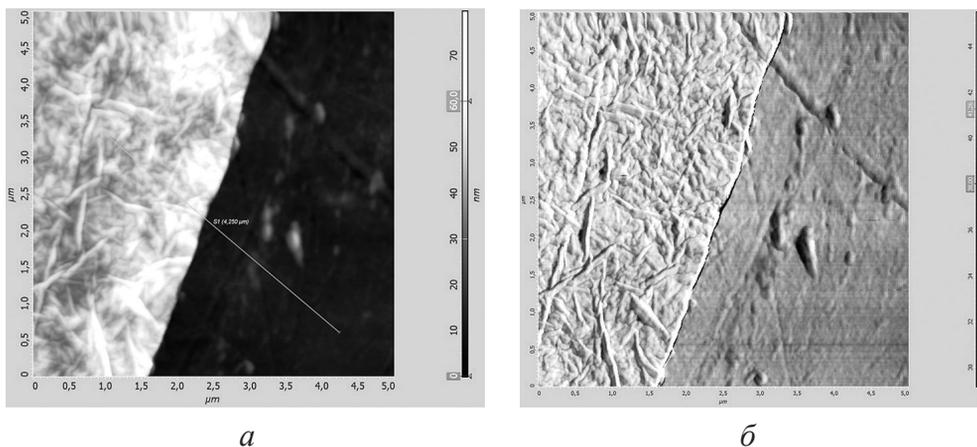


Рис. 1. Топография пленки оксида графена (а) и изображение границы пленки оксида графена и ПЭТ-подложки (б) в режиме фазового контраста

Таблица 1. Толщина и средняя шероховатость пленок

Количество итераций	Толщина пленки средняя, нм (АСМ)	Средняя шероховатость, нм
5	39	8
10	90	10
15	65	15

Согласно полученным данным оптимальным количеством итераций является 10, т. к. далее толщина пленки начинает уменьшаться. Предположительно это связано с тем, что наносимая пленка до момента отжига представляет собой суспензию оксида графена. Соответственно при определенном количестве данной суспензии (достигающемся при более чем 10 итерациях нанесения) вязкость нанесенной квазижидкой пленки оказывается недостаточной для удержания большого количества слоев, и, соответственно, часть пленки удаляется с поверхности подложки при центрифугировании.

Сформированные пленки использовались для исследования процессов восстановления оксида графена с помощью лазерного излучения.

Лазерно-индуцированное восстановление оксида графена. Локальное восстановление оксида графена с помощью лазера является одним из перспективных методов получения проводящих структур большой площади на основе производных графена [8]. Помимо лазерного восстановления оксида графена существуют такие методы, как химический и термический [9, 10]. Однако указанные методы не позволяют проводить локальное восстановление оксида графена по заданному паттерну, хотя именно такой подход является предпочтительным для создания гибких электронных устройств. В случае использования лазера не требуется ни нагрева всей подложки, ни использования растворов, которые могут деформировать подложки и внести в структуру восстановленного оксида графена лишние примеси.

Для локального восстановления оксида графена использовалась специально сконструированная лабораторная установка на основе микросекундного лазера с длиной волны 445 нм. Восстановление оксида графена проводилось при следующих условиях: атмосферный воздух (прокачиваемый через камеру, в которой находился образец), диаметр пучка – 45 мкм, скорость движения столика 1500 мкм/с. Варьируемые параметры и полученные данные по сопротивлению восстановленных областей оксид-графеновой пленки приведены в табл. 2. Спектры комбинационного рассеяния этих областей – на рис. 2.

Таблица 2. Параметры лазерной обработки пленок восстановленного оксида графена

№ образца	Длительность импульсов, мкс	Средняя мощность, мВт	Флюенс, мДж/см ²	Сопротивление полученных структур, кОм
Line 1	1,05	10,23	15,2	4,16
Line 2	1,32	17,7	26,2	0,603
Line 3	1,59	25,15	37,3	0,735
Line 4	1,86	32,6	48,3	0,775
Line 5	2,14	40,1	59,4	1,175

Исходя из полученных данных можно отметить корреляцию рамановских спектров с сопротивлением структур. Из рис. 2 видно, что при минимальной мощности происходит достаточно слабое восстановление оксида графена: спектр является средним между спектром оксида графена и восстановленного оксида графена, в частности, отсутствует узкий 2D пик (~ 2700 см⁻¹). При увеличении флюенса наблюдается тенденция к получению все более совершенной пленки восстановленного оксида графена и уменьшению числа дефектов, что видно по соотношению интенсивностей D и G пиков. При флюенсе

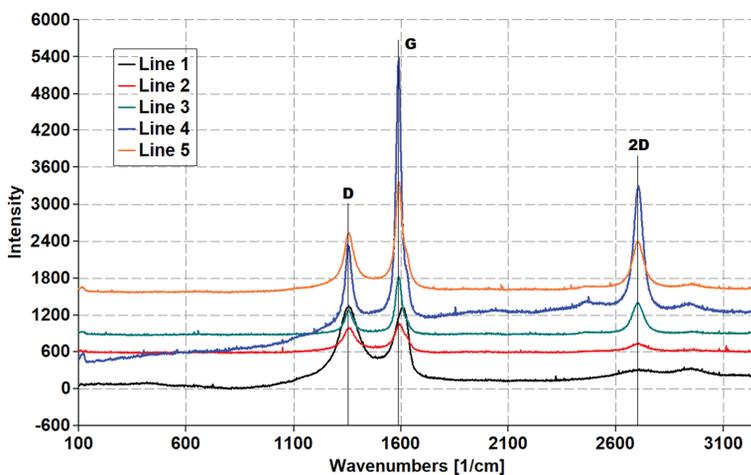


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния для различных параметров восстановления оксид-графеновых пленок

48,3 мДж/см² спектр полученного материала близок к спектру чистых графеновых чешуек [11]. Однако при превышении определенного значения флюенса: ~ 50 мДж/см² наблюдается рост сопротивления пленки восстановленного оксида графена. Это, по-видимому, связано с началом абляции отдельных графеновых чешуек, что имеет место, согласно публикациям [12], хотя и при значениях флюенса более 80 мДж/см². А это может объясняться использованием импульсных нано- и фемтосекундных лазеров, тогда как в настоящей работе используется непрерывный микросекундный лазер. Кроме того, возможное меньшее пороговое значение флюенса связано с меньшей толщиной пленки оксида графена.

Согласно полученным данным оптимальными параметрами лазерной обработки для формирования чувствительной области сенсора являются: мощность 10–11 мВт при флюенсе 15–17 мДж/см², что коррелирует с данными в работе [13]. Значение флюенса порядка 15 мДж/см² является пороговым для начала удаления кислородсодержащих групп [14]. В этом случае не происходит полного восстановления пленки оксида графена, что означает наличие большого количества функциональных групп, на которые возможна иммобилизация аптамеров, но при этом проводимость пленки восстановленного оксида графена является достаточной для создания на ее основе сенсорных структур.

Заключение. В работе рассмотрена методика формирования пленок восстановленного оксида графена методом центрифугирования и определены оптимальные параметры процесса формирования пленки. Сформированные оксид-графеновые пленки восстановлены с помощью лазерного излучения с различными параметрами мощности и флюенса. Показано, что для формирования проводящих пленок восстановленного оксида графена с большим количеством функциональных групп мощность лазера должна составлять 10–11 мВт при флюенсе 15–17 мДж/см². В этом случае будет возможна ковалентная иммобилизация аптамеров на полученную пленку восстановленного оксида графена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение о предоставлении субсидии 14.574.21.0182 от 26.09.2017 уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57417X0182.

Литература

1. Celik, N. Graphene-based biosensors: methods, analysis and future perspectives / N. Celik, W. Balachandran, N. Manivannan // IET Circuits Devices Syst. – 2015. – Vol. 9. – P. 434–445.
2. So, H.-M. Single-Walled Carbon Nanotube Biosensors Using Aptamers as Molecular Recognition Elements / H.-M. So, K. Won, Y. H. Kim [et.al.] // J. AM. CHEM. SOC. – 2005. – Vol. 127. – P. 11906–11907.

3. Epstein, J. R. Fluorescence-based nucleic acid detection and microarrays / J. R. Epstein, I. Biran, D. R. Walt // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 469. – P. 3–36.
4. Sharma, S. Antibodies and antibody-derived analytical biosensors / S. Sharma, H. Byrne, R. J. O’Kennedy // *Essays in Biochemistry*. – 2016. – Vol. 60. – P. 9–18.
5. Nigam, V. K. Enzyme Based Biosensors for Detection of Environmental Pollutants / V. K. Nigam, P. Shukla // *A Review. J. Microbiol. Biotechnol.* – 2015. – Vol. 25. – P. 1773–1781.
6. Yamaguchi, H. Highly uniform 300 mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films / H. Yamaguchi, G. Eda, C. Mattevi [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 524–528.
7. Bobrinetskiy, I. I. Laser direct 3D patterning and reduction of graphene oxide film on polymer substrate / I. I. Bobrinetskiy, A. V. Emelianov, S. A. Smagulova [et al.] // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 187. – P. 20–23.
8. Zhang, Y.-L. Photoreduction of Graphene Oxides: Methods, Properties, and Applications / Y.-L. Zhang, L. Guo, H. Xia [et al.] // *Adv. Optical Mater.* – 2014. – Vol. 2. – P. 10–28.
9. Bourlinos, A. B. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids / A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis [et al.] // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – P. 6050–6055.
10. Schniepp, H. C. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide / H. C. Schniepp [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 8535–8539.
11. Zhong, X. Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene / X. Zhong, J. Jin, S. Li [et al.] // *J. Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 7340–7342.
12. Kymakis, E. Laser-Assisted Reduction of Graphene Oxide for Flexible, Large-Area Optoelectronics / E. Kymakis [et al.] // *IEEE journal of selected topics in quantum electronics*. – 2014. – Vol. 20. – № 1.
13. Petridis, C. Post-fabrication, in situ laser reduction of graphene oxide devices / C. Petridis [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 093115.
14. Zang, H. Graphene production by laser shot on graphene oxide: An ab initio prediction / H. Zang, Y. Miyamoto // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 033402.

УДК 539.3:539.4

ДИСКОВАЯ ТРЕЩИНА НА СТЫКЕ ДВУХ НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОСТРАНСТВ С РАЗНЫМИ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

С. М. Айзикович, Л. И. Крнев

*Донской государственный технический университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

Рассматривается осесимметричная статическая задача для дисковой трещины нормального отрыва в упругом неоднородном изотропном пространстве при несимметричном относительно трещины изменении модуля Юнга. Предлагается процесс приближенного решения задачи и определения коэффициента интенсивности напряжений, смещения берегов трещины и деформации ее оси.

Ключевые слова: *дисковая трещина, неоднородность, прочность.*

Постановка задачи. Рассматривается осесимметричная статическая задача для дисковой трещины нормального отрыва в упругом неоднородном изотропном пространстве. С пространством связана цилиндрическая система координат (r, φ, z) . Трещина радиуса R расположена в плоскости $z = 0$, и ее центр совпадает с началом координат.

Модуль Юнга в пространстве является произвольной непрерывной (или кусочно-непрерывной) несимметричной функцией расстояния относительно плоскости трещины:

$$E(z) = \begin{cases} E_1, & H_1 \leq z < \infty; E_1 f_1(z), & 0 \leq z \leq H_1; \\ E_2 f_2(z), & -H_2 \leq z \leq 0; E_2, & -\infty < z \leq -H_2. \end{cases} \quad (1.1)$$

Причем выполняются условия

$$\begin{aligned} \min_{z \in (0; \infty)} \Theta_j(z) \geq c > 0, \quad \max_{z \in (0; \infty)} \Theta_j(z) \leq c < \infty, \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \Theta_j(z) = \text{const} \\ \Theta_j(z) = \frac{G_j(z)}{1-\nu_j(z)} = \frac{0,5E_j(z)}{1-\nu_j(z)^2} = 2M_j(z) \frac{\Lambda_j(z)+M_j(z)}{\Lambda_j(z)+2M_j(z)}, \quad j=1,2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

На берега трещины изнутри действует распределенное давление $p(r)$. С учетом симметрии упругих свойств материала и условий нагружения относительно плоскости, в которой расположена трещина, считаем, что деформации, напряжения и перемещения не зависят от угловой координаты φ , и приходим к следующей системе смешанных краевых задач для двух полупространств. На границах имеют место условия:

$$\begin{aligned} \tau_{j,rz}(r,0) = 0, \quad 0 < r < \infty; \sigma_{j,z}(r,0) = p(r), \quad 0 \leq r \leq R; \\ \sigma_{1,z}(r,0) = \sigma_{2,z}(r,0), \quad r > R, w_1(r,0) = w_2(r,0), \quad r > R, j=1,2 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Для $z = (-1)^{j-1} H_j, j=1,2$ предполагаем, что выполняются условия сопряжения перемещений и напряжений. Далее будем использовать индекс $j = 1,2$ для обозначения сопрягаемых полупространств.

Построение решения задачи о несимметричной трещине. Для градиентной среды имеет место следующая связь между нормальными напряжениями $\sigma_{j,z}(r,0)$ и нормальными перемещениями $w_j(r,0)$ поверхности полупространств:

$$\begin{aligned} w_j(r,0) &= \Theta_{j,0}^{-1} \int_0^\infty q_j(\rho) \rho d\rho \int_0^\infty L_j(\alpha) J_0(\alpha \rho) J_0(\alpha r) d\alpha = \\ &= \Theta_{j,0}^{-1} \int_0^\infty Q(\alpha) L_j(\alpha) J_0(\alpha r) d\alpha, \quad 0 \leq r < \infty \quad (2.1) \\ \int_0^\infty W_j(\alpha) \alpha J_0(\alpha r) d\alpha &= \Theta_{j,0}^{-1} \int_0^\infty Q(\alpha) L_j(\alpha) J_0(\alpha r) d\alpha, \quad \Theta_{j,0} = \Theta_j(0) \end{aligned}$$

Здесь

$$q_j(r) = \sigma_{j,z}(r, 0) = \int_0^{\infty} Q(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha, \quad Q(\alpha) = \int_0^{\infty} q(\rho) J_0(\alpha \rho) \rho d\rho,$$

$$w_j(r) = \int_0^{\infty} W_j(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha, \quad W_j(\alpha) = \int_0^{\infty} w_j(\rho) J_0(\alpha \rho) \rho d\rho.$$

Функция $L_j(\alpha)$ находится численно методом модулирующих функций [1] и при выполнении условий (1.1), (1.2) обладает свойствами:

$$L(\alpha) = A + B|\alpha| + o(\alpha^2), \quad \alpha \rightarrow 0; \quad L(\alpha) = 1 + D|\alpha|^{-1} + o(\alpha^{-2}), \quad \alpha \rightarrow \infty. \quad (2.2)$$

Для однородного полупространства $L(\alpha) \equiv 1$.

Можно показать, что с учетом (1.2), (1.3) напряжения можно выразить через перемещения следующим образом:

$$\Theta_{j,0} \int_0^{\infty} W_j(\alpha) \frac{\alpha^2}{L_j(\alpha)} J_0(r\alpha) d\alpha = q_j(r), \quad 0 \leq r < \infty. \quad (2.3)$$

Рассмотрим случай равномерного давления, приложенного к берегам трещины, и сведем решение поставленной задачи к решению системы парных интегральных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_{j,0} \int_0^{\infty} W_j(\alpha) \frac{\alpha^2}{L_j(\alpha)} J_0(r\alpha) d\alpha = p, \quad 0 \leq r < R, \\ \int_0^{\infty} W_j(\alpha) J_0(r\alpha) \alpha d\alpha = (-1)^j w(r), \quad R \leq r < \infty \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Перейдем к безразмерным переменным и обозначим:

$$\alpha H_j = u_j; \quad \lambda_j = \frac{H_j}{R}; \quad r' = \frac{r}{R}; \quad \rho' = \frac{\rho}{R}; \quad \frac{u_j}{\lambda_j} = \alpha; \quad 0 \leq r' \leq 1, j=1,2 \quad (2.5)$$

(далее штрихи опускаем). Систему (2.4) можно переписать следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_{j,0} \int_0^{\infty} \tilde{\Delta}_j(\alpha) \frac{\alpha^2}{L_j(\lambda_j \alpha)} J_0(r\alpha) d\alpha = p - \tilde{p}_j(r), \quad 0 \leq r < 1, \\ \int_0^{\infty} \tilde{\Delta}_j(\alpha) J_0(r\alpha) \alpha d\alpha = 0, \quad 1 < r < \infty \end{array} \right.$$

$$\tilde{\Delta}_j(\alpha) = \left(W_j(\alpha) - (-1)^j \tilde{W}_0(\alpha) \right), \quad W_0(\alpha) = \int_0^{\infty} w(r) J_0(r\alpha) r dr, \quad (2.6)$$

$$\tilde{p}_j(r) = (-1)^j \Theta_{j,0} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 \tilde{W}_0(\alpha)}{L_j(\alpha)} J_0(r\alpha) d\alpha$$

Решение системы (2.6) будем разыскивать методом последовательных приближений и положим, что $\tilde{p}_{j,0}(r) = 0$.

В работах [1], [2] приведен метод решения систем уравнений вида (2.6). При этом используется аппроксимация трансформант ядер уравнений (2.6), удовлетворяющих условиям (2.2) выражением:

$$L_j^{-1}(\lambda_j \alpha) \cong \prod_{i=1}^N \frac{(\alpha^2 + B_{j,i}^2 \lambda_j^{-2})}{(\alpha^2 + A_{j,i}^2 \lambda_j^{-2})} = \prod_{i=1}^N \frac{(\alpha^2 + \tilde{B}_{j,i}^2)}{(\alpha^2 + \tilde{A}_{j,i}^2)} = L_N^{-1}(\lambda_j \alpha).$$

Начальное приближение для формы трещины для каждого полупространства имеет вид:

$$w_{j,0}(r) = \int_0^{\infty} \tilde{\Delta}_{j,0}(\alpha) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha = \frac{2}{\pi} \frac{L_{j,N}(0)p}{\Theta_{j,0}} \left\{ \sqrt{1-r^2} - \sum_{i=1}^N C_{j,i} \tilde{B}_{j,i} \int_r^1 \frac{\text{sh}(\tilde{B}_{j,i} x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \right\} \quad (2.7)$$

Коэффициенты $C_{j,i}$ определяются из системы

$$\sum_{i=1}^N C_{j,i} \frac{\tilde{B}_{j,i}^2 \text{ch}(\tilde{B}_{j,i}) + \tilde{A}_{j,m} \tilde{B}_{j,i} \text{sh}(\tilde{B}_{j,i})}{\tilde{B}_{j,i}^2 - \tilde{A}_{j,m}^2} = -\frac{1 + \tilde{A}_{j,m}}{\tilde{A}_{j,m}^2} \quad m=1, 2, \dots, N, \quad j=1, 2. \quad (2.8)$$

Для каждого из полупространств начальное приближенное значение напряжения по линии трещины, при условии симметрии свойств, можно рассчитать по формулам:

$$p_{j,0}(r) = \frac{2}{\pi} p \arcsin\left(\frac{1}{r}\right) - \frac{2}{\pi} L_{j,N}(0)p \times \left\{ \frac{1 - \sum_{i=1}^N C_{j,i} \tilde{B}_{j,i} \text{sh}(\tilde{B}_{j,i})}{\sqrt{r^2 - 1}} + \sum_{m=1}^N \tilde{A}_{j,m} G_{j,m} \int_1^r \frac{e^{-\tilde{A}_{j,m}(x-1)}}{\sqrt{r^2 - x^2}} dx \left[1 - \sum_{i=1}^N C_{j,i} \tilde{B}_{j,i} \frac{\text{sh}(\tilde{B}_{j,i}) \tilde{A}_{j,m}^2}{\tilde{A}_{j,m}^2 - \tilde{B}_{j,i}^2} \right] \right\} \quad (2.9)$$

Значение $\tilde{W}_0(\alpha)$ найдем, используя выражение для напряжения вдоль линии трещины.

$$\begin{aligned}
p_{1,0}(r) - p_{2,0}(r) &= \int_0^\infty \alpha^2 \left(\frac{\Theta_{1,0} \tilde{\Delta}_1(\alpha)}{L_{1,N}(\alpha)} - \frac{\Theta_{2,0} \tilde{\Delta}_2(\alpha)}{L_{2,N}(\alpha)} \right) J_0(\alpha r) d\alpha = \\
&= \int_0^\infty \alpha^2 \left(\frac{\Theta_{1,0} W_1(\alpha)}{L_{1,N}(\alpha)} - \frac{\Theta_{2,0} W_2(\alpha)}{L_{2,N}(\alpha)} \right) J_0(\alpha r) d\alpha + \\
&+ \int_0^\infty \alpha^2 \left(\frac{\Theta_{1,0}}{L_{1,N}(\alpha)} + \frac{\Theta_{2,0}}{L_{2,N}(\alpha)} \right) \tilde{W}_0(\alpha) J_0(\alpha r) d\alpha, \quad r > 1
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Согласно граничным условиям задачи (1.3) напряжения вдоль линии трещины совпадают, поэтому первый интеграл в последнем выражении обращается в 0. Отсюда получаем обратным преобразованием Ханкеля.

$$\begin{aligned}
\tilde{W}_0(\alpha) \frac{\Theta_{1,0} L_2(\alpha \lambda) + \Theta_{2,0} L_1(\alpha \lambda)}{L_1(\alpha \lambda_1) L_2(\alpha \lambda_2)} &= \frac{\Theta_{1,0} \tilde{\Delta}_1(\alpha)}{L_{1,N}(\alpha)} - \frac{\Theta_{2,0} \tilde{\Delta}_2(\alpha)}{L_{2,N}(\alpha)} = \\
&= \tilde{\Theta}_{1,0} F_{1,K}(\alpha, \lambda) \tilde{\Delta}_1(\alpha) - \tilde{\Theta}_{2,0} F_{2,K}(\alpha, \lambda) \tilde{\Delta}_2(\alpha)
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned}
F_j(\alpha \lambda) &= \tilde{\Theta}_{j,0}^{-1} \frac{L_1(\alpha \lambda_1) L_2(\alpha \lambda_2) \Theta_{j,0}}{\Theta_{1,0} L_2(\alpha \lambda_2) + \Theta_{2,0} L_1(\alpha \lambda_1)} \frac{1}{L_j(\alpha \lambda_j)} \cong \\
&\cong F_{j,K}(\alpha \lambda) = \prod_{k=1}^K \frac{\alpha^2 + G_{j,k}^2 \lambda_j^{-2}}{\alpha^2 + H_{j,k}^2 \lambda_j^{-2}} = \prod_{k=1}^K \frac{\alpha^2 + \tilde{G}_{j,k}^2}{\alpha^2 + \tilde{H}_{j,k}^2} = \\
&= 1 + \sum_{k=1}^K \frac{E_{j,k} \tilde{H}_{j,k}^2}{\alpha^2 + \tilde{H}_{j,k}^2}, \quad \tilde{\Theta}_{j,0} = \frac{\Theta_{j,0}}{\Theta_{1,0} + \Theta_{2,0}}
\end{aligned}$$

Смещение по оси несимметричной трещины

$$\begin{aligned}
w(r) &= \int_0^\infty W_0(\alpha) J_0(r\alpha) \alpha d\alpha = \frac{2}{\pi} p \sum_{j=1}^2 (-1)^{j-1} L_{j,N}(0) \tilde{\Theta}_{j,0} \times \\
&\times \sum_{k=1}^K E_{j,k} \tilde{H}_{j,k} K_0(\tilde{H}_{j,K} r) \left[\frac{\tilde{H}_{j,k} \operatorname{ch}(\tilde{H}_{j,k}) - \operatorname{sh}(\tilde{H}_{j,k})}{\tilde{H}_k^2} + \right. \\
&\left. + \sum_{i=1}^N C_{j,i} \frac{(\tilde{H}_{j,k} \tilde{B}_{j,i} \operatorname{sh}(\tilde{B}_{j,i}) \operatorname{ch}(\tilde{H}_{j,k}) - \tilde{H}_k^2 \operatorname{ch}(\tilde{B}_{j,i}) \operatorname{sh}(\tilde{H}_{j,k}))}{\tilde{B}_{j,i}^2 - \tilde{H}_k^2} \right] \Bigg\}, \quad r > 1
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Для каждого из полупространств напряжения по линии несимметричной трещины можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned}
p_1(r) &= \Theta_{1,0} \int_0^\infty \frac{\alpha^2 (\tilde{\Delta}_1(\alpha) - \tilde{W}_0(\alpha))}{L_{1,N}(\alpha)} J_0(\alpha r) d\alpha = \\
&= \int_0^\infty \frac{\alpha^2 \Theta_{1,0} \Theta_{2,0} (\tilde{\Delta}_1(\alpha) + \tilde{\Delta}_2(\alpha))}{\Theta_{1,0} L_{2,N}(\alpha) + \Theta_{2,0} L_{2,N}(\alpha)} J_0(\alpha r) d\alpha = \\
&= \int_0^\infty \tilde{\Theta}_0 F(\alpha \lambda) (\tilde{\Delta}_1(\alpha) + \tilde{\Delta}_2(\alpha)) J_0(\alpha r) \alpha^2 d\alpha = p_2(r) \\
p_s(r) &= \frac{4}{\pi} p \tilde{\Theta}_0 \arcsin\left(\frac{1}{r}\right) - \frac{2}{\pi} p \sum_{j=1}^2 \tilde{\Theta}_0 \frac{L_{j,N}(0)}{\Theta_{j,0}} \left\{ \frac{1 - \sum_{i=1}^N C_{j,i} \tilde{B}_{j,i} \operatorname{sh}(\tilde{B}_{j,i})}{\sqrt{r^2 - 1}} - \right. \\
&\quad \left. - \sum_{k=1}^K E_k \tilde{H}_k^2 \int_1^r \frac{e^{-\tilde{H}_k x}}{\sqrt{r^2 - x^2}} dx \left[\frac{\operatorname{sh}(\tilde{H}_k) - \tilde{H}_k \operatorname{ch}(\tilde{H}_k)}{\tilde{H}_k^2} + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_{i=1}^N C_{j,i} \frac{\tilde{B}_{j,i}^2 \operatorname{ch}(\tilde{B}_{j,i}) \operatorname{sh}(\tilde{H}_k) - \tilde{B}_{j,i} \tilde{H}_k \operatorname{sh}(\tilde{B}_{j,i}) \operatorname{ch}(\tilde{H}_k)}{\tilde{B}_{j,i}^2 - \tilde{H}_k^2} \right] \right\}, r > 1, s = 1, 2 \\
\tilde{\Theta}_0 &= \frac{\Theta_{1,0} \Theta_{2,0}}{\Theta_{1,0} + \Theta_{2,0}}, F(\alpha \lambda) = \frac{\tilde{\Theta}_0^{-1} \Theta_{1,0} \Theta_{2,0}}{\Theta_{1,0} L_2(\alpha \lambda_2) + \Theta_{2,0} L_1(\alpha \lambda_1)}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Для определения коэффициента интенсивности напряжений (КИН) используем соотношения:

$$K_I = \lim_{r \rightarrow 1+0} \sqrt{r-1} p(r) = -\frac{\sqrt{2}}{\pi} p \sum_{j=1}^2 \tilde{\Theta}_0 \frac{L_{j,N}(0)}{\Theta_{j,0}} \left(1 - \sum_{i=1}^N C_{j,i} \tilde{B}_{j,i} \operatorname{sh}(\tilde{B}_{j,i}) \right). \tag{2.14}$$

Отсюда можно заключить, что при совпадении модуля Юнга и коэффициента Пуассона для трещины нормального отрыва на стыке двух различных неоднородных полупространств КИН равен среднему арифметическому значению КИН для каждого из двух полупространств, найденному из условия, что полупространство стыкуется с таким же.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ № 9.1481.2017/4.6, 9.4761.2017/6.7 и грантов РФФИ (18-07-01491-а, 17-08-01253-а).

Литература

1. Айзикович, С. М. Аналитические решения смешанных осесимметричных задач для функционально-градиентных сред / С. М. Айзикович [и др.]. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 192 с.
2. Aizikovich, S. M. Semi-analytical solution for mode I penny-shaped crack in a soft inhomogeneous layer / S. M. Aizikovich, A. N. Galybin, L. I. Krenev // International Journal of Solids and Structures. – 2015. – Т. 53. – С. 129–137.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ППК-PbSe И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Е. П. Криничная¹, О. П. Иванова¹, С. А. Завьялов², Т. С. Журавлева¹

¹Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

*Методом твердофазного криохимического синтеза получены тонкопленочные полимерные наноконкомпозиты на основе матрицы из поли-*n*-ксиллена (ППК) и наночастиц селенида свинца PbSe на подложках из кремния и ситаллового стекла. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследована морфология наноконкомпозитных пленок ППК-PbSe. Выявлены особенности морфологических и структурных изменений поверхности в зависимости от концентрации наночастиц PbSe ($C \approx 10-50$ об.%) и материала подложки, которые свидетельствуют о перестройке полимерной матрицы наноконкомпозитов ППК-PbSe. Обсуждается механизм формирования наноструктурированных пленок ППК-PbSe.*

Ключевые слова: поли-*n*-ксиллен, селенид свинца, тонкие пленки, морфология, атомно-силовая микроскопия.

Введение. В настоящее время разработка новых тонкопленочных полупроводниковых покрытий и исследование процессов их формирования на поверхности подложки, а также выяснение связи морфологии поверхности пленок и их оптических свойств является актуальной задачей для создания и оптимизации различных электронных устройств. Атомно-силовая микроскопия является информативным методом анализа поверхности полимерных наноконкомпозитных пленок, электронные и оптические свойства которых зависят от свойств полимерной матрицы, а также от концентрации, размера, формы и плотности упаковки наполнителя.

Ранее нами были исследованы морфология поверхности, оптические и структурные свойства полимерных наноконкомпозитных пленок на основе поли-*n*-ксиллена, для которых в качестве наполнителей использовались наночастицы сульфида кадмия CdS [2-4], олова Sn [5], серы S [6].

Результаты и обсуждение. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований наноконкомпозитных пленок ППК-10%PbSe, ППК-15%PbSe, ППК-20%PbSe, ППК-30%PbSe, ППК-50%PbSe и пленок селенида свинца PbSe, полученных универсальным и высокотехнологичным методом – полимеризацией из газовой фазы (ГПП) [1] на поверхности подложек из монокристаллического кремния и ситаллового стекла. Концентрации наночастиц даны в объемных процентах. Метод ГПП позволяет синтезировать

чистые материалы с малой величиной примесей и варьировать в широких пределах свойства нанокompозитных пленок. С увеличением количества диспергированных наночастиц PbSe от 10 % до 50 % в объеме полимера цвет полученных нанокompозитных пленок менялся от оранжевого до темно-коричневого.

Методом АСМ с помощью сканирующего мульти-микроскопа СММ-2000 (Россия, Зеленоград, АО «Завод Протон») в режиме контактной моды с использованием кантилеверов из нитрида кремния марки MSCT-AUNW фирмы VEECO (радиус закругления иглы ~ 4 нм) проведен анализ поверхности пленок селенида свинца PbSe и нанокompозитов ППК–PbSe в зависимости от концентрации наночастиц PbSe (10, 15, 20, 30 и 50 %) и материала подложки. Для анализа морфологии, включая двух- и трехмерные характеристики поверхности, использовали специальное программное обеспечение Scan Master. Толщину полученных пленок (d) композитов ППК–PbSe оценивали методом АСМ ($d \sim 0.45\text{--}0.50$ мкм).

На рис. 1 и 2 представлены АСМ-изображения морфологии поверхности пленок нанокompозитов (a – ППК–10%PbSe, b – ППК–15%PbSe, $в$ – ППК–20%PbSe, $г$ – ППК–30%PbSe, $д$ – ППК– 50%PbSe) и пленок селенида

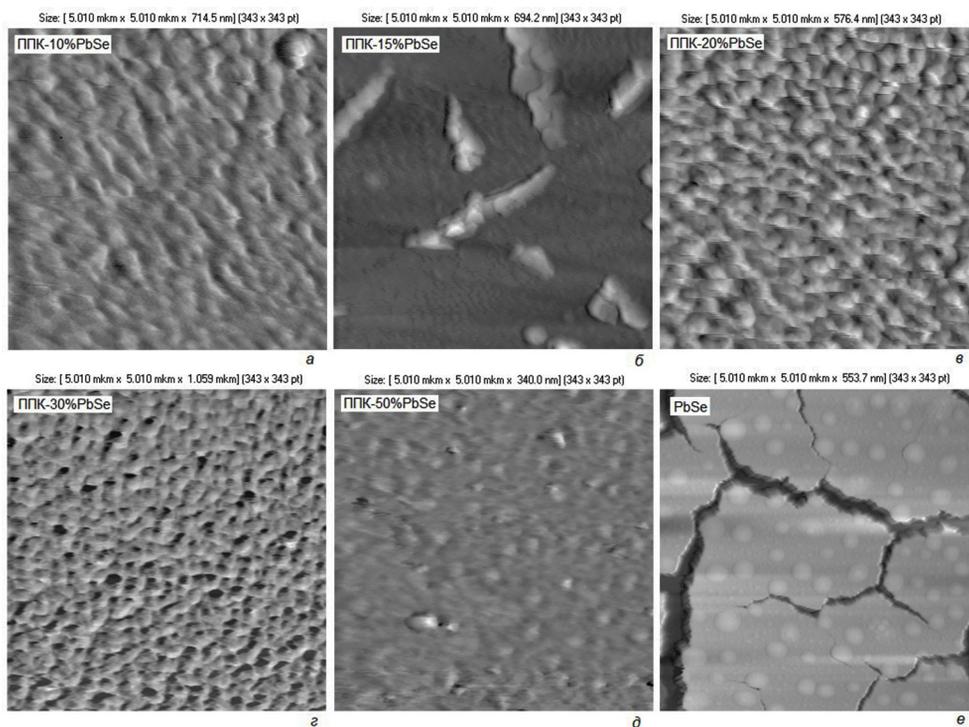


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности пленок нанокompозитов (a – ППК–10% PbSe, b – ППК–15%PbSe, $в$ – ППК–20%PbSe, $г$ – ППК–30%PbSe, $д$ – ППК– 50%PbSe) и пленок селенида свинца (e – PbSe), сформированных на пластинках из кремния и ситаллового стекла соответственно

свинца ($e - \text{PbSe}$), сформированных на пластинках из кремния и ситаллового стекла соответственно. Известно [2], что поверхность полимерной ППК-пленки имеет глобулярную морфологию. При введении наночастиц PbSe в ППК-матрицу происходят значительные изменения морфологии поверхности нанокompозитных пленок (рис. 1, $a, б, в, д$ и 2, $a, б, в, д$). Полимерные пленки нанокompозитов ППК- PbSe – достаточно гладкие, однородные в различных областях сканирования, с хорошей адгезией к подложке. На поверхности пленок селенида свинца PbSe (рис. 1, e и 2, e) наблюдаются сферические структурные элементы в виде глобул. Размер глобул PbSe , определенный методом АСМ (кадр 2.5×2.5 мкм), находится в пределах 1–350 нм. Анализ кривой профиля поверхности пленок PbSe при изменении области сканирования показал, что крупные глобулы составлены из более мелких. В отличие от пленок нанокompозитов ППК- PbSe пленки селенида свинца PbSe имеют поперечные разломы произвольной формы. Глубина трещин от 100 до 400 нм. На основании данных, полученных из кривых микропрофилей поперечного сечения в разных местах

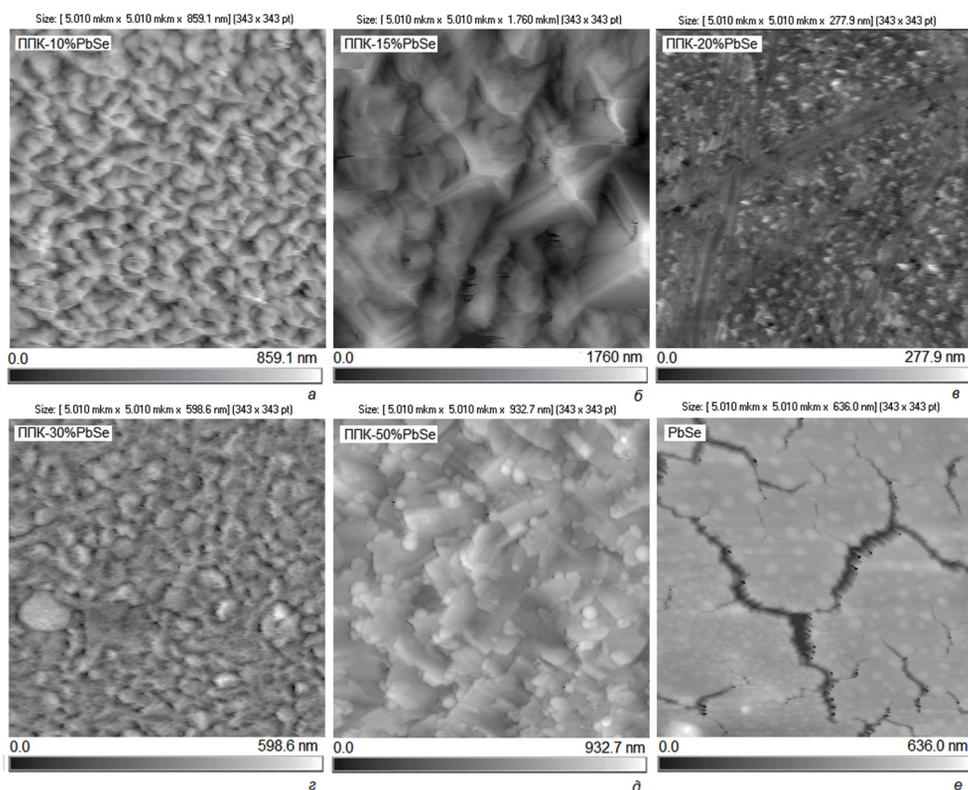


Рис. 2. АСМ-изображения морфологии поверхности пленок нанокompозитов ($a - \text{ППК-10\% PbSe}$, $б - \text{ППК-15\%PbSe}$, $в - \text{ППК-20\%PbSe}$, $г - \text{ППК-30\%PbSe}$, $д - \text{ППК- 50\%PbSe}$) и пленок селенида свинца ($e - \text{PbSe}$), сформированных на пластинках из кремния и ситаллового стекла соответственно

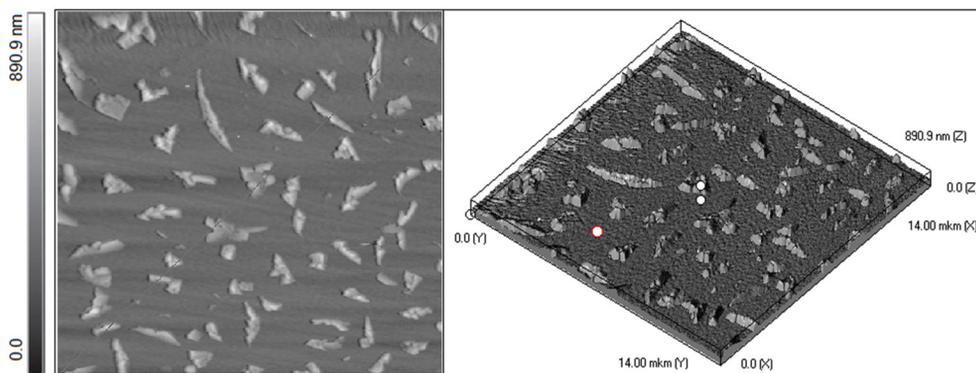


Рис. 3. АСМ-изображение морфологии поверхности пленки нанокompозита ППК–15%PbSe

пленки, включая участки трещин (разломов), можно предположить, что толщина пленки PbSe равна ~ 350–400 нм.

При увеличении концентрации наночастиц PbSe в матрице ППК до 15 % на поверхности ППК–PbSe, полученной на Si-подложке (рис. 1, б и 3), наблюдаются локально упорядоченные, структурные элементы разной формы и разных размеров, равномерно распределенные по поверхности уже сформированного приповерхностного слоя, находящиеся на некотором расстоянии друг от друга и напоминающие дендритные образования [4]. Следует отметить, что на поверхности ППК–PbSe-пленок с концентрацией наночастиц PbSe, равной 15 % и 50 %, полученных на подложках из ситаллового стекла (рис. 2, б, д) видны структурные элементы, предположительно имеющие вид мелкодисперсных кристаллических включений.

Значения среднеквадратичной шероховатости (R_q) поверхности и разброса высот в кадре (R_{max}) нанокompозитных пленок ППК–PbSe и пленок чистого PbSe, полученных методом ГПП на пластинках из Si и ситаллового стекла. Размеры кадров 5×5 мкм

Наименование покрытия (концентрация наночастиц PbSe, в об.%)	Si		Ситалловое стекло	
	R_q , нм	R_{max} , нм	R_q , нм	R_{max} , нм
ППК–10%PbSe	85,76	463,9	109,0	691,0
ППК–15%PbSe	99,35	464,4	207,7	930,0
ППК–20% PbSe	78,68	388,7	23,48	181,2
ППК–30%PbSe	165,9	778,2	56,16	373,0
ППК–50%PbSe	21,46	154,0	66,0	318,0
PbSe	76,1	328,3	43,48	369,9

Шероховатость исследовали методом АСМ на полях 5×5 мкм (разрешение 343×343 точек). Значения среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_q) и разброса высот в кадре (R_{max}) для нанокompозитных пленок ППК–PbSe с разной концентрацией наночастиц PbSe представлены в таблице. Наименьшие значения среднеквадратичной шероховатости 78,68 и 21,46 нм

получены для нанокompозитных пленок ППК–PbSe, сформированных на Si-подложке, с концентрацией наночастиц PbSe, 20 и 50 % соответственно. А для нанокompозитных пленок ППК–PbSe на пластинке из ситаллового стекла, наименьшая шероховатость составляла 23,48 нм при концентрации наночастиц PbSe, равной 20 %. Рост значения параметра R_{max} для пленок ППК–PbSe свидетельствует о наличии перепадов рельефа на поверхности.

Заключение. Методом ГПП продемонстрирована возможность синтеза тонкопленочных полимерных нанокompозитов ППК–PbSe с разной структурой поверхности, которая определяется концентрацией наполнителя PbSe и зависит от материала подложки. Результаты количественного анализа шероховатости поверхности полимерных пленок ППК–PbSe показали, что формирование наиболее гладкой и однородной поверхности нанокompозитов ППК–PbSe на поверхности подложек происходит при концентрациях PbSe 20 и 50 %. Полученные результаты представляют интерес для целенаправленного модифицирования поверхности тонкопленочных нанокompозитов ППК–PbSe методом ГПП и дальнейшего исследования их структурных и оптических свойств.

Литература

1. Григорьев, Е. И. ГПП синтез поли–п–ксилилен–металл (полупроводник) нанокompозиционных материалов для химических сенсоров / Е. И. Григорьев, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – С. 58–70.
2. Журавлева, Т. С. Фотопроводимость пленок нанокompозитов поли–п–ксилилен+CdS в широком интервале температур / Т. С. Журавлева [и др.] // Химическая физика. – 2011. – Т. 30. – № 8. – С. 1–8.
3. Криничная, Е. П. Синтез нанокompозитов поли–п–ксилилен+CdS и исследование структуры их поверхности / Е. П. Криничная [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. – 2012. – № 1. – С. 28–36.
4. Иванова, О. П. Влияние концентрации наполнителя и толщины пленок полимерных нанокompозитов поли–п–ксилилен–сульфид кадмия на их оптические и структурные свойства / О. П. Иванова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2017. – Т. 12. – № 11–12. – С. 46–53.
5. Клименко, И. В. Исследование проводимости и структуры поверхности пленок поли–п–ксилилена с добавками наночастиц / И. В. Клименко [и др.] // Нанотехника. – N. 3. – 2014. – С. 36–37.
6. Криничная, Е. П. Структура и оптические спектры поглощения полимерных пленок ППК+S / Е. П. Криничная [и др.] // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии. В рамках международного форума «Техноюнити – РКЭМ-2016», Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016 г. : сб. тез. докл. – ИПТМ РАН, 2016. – С. 494–495.

МЕТОД СПЕКТРАЛЬНЫХ ОЦЕНОК АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЭРИТРОЦИТОВ РАЗНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ ПРИ НАСЛЕДСТВЕННОМ СФЕРОЦИТОЗЕ

И. Е. Стародубцев^{1,2}, Ю. С. Харин^{1,2}, М. С. Абрамович^{1,2},
М. Н. Стародубцева³

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

²Научно-исследовательский институт прикладных проблем математики
и информатики Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

³УО «Гомельский государственный медицинский университет», г. Гомель, Беларусь

В настоящее время атомно-силовая микроскопия (АСМ) начинает все шире применяться в медико-биологических исследованиях. В связи с этим становится актуальной разработка новых методов, алгоритмов и программ для анализа АСМ-изображений поверхностей биологических клеток. В работе предлагается метод анализа АСМ-изображений поверхностей эритроцитов с помощью построения их спектральных оценок. Для каждой линии сканирования в АСМ-изображении, используя дискретное преобразование Фурье, строится периодограмма, которая сглаживается окном Даниэля. После этого вычисляется медиана спектральной плотности для каждой частоты по всем линиям сканирования исходного АСМ-изображения. Диапазон частот полученных медиан разбивается на несколько отрезков. Для каждого отрезка рассчитываются средние значения спектральных плотностей, которые затем используются как информативные признаки. В работе предложенным методом проанализированы АСМ-изображения эритроцитов разных морфологических типов (дискоцитов и сфероцитов) пациентов с наследственным сфероцитозом. Установлены различия анализируемых информационных признаков для разных морфологических типов эритроцитов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, эритроциты, дискретное преобразование Фурье, спектральная плотность.

Введение. В настоящее время атомно-силовая микроскопия (АСМ) начинает все шире применяться в медико-биологических исследованиях для анализа типов, состояний и свойств биологических клеток [1]. Это развитие требует разработки новых подходов и методов к анализу информативных признаков АСМ-изображений поверхности биологических клеток.

Целью работы было установление с помощью параметров спектральных оценок различия структуры АСМ-изображений (карт физико-механических свойств – сил трения скольжения) поверхностей контрольных дискоцитов, дискоцитов и сфероцитов пациентов с наследственным сфероцитозом.

Материалы и методы. В работе использовали АСМ-изображения поверхностей эритроцитов донора (контрольные дискоциты) и эритроцитов пациен-

тов с наследственным сфероцитозом. Изображения записаны с помощью АСМ «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь) в режиме сканирования torsion (карта латеральных сил). Размер АСМ-изображений – $2,5 \times 2,5$ мкм, разрешение – 256×256 пикселей.

Результаты и обсуждение. АСМ-изображение поверхности биологических клеток, записанное в режиме torsion, представляет собой трехмерный массив точек (x, y, z) , описывающий карту локальных физико-механических свойств. АСМ-изображение размером $N \times N$ точек можно рассматривать как совокупность из N двумерных массивов (x, z) по N точек в каждом, расположенных на расстоянии шага сканирования вдоль оси y (N – четное число) [2]. Каждый двумерный массив (x, z) можно рассмотреть как реализацию случайного процесса [3–5], и для него может быть применено дискретное преобразование Фурье [6–7]:

$$X(\omega_k) = \sum_{n=0}^{N-1} (z_n - \bar{z}) e^{-j \frac{2\pi kn}{N}}, k = 0, \dots, N-1,$$

где $\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n$ – выборочное среднее по оси z , $\omega_k = 2\pi \frac{k}{L}$ – частота, L – длина анализируемого интервала по оси x .

На основе выборочного спектра $X(\omega)_k$ вычисляли периодограмму $R(\omega_k) = |X(\omega_k)|^2$. Значения периодограммы $R(\omega_k)$ при $k = \frac{N}{2} + 1, \dots, N$ исключили из рассмотрения, т. к. они повторяют значения периодограммы при $k = 0, \dots, \frac{N}{2} - 1$.

Для получения оценки спектральной плотности $R_m(\omega_k)$ полученную периодограмму $R(\omega_k)$ сглаживали с помощью окна Даниэля (окно с равными весами) размером m [8].

Совокупность из N -кривых $R_m(\omega_k)$ при изменении координаты y представляет собой карту, описывающую изменение спектральных оценок АСМ-изображения вдоль оси y . Для каждой частоты ω_k вычисляли медиану спектральной плотности по N -массивам данных:

$$\overline{R_m(\omega_k)} = \frac{1}{N} \sum_{y=1}^N R_m^y(\omega_k), k = 0, \dots, \frac{N}{2}.$$

Полученный параметр $R_m(\omega_k)$ может быть использован как информативная характеристика исходного АСМ-изображения.

Для сравнения АСМ-изображений различных типов эритроцитов предлагается частотную область кривой $R_m(\omega_k)$ разбить на отрезки: $[\omega_8, \omega_{18}]$ и $[\omega_{19}, \omega_{47}]$. Для указанных отрезков найдены средние значения D_1 и D_2 , которые затем используем в качестве информативных признаков АСМ-изображений:

$$D_1 = \frac{1}{10} \sum_{k=8}^{18} \overline{R_m(\omega_k)} \text{ и } D_2 = \frac{1}{28} \sum_{k=19}^{47} \overline{R_m(\omega_k)}.$$

Было установлено статистически значимое различие информативных признаков D_1 и D_2 для контрольных дискоцитов, дискоцитов и сфероцитов пациентов с наследственным сфероцитозом. Сравнение показано на рис. 1 и 2. Точность классификации контрольных дискоцитов составила 94,44 % (деревья решений) и 97,22 % (бустинг на деревьях решений), а дискоцитов пациентов с наследственным сфероцитозом – 95,12 % (деревья решений) и 97,44 % (бустинг на деревьях решений).

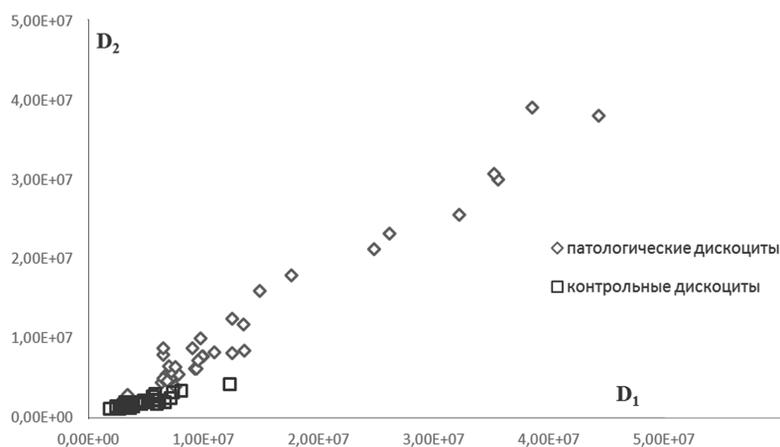


Рис. 1. Сравнение дискоцитов и сфероцитов пациентов с наследственным сфероцитозом

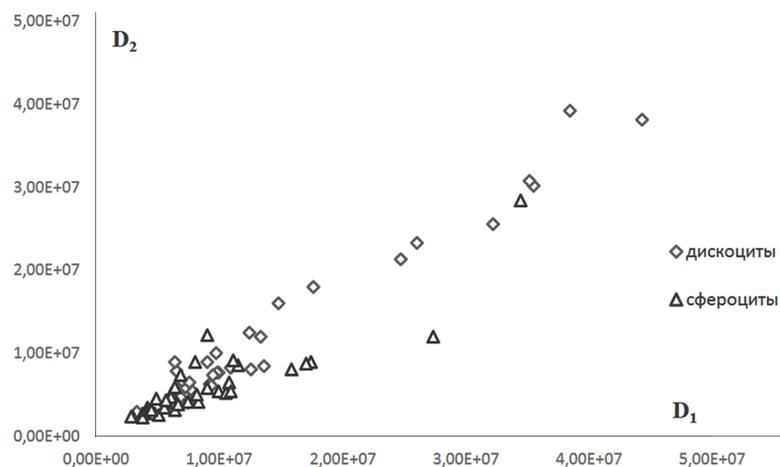


Рис. 2. Сравнение контрольных дискоцитов и патологических дискоцитов пациентов с наследственным сфероцитозом

Литература

1. Study of the mechanical properties of single cells as biocomposites by atomic force microscopy / M. Starodubseva, S. Chizhik, N. Yegorenkov, I. Nikitina, E. Drozd // Microscopy: science, technology, applications and education : in 3 vol. / eds. : A. O. Mendez-Vilas, J. D. Alvarez. – Badajoz, Spain: Formatec Research Center, 2010. – Vol. 1. – P. 740–747.
2. Стародубцев, И. Е. Метод анализа АСМ-изображений поверхностей биологических клеток на основе спектральных плотностей / И. Е. Стародубцев, Ю. С. Харин // Молодежь в науке-2017 : сб. материалов Междунар. конф. молодых ученых, Минск, 30 окт. – 2 нояб. 2017 г. : в 2 ч. Ч. 2. Гуманитарные, медицинские, физико-математические, физико-технические, химические науки / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2018. – С. 216–219.
3. Хусу, А. П. Шероховатость поверхностей (теоретико-вероятностный подход) / А. П. Хусу, Ю. Р. Виттенберг, В. А. Пальмов. – М. : Наука, 1975. – С. 344.
4. Линник, Ю. В. Математически-статистическое описание профиля поверхности при шлифовании / Ю. В. Линник, А. П. Хусу // Инженер. Сборник АН СССР. – М. : Академиздат, 1954. – С. 432.
5. Найак, П. Р. Применение модели случайного поля для исследования случайных поверхностей / П. Р. Найак // Проблемы трения и смазки. – 1971. – № 3. – С. 85–89.
6. Харин, Ю. С. Теория вероятностей, математическая и прикладная статистика : учебник / Ю. С. Харин, Н. М. Зуев, Е. Е. Жук. – Минск : БГУ, 2011. – 463 с.
7. Julius. O. Smith III. Mathematics of Discrete Fourier Transformation (DFT) with audio applications. – W3K Publishing, 2007. – 322 p.
8. Daniell, P.J. Discussion on the paper by M. S. Bartlett «On the theoretical specification and sampling properties of autocorrelated time-series». – Suppl. J. R. Stat. Soc. 8 (1), 1946. – P. 88–90.

УДК 539.8

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Cu–Nb–Si–В ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ АМОРИЗАТОРОВ

**В. В. Ткачев¹, А. К. Цесарская¹, Н. В. Ильин¹, Г. С. Крайнова¹,
В. А. Иванов¹, В. С. Плотников¹, А. Н. Федорец¹, Н. Ф. Карпович²**

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск, Россия

Проведены исследования аморфных металлических сплавов и определены критические температуры с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, приведены электронно-микроскопические изображения структуры в исходном и отожженном до 700 °С состоянии. Показаны некоторые особенности магнитных свойств при различной доли аморфизирующих добавок.

Ключевые слова: аморфно-нанокристаллические металлические фольги, магнитные характеристики, структура, нагрев.

Введение. Аморфно-нанокристаллические сплавы на основе железа, полученные методом спиннингования, обладают комплексом необычных физических свойств, совмещающих в себе свойства кристаллической и аморфной фаз. Среди них можно отметить высокую прочность и вязкость, коррозионную стойкость, высокую магнитную проницаемость и др., что позволяет использовать их в различных областях техники и электроники. Актуальными остаются вопросы стабильности, в т. ч. и термической, таких быстрозакаленных сплавов.

Результаты и обсуждение. В данной работе изучены магнитные характеристики спиннингованных лент на основе железа, легированных фиксированным количеством Cu и Nb, при изменении доли аморфизирующих добавок в пределах от 19 % до 28 % с применением методов вибрационного магнитометра, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Составы фольг приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исследуемые сплавы Fe–Cu–Nb–Si–B

№ образца	Содержание элемента, ат. %					
	Исследуемая серия образцов					
	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Si</i>	<i>B</i>	<i>Si+B</i>
1	77.0	1.0	3.0	13.0	6.0	19
2	74.5	1.0	3.0	13.5	8.0	21.5
3	70.0	1.0	3.0	13.0	13.0	26

В исходном состоянии фольги были исследованы с помощью рентгеновской дифракции. Как показано на рис. 1, все три фольги имеют сходную аморфно-нанокристаллическую структуру. Единственный кристаллический пик наблюдается на угле 45°. Пик, наблюдаемый на рентгенограмме, соответствует фазе α -Fe.

Вид кривых намагничивания образцов в исходном и отожженном состоянии типичен для мягко-ферромагнитного состояния, характеризуется малыми коэрцитивной силой и остаточным магнитным моментом. Поле насыщения ~ 500 Э. Ленты обладают значительной начальной восприимчивостью μ в исходном состоянии, а с увеличением внешнего магнитного поля μ падает и наблюдаются некоторые осцилляции восприимчивости (вставка на рис. 2).

При термомагнитном отжиге на начальном этапе магнитный момент монотонно убывает при увеличении температуры (рис. 2). Это происходит вплоть до температуры порядка 350–400 °С, при которой магнитный момент становится равным нулю. Эта температура трактуется как температура Кюри для аморфного состояния образца, T_c (см. табл. 1). При дальнейшем повышении температуры отжига $T > T_c$ в спиннингованной ленте происходит фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик (см. рис. 2). Дальнейшее возрастание магнитного момента свидетельствует о начале процесса кристаллизации [1]. Стоит отметить, что процесс кристаллизации сплавов носит сложный, многоэтапный характер, что подтверждено спектрами ДСК (рис. 3).

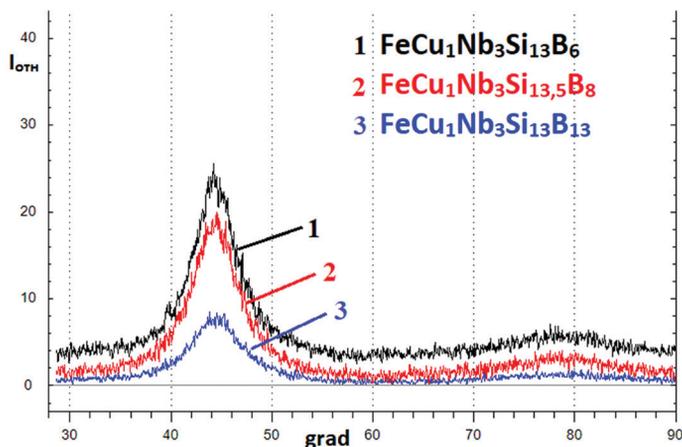


Рис. 1. Рентгенограмма серии исследуемых образцов

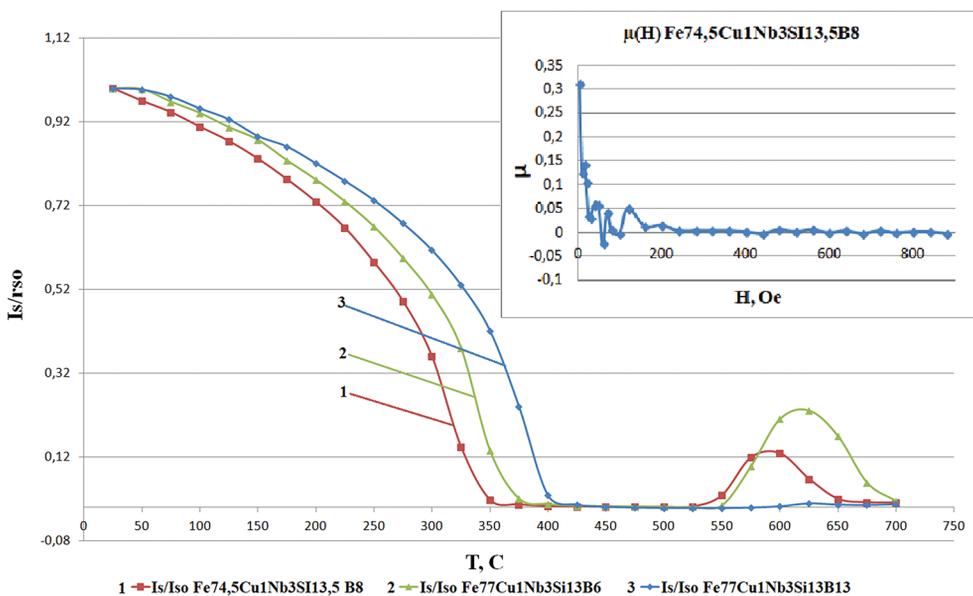


Рис. 2. Зависимость относительного магнитного момента от температуры отжига образцов. Вставка – полевая зависимость намагниченности для образца Fe74Cu1Nb3Si13,5B8 в исходном состоянии

Выявлено (табл. 2), что повышение содержания аморфизирующих добавок в сплаве приводит к увеличению T_c , температуры кристаллизации и промежутка существования парамагнитной фазы, который связан с началом кристаллизации (см. рис. 2). Т. е. добавление аморфизаторов в сплавах Fe(Cu,Nb)SiB делает аморфную фазу более стабильной, смещая температуру начала кристаллизации и перехода к равновесному кристаллическому состоянию в более высокотемпературную область.

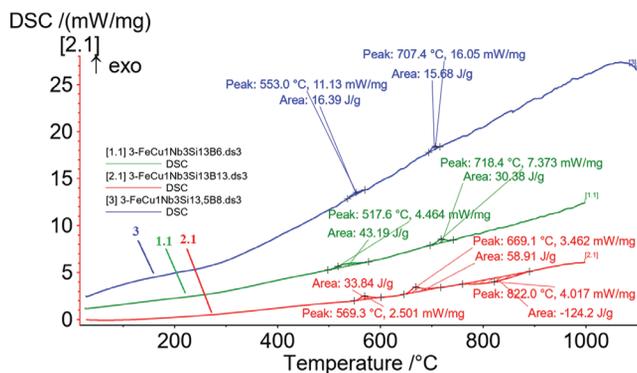


Рис. 3. ДСК-кривые для образцов исследуемой серии

Таблица 2. Магнитные характеристики исследуемых образцов

№ образца	Состав	Температура Кюри T_c , °C	Температура перехода ПМ-ФМ, °C
1	$\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_6$	350	375–550
2	$\text{Fe}_{74.25}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_8$	340	350–550
3	$\text{Fe}_{66}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_{13}$	400	400–600

Характер зависимости магнитной восприимчивости сплавов в исходном состоянии не является характерным для классических ферромагнетиков, поскольку имеется максимум восприимчивости при отсутствии внешнего магнитного поля. Однако после отжига при температурах выше 700 °C зависимость принимает классический характер. При этом имеются осцилляции восприимчивости и ее спад происходит неравномерно как в исходном состоянии, так и в отожженном. После повторного отжига до 700 °C ход кривых незначительно меняется, сохраняя при этом осцилляционный характер.

ДСК-кривые получены с помощью прибора сканирующего термического анализа STA 449 F3. Навеска каждого образца составляла 10–12 мг. Фольги были подвержены нагреву в печи до 1000 °C в атмосфере аргона в динамическом режиме со скоростью 15 град/мин с последующим охлаждением при этой же скорости. Скорость подачи аргона – 50 мл/мин.

Наблюдается нелинейная зависимость температур кристаллизации от количества аморфизатора в матрице. Так, при минимальном значении (соответствующее стандартному) Si_{16}B_6 имеется два четких пика кристаллизации на 517 °C и 718 °C, соответственно, при добавлении 0,5 % кремния и 2 % бора первый пик сдвигается вверх, а второй – вниз на 30 °C и 10 °C. При этом количество выделяемой энергии уменьшается примерно в два раза. При добавлении только 7 % бора первый пик сдвигается вверх, а второй – вниз на 50 °C соответственно. Также четко виден третий, эндотермический пик. Обработка, обсуждение и сопоставление данных ДСК с другими методами исследований продолжается.

Заключение. Показано, что магнитная восприимчивость образцов имеет осцилляционный характер, при этом в неотожженном состоянии ход кривой имеет вид нехарактерный для классических ферромагнетиков.

Увеличение концентрации аморфизаторов в сплаве делает аморфную фазу более стабильной, смещая температуру перехода к равновесному состоянию в более высокотемпературную область.

Литература

1. Ильин, Н. В. Влияние состава на процессы структурной релаксации аморфных сплавов на основе железа / Н. В. Ильин [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – № 3. – С. 415–418.

УДК 621.793; 53.087.22

ЭЛЕКТРО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛИТОГРАФИЯ НА БАЗЕ АСМ

А. Ю. Шагурина¹, С. В. Кутровская^{1,2}, А. Ф. Лелекова¹, О. А. Новикова¹

*¹Владимирский государственный университет имени
А. Г. и Н. Г. Столетовых (ВлГУ), Владимир, Россия*

*²ООО «Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий»
(ООО МКЦТ), Москва, Россия*

В работе проведены эксперименты по формированию металлических наноструктур с рельефом, повторяющим траекторию движения зонда АСМ и исследованы параметры, влияющие на их геометрические размеры: высоту, ширину, однородность в слое и т. д. Впервые был разработан метод электро-индуцированного осаждения кластеров серебра и/или золота на поверхность кремния р-типа в присутствии внешнего поля. Обсуждается возможность использования подобных структур в оптических элементах, фотоэлектронных преобразователях, оптоэлектронных устройствах волоконной оптики, а также создание фотонных кристаллов (элементов) на основе периодических структур.

Ключевые слова: наноструктуры, кластер, атомно-силовая микроскопия (АСМ), зондовая литография.

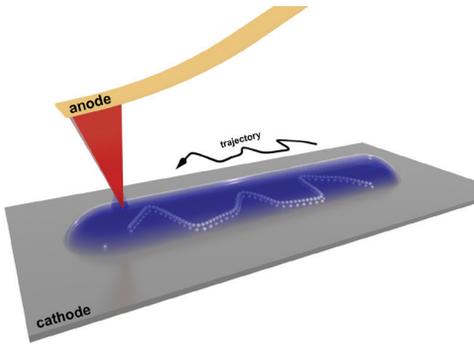
Введение. Наночастицы благородных металлов, таких как серебро, золото, применяются для изучения уникальных оптических свойств металлических частиц при возбуждении локализованных плазмонных резонансов [1]. Среди множества заметных явлений, возникающих в плазмонных структурах, особое внимание заслуживает направленное распространение света, наблюдаемое на границе диэлектрик-металл. Тогда особый интерес представляет нанесение на поверхность кремния кластерных пленок серебра и/или золота с контролируемым рельефом [2].

В последнее время все больше растет интерес к созданию новых элементных баз для вычислительных устройств, призванных заменить существующие электронные компоненты. Возбуждение локализованных плазмонных резонансов [3] металлических наночастиц или кластеров [4] в видимой и ближней инфракрасной области спектра характеризуется увеличением локальных электромагнитных полей, что приводит к усилению нелинейно-оптических эффектов, таких как генерация оптических гармоник, нелинейно-оптический эффект Керра и др. Указанные эффекты позволяют говорить о возможности применения локализованных состояний для создания активных элементов фотоники, лазеров и полностью оптических модуляторов излучения.

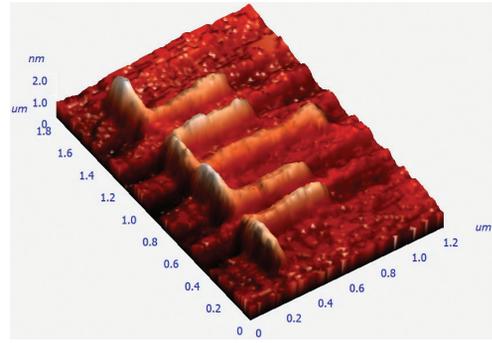
Результаты и обсуждение. В настоящее время существуют различные методы создания на поверхности подложки структур по заранее подготовленному шаблону. Анодно-окислительная литография является одним из научно-популярных методов создания на поверхности образца низкоразмерных структур по заранее подготовленному шаблону с нанометровым уровнем пространственного разрешения с помощью атомно-силового микроскопа. Это обусловлено, прежде всего, относительно недорогим инструментом, с помощью которого можно создать литографический рисунок с характерными размерами и эффективностью, а также не требующий высокоточных операций совмещения, травления, экспонирования и др. В данном исследовании был разработан новый метод электро-индуцированного осаждения кластеров серебра и/или золота с нанометровым уровнем пространственного разрешения при использовании приборной базы АСМ в контактном режиме. Для локального формирования рельефа использовались кремниевые подложки *p*-типа. Поверхность очищалась за счет воздействия ультразвука в ванне с этиловым спиртом, при температуре 40 °С в течение 5 минут, после чего образцы помещались в предварительно подготовленный раствор на основе спирта, дистиллированной воды в соотношении 1:0,5 и соли серебра (AgNO_3). Процесс насыщения солями серебра занимал от 30 минут до 7 дней, что влияло в дальнейшем на высоту и однородность формируемого рельефа. По истечении заданного времени образцы высушивались и помещались на специальную подложку, имеющую электрический контакт, которая фиксировалась на предметном столике атомно-силового микроскопа.

Формирование рельефа осуществлялось на воздухе при комнатной температуре, без принудительной подсветки и нормальной влажности (порядка 38 %) с помощью сканирующего зондового микроскопа на базе платформы зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura в контактном режиме. Для проведения осаждения были использованы проводящие зонды DCP 11 (радиус закругления 50–70 нм) и кремниевые зонды CSG 10 с проводящим Pt-покрытием (радиус закругления 10 нм).

Кластеры металлов высаживались на верхний слой кремниевой подложки *p*-типа. Локальный рельеф формировался по траектории движения проводящей иглы за счет локальной электро-индуцированной диссоциации соли



a

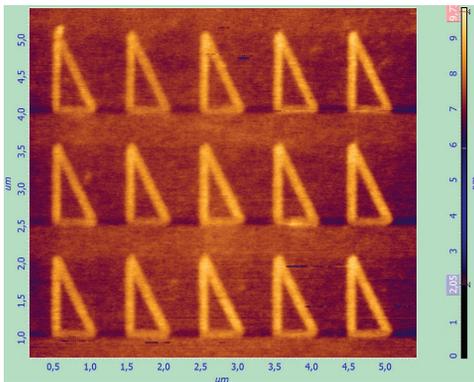


б

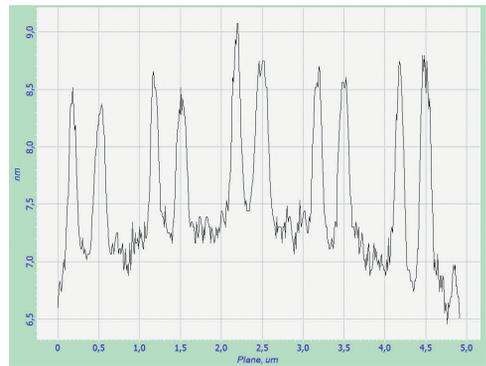
Рис. 1. Эскиз процесса электро-индуцированной литографии на базе АСМ (*a*); АСМ-изображение логического элемента, выполненного из серебра на кремниевой подложке *p*-типа (*б*)

металла в насыщенном верхнем слое кремниевой подложки *p*-типа (рис. 1). Это связано с протеканием электрохимической реакции в образующемся мениске адсорбированной воды на поверхности подложки, сопровождающейся процессами электро- и массопереноса ионизированных атомов под проводящим зондом за счет приложения импульсов напряжения смещения к системе зонд–подложка.

В процессе осаждения игла атомно-силового микроскопа двигалась по заданной траектории, повторяющей заранее подготовленный шаблон, в контактном режиме со скоростью 0,16 до 1,12 Гц. Между иглой и поверхностью образца подавалась отрицательная разность потенциалов 8 В, что влияло на высоту и ширину осаждаемого рельефа. В рамках данной работы были получены металлические наноструктуры (рис. 2), размеры которых хорошо контролируются напряжением смещения, подаваемым между иглой и поверхностью



a



б

Рис. 2. АСМ-изображение литографического рисунка (*a*); профиль осажденных наноструктур на кремниевой подложке (*б*)

образца. Средняя ширина подобных структур может варьировать в диапазоне от 80 до 150 нм и определяется диаметром перетяжки водяного мениска, образованного между острием иглы и подложкой. Увеличение высоты рельефа достигается путем многократного прохода зонда по одной и той же траектории и достигает 4 нм. Существует линейная зависимость толщины от числа повторений.

Заключение. В данной работе был предложен новый метод электро-индуцированной литографии для создания металлических наноструктур при использовании приборной базы АСМ в контактном режиме. Разработанный метод зарекомендовал себя как стабильный и простой инструмент для литографии, для которой не нужны особые условия, такие как повышенная влажность, подложка с тонким слоем хорошо окисляемого металла. Также показано, что изменение концентрации соляного раствора металла и времени насыщения подложки ведет к изменению высоты и ширины получаемых структур. Изменение остальных параметров, таких как влажность и температура, не приводило к изменению осаждаемого рельефа, как при анодно-окислительной литографии, что объясняется тем, что на поверхности образуется металлический трек, а не оксидный.

Результаты работы позволят создать существенный задел в области фотоники. Получение подобных структур открывает новые возможности в использовании нелинейно-оптических свойств кремниевых частиц в ближнем поле [5]. Поскольку высота рельефа составляет единицы нанометров, то такая структура в вертикальной плоскости будет прозрачна для излучения накачки, тогда как в плоскости возможно нелинейное взаимодействие света за счет совпадения периода решетки, частоты плазмонного резонанса серебра и возбуждения волн на границе кремний-металл. Дальнейшее развитие и отработка метода позволит создать новые гибридные устройства, в следствии чего возможно создать элементную базу нового поколения (высокоскоростная передача информации, низкопороговые лазеры и усилители, оптические компьютеры и системы записи, обработка и отображение информации оптическими методами).

Список использованных источников

1. Antipov, A. Optical properties of nanostructured gold–silver films formed by precipitation of small colloid drops / A. Antipov, S. Arakelyan, T. Vartanyan [et al.] // *Optics and Spectroscopy*.– 2015. – V. 119. – P. 119–123.
2. Arakelyan, S. Reliable and well-controlled synthesis of noble metal nanoparticles by continuous wave laser ablation in different liquids for deposition of thin films with variable optical properties / S. Arakelyan, V. Veiko, S. Kutrovskaya [et al.] // *J. Nanopart Res.*– 2016. – V. 18. – P. 154–158.
3. Kreibig U. Optical properties of metal clusters. Berlin / U. Kreibig, M. Volmer // Springer-Verlag. – 1995. – 532 p.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 539.25; 539.27; 669

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЭМ, ПЭМ И АЗТ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А. С. Фролов¹, Е. А. Кулешова^{1,2}, Д. А. Мальцев¹, Е. В. Алексеева¹,
С. В. Федотова¹, Д. В. Сафонов¹, И. В. Козлов¹

¹Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, Россия

Проведены комплексные исследования методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также атомно-зондовой томографии микроструктуры и фазового состава оболочек твэлов из сплава Э110 на основе губчатого циркония в состоянии после облучения в составе ТВС-реактора. Это позволило выявить изменения микроструктуры, ответственные за деградацию свойств материала под действием эксплуатационных факторов.

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-зондовая томография (АЗТ), микроструктура, фазовый состав, циркониевый сплав, оболочка твэла, облучение.

Материалы и методы исследования. В данной работе для оценки структурно-фазового состояния материалов оболочек твэлов из сплава Э110 на основе губчатого циркония проведены комплексные исследования в состоянии после эксплуатации в составе ТВС реактора типа ВВЭР с выгоранием 37–44 МВт·сут/кгU. Диапазон температур облучения 300–320 °С. Для комплексного анализа микроструктуры комбинировали методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также атомно-зондовой томографии (см. табл.).

Для крупных фазовых составляющих размером более 30 нм, с объемной плотностью не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$, РЭМ- и ПЭМ-анализ выделений дают хорошо согласующиеся результаты (для данного сплава это фазы: глобулярные выделения $\beta\text{-Nb}$, фаза Zr-Nb, фаза Лавеса, гидриды). Объемную плотность

выделений предпочтительнее определять методом РЭМ, поскольку это позволяет набрать большую статистику. Для пересчета поверхностной плотности в объемную использовали следующее соотношение для частиц округлой формы [1]:

$$\rho_V = \frac{2}{\pi} (\overline{I/d}) \rho_s, \quad (1)$$

где ρ_s и ρ_V – поверхностная и объемная плотности соответственно, $(\overline{I/d})$ – среднее значение обратного диаметра выделений.

Методы определения структуры и фазового состава

Объект исследования	Используемые методы для определения			
	Размера	Состава	Кристаллического типа	Плотности
Дислокационные петли (размером < 5 нм)	ТП ПЭМ	–	–	ТП ПЭМ
Выделения (размером < 5 нм)	ТП ПЭМ + АЗТ	АЗТ	–	ТП ПЭМ + АЗТ
Выделения (размером 5÷30 нм)	ТП ПЭМ	РЭДС/СЭПЭ	МД, ВРПЭМ	РЭМ
Выделения (размером >30 нм)	РЭМ + ПРЭМ	ПРЭМ + РЭДС/СЭПЭ	МД	РЭМ
Условные обозначения	ТП ПЭМ – метод темного поля ПЭМ. СП ПЭМ – метод светлого поля ПЭМ. ПРЭМ – метод растровой ПЭМ. МД – метод микродифракции в ПЭМ. РЭДС – рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия. РЭМ – метод растровой электронной микроскопии. ВРПЭМ – ПЭМ высокого разрешения. СЭПЭ – спектроскопия энергетических потерь электронов. АЗТ – метод атомно-зондовой томографии			

Метод РЭМ при наличии аналитических приставок (например, рентгеновского энерго-дисперсионного спектрометра (РЭДС) [2]) позволяет проводить элементный анализ выделений размером более 30 нм, что необходимо для определения их типа.

Оценку размеров выделений проводили по РЭМ- и ПЭМ-изображениям. Распределения выделений по размерам, как правило, подчиняются логнормальному закону [1]:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\ln x - \mu)^2 / 2\sigma^2}, & x > 0, \\ 0, & x \leq 0 \end{cases}, \quad (2)$$

где μ и σ – параметры логнормального распределения. Поэтому для оценки доверительного интервала размеров выделений производили нормализацию выборки путем ее логарифмирования, после чего вычисляли математическое

ожидание и среднеквадратическое отклонение. Затем рассчитывали двусторонний симметричный доверительный интервал для математического ожидания с доверительной вероятностью $(1-\alpha = 0,95)$, исходя из следующего соотношения [1]:

$$\begin{cases} Y_H = \bar{Y} - t_{1-\alpha,k} \frac{S_n}{\sqrt{n}} \\ Y_B = \bar{Y} + t_{1-\alpha,k} \frac{S_n}{\sqrt{n}} \end{cases}, \quad (3)$$

где Y_H и Y_B – нижняя и верхняя границы доверительного интервала соответственно, S_n – среднеквадратическое отклонение для исследуемой выборки, $t_{1-\alpha,k}$ – квантиль распределения Стьюдента, соответствующий $k = n - 1$ степени свободы и уровню значимости α , n – количество элементов в выборке. Далее для полученных величин \bar{Y} , Y_H и Y_B производили обратное преобразование. Таким образом, в качестве оценки размера выделений принимали значение $e^{\bar{Y}}$, а в качестве погрешности измерения – $(e^{Y_B} - e^{Y_H})/2$ (для упрощения).

Для более мелких выделений размером от 5 до 30 нм с объемной плотностью от $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (обнаруженная в облученных образцах мелкодисперсная фаза на основе ниобия) РЭМ-анализ необходимо обязательно совмещать с ПЭМ-анализом, поскольку оценка размеров таких выделений методом РЭМ затруднительна вследствие ограничений микроскопа по разрешению. При этом для определения объемной плотности выделений методом ПЭМ необходима оценка толщины исследуемого участка, которая определяется по отношению интегральной интенсивности к интенсивности пика нулевых потерь на СЭПЭ-спектре на каждом исследуемом участке [3]:

$$h = \lambda \cdot \ln \frac{l_T}{l_0}, \quad (4)$$

где λ – длина свободного пробега электрона в циркониевом сплаве Э110 при соответствующем ускоряющем напряжении, l_T и l_0 – интегральная интенсивность и интенсивность пика нулевых потерь спектра СЭПЭ соответственно.

Для анализа кристаллического типа вторичных фаз применяли метод МД в ПЭМ с последующей идентификацией в программном пакете DiffraCalc [4], разработанном в НИЦ «Курчатовский институт» и предназначенном для анализа дифракционных картин от вторичных фаз в сплавах. Для этого предварительно проводили элементный анализ выделений методом ПЭМ с использованием рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (РЭДС) [2] либо спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) [3]. Для дополнительной верификации полученных данных по кристаллическому типу вторичных фаз в качестве исходной дифракционной картины применяли Фурье-преобразование изображения высокого разрешения (ВРПЭМ) [2].

Кроме того, для анализа мелких выделений размером менее 5 нм и объемной плотностью более $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ удобно использовать метод АЗТ. Метод АЗТ также позволяет оценивать состав матрицы и проводить определение локальных неоднородностей химического состава. Однако идентификация таких структурных составляющих как дислокационные петли (*a*-типа и *c*-типа в облученных образцах) возможна только методом ПЭМ, поэтому для комплексного анализа эволюции микроструктуры сплава Э110 под действием эксплуатационных факторов необходимо комбинировать методы АЗТ и ПЭМ.

Результаты и их обсуждение. Исследования, проведенные методом ПЭМ и РЭМ, показали, что облучение сплава Э110 в составе ТВС приводит к увеличению размеров выделений $\beta\text{-Nb}$ с 48 до 58 нм по сравнению с исходным состоянием, при этом содержание ниобия в фазах данного типа уменьшилось с 91 до 66 %. Также наблюдается некоторое снижение объемной плотности до $0,63 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Плотность и размеры выделений фазы Zr-Nb и фазы Лавеса практически не изменились по сравнению с исходным состоянием [5]. В облученных образцах были обнаружены δ -гидриды и γ -гидриды, ориентированные преимущественно вдоль базисных плоскостей ГПУ-решетки матрицы циркония.

В облученных образцах также обнаружены выделения мелкодисперсной фазы на основе ниобия. Они имеют иглообразную форму, когерентны с матрицей и образуют двумерную периодическую структуру в виде преципитатов, выстроенных вдоль базисных плоскостей (рис. 1). Среднее расстояние между рядами выделений в поперечном направлении определяли методами ПЭМ и РЭМ, оно составило 63,6 нм. Средний размер выделений мелкодисперсной фазы в продольном направлении составил 6,6 нм. Расшифровка дифракционных картин, полученных Фурье-преобразованием от ВРПЭМ-изображений,

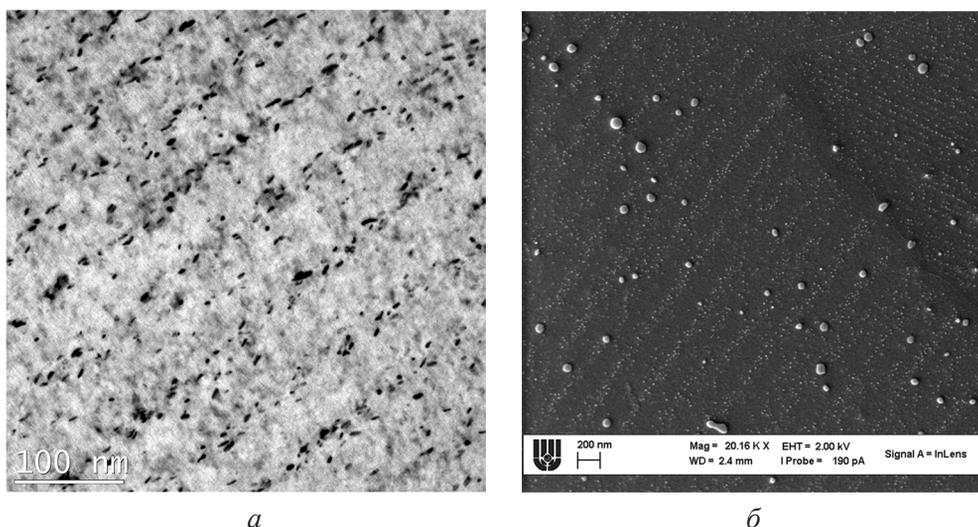


Рис 1. Типичные изображения выделений рядов мелкодисперсной фазы для образцов: *a* – полученные методом СП ПЭМ, *б* – полученные методом РЭМ

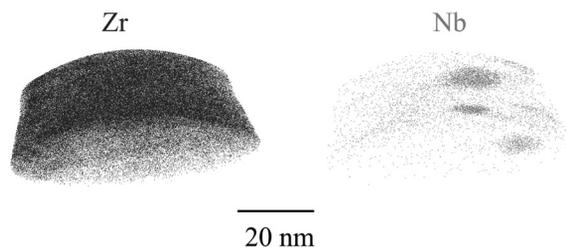


Рис. 2. 3D-карта распределения элементов (Zr, Nb) в области, содержащей выделение на основе Nb, полученная методом АЗТ

показала, что большая часть выделений имеет ГПУ-решетку с параметрами $a = 5,0\text{Å}$ и $c = 3,1\text{Å}$. Однако при укрупнении размера фаз данного типа наблюдается изменение типа решетки с ГПУ на ОЦК с параметром $a = 3,44\text{Å}$. Объемная плотность данных мелкодисперсных фазовых выделений составила $2,1 \cdot 10^{22}\text{м}^{-3}$.

Кроме того, для исследования этих выделений использовали метод АЗТ (рис. 2). Плотность указанных выделений, оцененная методом АЗТ составила $\sim 3,5 \cdot 10^{22}\text{ м}^{-2}$, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными методами РЭМ и ПЭМ. Методом АЗТ также оценивали содержание ниобия в матрице исследованных образцов оболочек твэлов. Показано, что под облучением происходит перераспределение ниобия: Nb из глобулярных выделений, присутствующих в исходном состоянии, уходит в матрицу, откуда выделяется в виде рядов мелкодисперсных выделений на основе Nb, описанных выше.

В облученных образцах сплава Э110 обнаружены дислокационные петли <a>-типа, залегающие в призматических плоскостях. Средняя объемная плотность дислокационных петель <a>-типа составила $3,4 \cdot 10^{22}\text{м}^{-3}$, при среднем размере 8,7 нм. Дислокационные структуры, имеющие <c>-составляющую в образцах встречаются эпизодически, ввиду их малой объемной плотности, поэтому их средний размер и объемная плотность не определены.

Заключение. Облучение циркониевых оболочек твэлов в составе ТВС приводит к деградации их свойств, что обусловлено происходящими значительными изменениями структурно-фазового состояния. Полный комплексный анализ изменений микроструктуры возможен только с использованием комбинации различных методов, обладающих различной локальностью и возможностями.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4420.2018.8.

Литература

1. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1976. – 271 с.
2. Williams, D. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science / D. B. Williams, C. B. Carter. – New York : Springer, 2009. – Vol. 1. – 760 P.

3. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М. : Техносфера, 2006. – 256 с.

4. Frolov A. S. Development of the DIFFRACALC program for analyzing the phase composition of alloys / A. S. [et al.] // Crystallogr. Reports. – 2017. – Vol. 62, № 5.

5. Kuleshova, E. A. Structure and Phase Composition of Zirconium Fuel Claddings in Initial State and after Creep Tests / E. A. Kuleshova [et al.] // KnE Materials Science, 15th International School-Conference «New Materials – Materials of Innovative Energy» (MIE), Moscow, Russia, 2018 / KnE Publishing, Dubai, UAE, 2018. – Vol. 4. – P. 20–31.

УДК 539.216.2

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ-НИКЕЛЬ С РАЗНОЙ АТОМНОЙ ДОЛЕЙ МЕТАЛЛА

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа исследованы структура, элементный и фазовый состав пленок фуллерит-никель с разной атомной долей металла (2, 4, 6 %), полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Установлена зависимость размера структурных элементов, магнитной структуры и фазового состава пленок от атомной доли никеля.

Ключевые слова: *магнитно-силовая микроскопия, пленки фуллерит-никель, фазовый состав, магнитная структура.*

Введение. Сканирующая зондовая микроскопия широко используется для характеристики не только размера структурных элементов различных наноматериалов, но и их физико-механических свойств. Так, метод магнитно-силовой микроскопии позволяет визуализировать доменную структуру магнитных материалов с высоким пространственным разрешением [1]. В последнее время актуальным направлением исследований является разработка магнитных композиционных материалов с наноразмерными элементами структуры, обладающих высокой степенью однородности формы и размеров магнитных доменов, что позволяет существенно снизить уровень структурного (магнитного) шума носителя и вследствие этого повысить плотность записи информации.

Целью настоящей работы является исследование магнитной структуры, элементного и фазового состава пленок фуллерит-никель с разной атомной долей металла.

Методика эксперимента. Пленки фуллерит-никель получены методом резистивного испарения на установке вакуумного напыления ВУП-5М. Из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов никеля и молекул C_{60} пленки осаждались на окисленные монокристаллические кремниевые пластины с ори-

ентацией поверхности (001). Для напыления использовался фуллеритовый порошок чистоты 99,9 % и химически чистый никель. Получены пленки фуллерит-никель с атомной долей металла 2, 4, 6 %. Толщина пленок составила 500 нм. Структура пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 Pro в амплитудно-модуляционном режиме и растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP. Метод магнитно-силовой микроскопии применялся для визуализации магнитной структуры образцов. Использовались кремниевые кантилеверы с магнитным покрытием CoCr толщиной 35 нм и двухпроходный метод исследования [1]. В качестве магнитного контраста регистрировался сдвиг фазы колебаний кантилевера под действием градиента магнитного поля образца. Элементный состав пленок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализатора Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Англия), разрешение по линии Mn составляло 123 эВ, погрешность определения концентрации не превышала 0,1 %. Фазовый состав образцов контролировался с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) в медном излучении.

Результаты и их обсуждение. При конденсации на подложку из окисленного монокристаллического кремния формируется нанокристаллическая структура пленок фуллерит-никель. Средний размер структурных элементов пленок зависит от атомной доли металла и составляет 50, 70 и 150 нм для пленок с содержанием Ni 2, 4 и 6 ат.% соответственно (рис. 1).

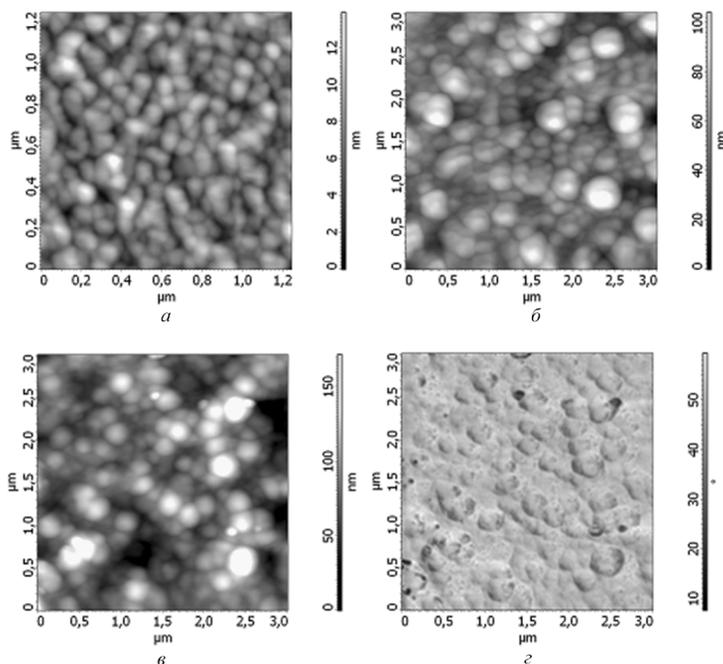


Рис. 1. АСМ-изображения топологии поверхности (а–в) и фазового контраста (z) пленок фуллерит-никель с разной атомной долей металла: а – 2 % Ni; б – 4 % Ni; в, z – 6 % Ni

На АСМ-изображении, снятом в режиме отображения фазы (рис. 1, *з*), практически отсутствует контраст, что свидетельствует об однородном распределении металла в пленке фуллерита. Методом рентгеноспектрального микроанализа при сканировании электронным лучом вдоль выделенной линии также получено равномерное распределение никеля в матрице C_{60} (рис. 2, *б*).

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что при малой концентрации никеля (2 ат.%) на поверхности пленок образуются крупные кристаллиты размером несколько микрометров (рис. 2, *в*). Сканирование

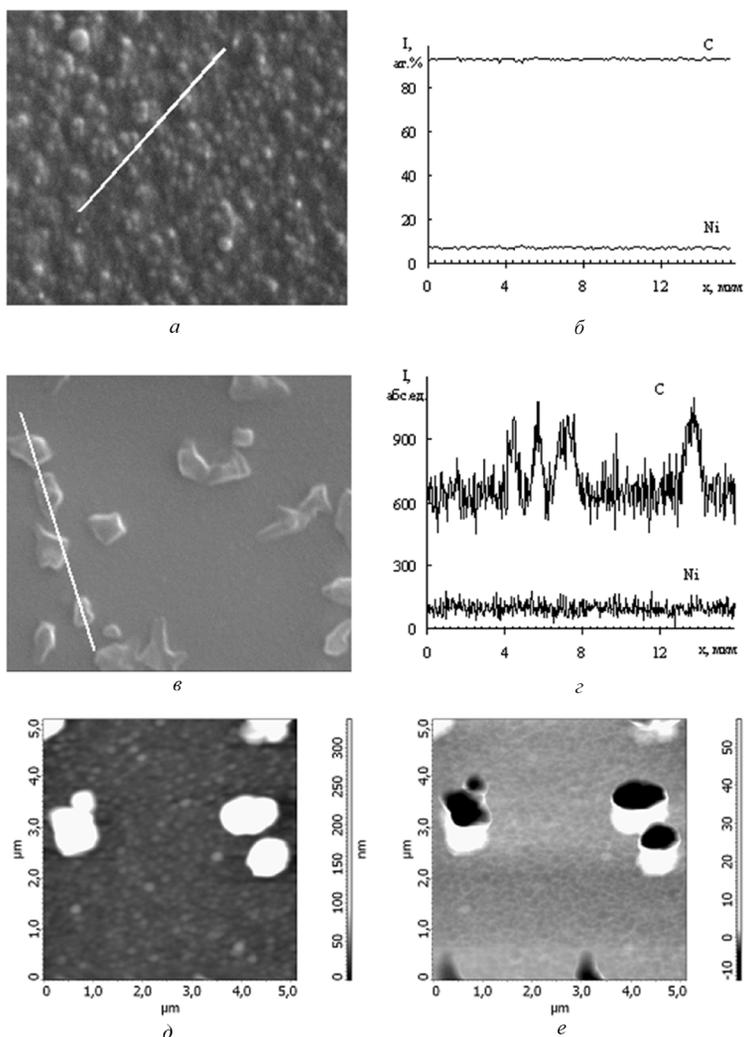


Рис. 2. Структура (*a*, *в*, *д*), распределение элементов вдоль выделенной линии (*б*, *з*) и магнитная структура (*е*) пленок фуллерит-никель с разной атомной долей металла: *a*, *б* – 6 % Ni; *в*, *з*, *д*, *е* – 2% Ni

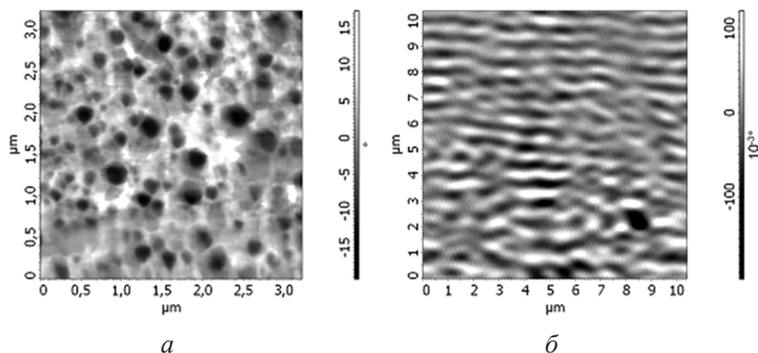


Рис. 3. Магнитная структура пленок фуллерит-никель с атомной долей металла 4 % (а) и 6 % (б)

электронным лучом вдоль выделенной линии выявило наличие в кристаллитах никеля и углерода (рис. 2, з).

Из рис. 2, е, полученного методом магнитно-силовой микроскопии, видно, что эти кристаллиты демонстрируют магнитный контраст в виде двух полюсов, соответствующий состоянию однородной намагниченности в плоскости пленки. Так как чистый фуллерит не проявляет магнитных свойств, то наличие магнитного момента у кристаллитов связано с внедрением атомов никеля в кристаллическую решетку фуллерита. В работах [2–4] установлено образование интеркалированных соединений фуллерита с атомами олова, меди, алюминия.

Магнитная структура пленок фуллерит-никель с атомной долей металла 4 и 6 % представлена на рис. 3. В пленках с 4 %-ным содержанием никеля формируются магнитные частицы с магнитным моментом, направленным преимущественно перпендикулярно плоскости поверхности. Увеличение атомной доли никеля до 6 % приводит к образованию однородной полосовой доменной структуры (рис. 3, б).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что рентгеновские рефлексы от фуллеритовой фазы гексагональной модификации расщеплены, что свидетельствует об искажениях кристаллической решетки, обусловленных внедрением атомов никеля.

Рентгеновские рефлексы, соответствующие отражению от плоскостей кристаллического никеля, появляются на рентгенограммах пленок с 6 % никеля.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что при конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока Ni и C₆₀ на окисленные кремниевые подложки пленки фуллерит-никель с разной атомной долей металла имеют интеркалированную нанокристаллическую структуру, при этом магнитная структура пленок зависит от атомной доли металла: при 2 % Ni имеет вид отдельных магнитных частиц с магнитным моментом в плоскости пленки, при 4 % Ni магнитный момент частиц перпендикулярен плоскости поверхности, при 6 % Ni формируются полосовые магнитные домены.

Литература

1. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.
2. Baran, L. V. Effect of the Metal Content and Annealing on the Structure, Phase Composition, and Nanohardness of Fullerite–Aluminum Films / L. V. Baran // *Nanotechnologies in Russia*. – 2016. – Vol. 11. – № 9–10. – P. 640–645.
3. Baran, L. V. Effect of Metal Content on the Structure and Phase Composition of Fullerite–Sn Films / L. V. Baran // *Inorganic Materials*. – 2013. – Vol. 49. – № 3. – P. 257–265.
4. Баран, Л. В. Особенности формирования структурно-фазового состояния медьсодержащих фуллеритовых пленок / Л. В. Баран // *Наноструктурное материаловедение*. – 2011. – № 1. – С. 50–61.

УДК 544.174.2: 541.128.13: 542.943

ТУННЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ И УЛЬТРАМАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Ф. И. Далидчик, Е. М. Балашов, С. А. Ковалевский

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
Москва, Россия*

Методы сканирующей туннельной электронно-колебательной спектроскопии распространены на полиоксометаллаты (ПОМ) и ультрамалые металлические наночастицы (УММНЧ). Установлен новый механизм формирования в туннельных спектрах наноструктур отрицательных дифференциальных сопротивлений (ОДС), общий для всех систем, в которых проявляется эффект локализации Ванье-Штарка. Построены модели бирезонансного и многорезонансного туннелирования, учитывающие кулоновские эффекты (типа блокады) и колебательные переходы, сопровождающие акты образования и разрушения промежуточных квазистационарных состояний. Полученные результаты составляют базис новых вариантов СТС, позволяющих на одномолекулярном уровне определять значения электронных и колебательных параметров единичных наноструктур, в частности, единичных адатомов. Возможности новых вариантов продемонстрированы на примерах полиоксометаллатов ($H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_5PW_{10}V_2O_{40}$) и ультрамалых металлических наночастиц (Au, Pt, Ni, Cu).

Ключевые слова: СТМ, СТС, колебательные переходы, кулоновская блокада, полиоксометаллаты, ультрамалые наночастицы, отрицательное дифференциальное сопротивление, резонансное туннелирование.

Введение. Попытки непосредственного применения известных вариантов метода туннельной резонансной электронно-колебательной спектроскопии к сложным соединениям, например, к полиоксометаллатам [1, 2] или к ультрамалым наночастицам металлов [3], в т. ч. содержащим адсорбированные атомы [4, 5], часто оказываются малоуспешными. Трудности связаны с отсутствием

теоретических моделей, описывающих формирование в туннельных спектрах ПОМ и УММНЧ отрицательных дифференциальных сопротивлений, ОДС, – резонансных максимумов вольт-амперных зависимостей токов СТМ. По современным представлениям, положение ОДС на оси напряжений и их форма могут содержать информацию о строении электронных и колебательных подсистем зондируемых нанообъектов. Примеры туннельных спектров ПОМ и УММНЧ, которые были измерены в экспериментах с СТМ на воздухе и в сверхвысоком вакууме, приведены на рис. 1–4.

Вопрос о механизмах формирования в туннельных спектрах ОДС, равно как и вопрос о зависимости параметров ОДС от физических свойств зондируемых нанообъектов, представляет широкий интерес и многократно обсуждался в литературе по физике СТМ-СТС и оптооттуннельных явлений. Основу одного

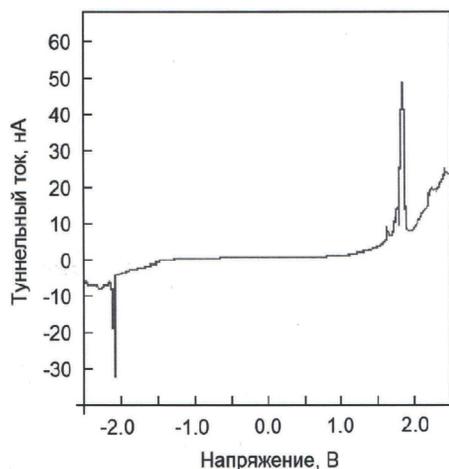


Рис. 1. Туннельный спектр ПОМ с двумя ОДС

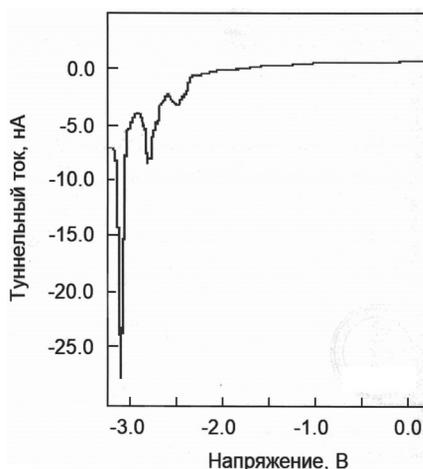


Рис. 2. Туннельный спектр ПОМ с одной колебательной серией ОДС

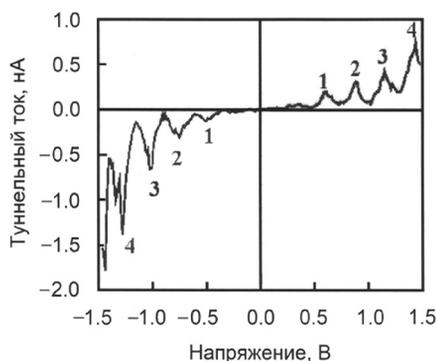


Рис. 3. Туннельный спектр наночастицы золота с кулоновской серией эквидистантных ОДС

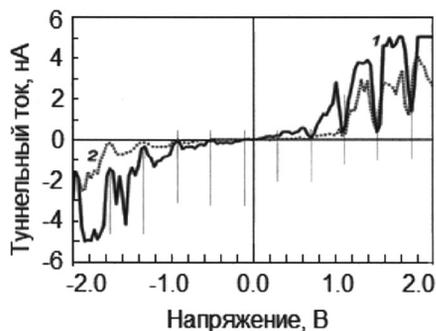


Рис. 4. Туннельный спектр наночастицы золота после последовательных эксплозий образца в водороде и кислороде

из наиболее понятных и общих механизмов составляет фундаментальный квантовый эффект бирезонансного просветления потенциальных барьеров, содержащих пару изоэнергетических центров захвата туннелирующих частиц. Модель двух точечных дефектов, в рамках которой был впервые обнаружен и описан этот эффект [7], допускает далеко идущие обобщения. В докладе обсуждаются 3D-модели двух-, трех- и многорезонансных подбарьерных переходов, упругих и неупругих (т. е. сопровождающихся возбуждением колебательных степеней свободы центров взаимодействий), ориентированные на спектроскопические эффекты, наблюдавшиеся в экспериментах с СТМ, при сканировании проводимости молекул полиоксометаллатов (ПОМ) [1, 2, 6] и ультрамалых металлических наночастиц (УМНЧ) [3–5]. Уникальные физические и химические свойства этих наноматериалов, перспективных для применений в науке, технике и медицине, сегодня вызывают всеобщий повышенный интерес.

Туннельная спектроскопия полиоксометаллатов. В молекулах ПОМ при $V = 0$ изоэнергетических центров захвата туннелирующих электронов не существует. Природа ОДС, регулярно наблюдавшихся в экспериментах с СТМ [1, 2], долгое время оставалась неизвестной. Причины появления в туннельных спектрах ПОМ можно понять, если учесть, что в СТМ-наноконтактах при характерных значениях напряжения $V \sim 2\text{--}3$ В действуют сильные электрические поля, $F \sim 10^7$ В/см, которые способны рвать слабые межмолекулярные связи [8–10]. При этом спектры электронных состояний ПОМ приобретают вид энергетических «лестниц Штарка»:

$$\varepsilon_i^{n_i}(V, R_i) = \varepsilon_j^{n_j}(F = 0, R_j) + FR_j. \quad (1)$$

Здесь $n = 1$ или 2 , для ионов кислорода и металла, соответственно, R_i – координаты ионов. При напряжениях $V_{ij}^{1,2}$, равных корням уравнений

$$\varepsilon_i^1(V, R_i) = \varepsilon_j^2(V, R_2), \quad (2)$$

в системе появляются изоэнергетические состояния. При этом туннельный нанокontakt СТМ просветляется, ток достигает максимального значения, на $J(V)$ -зависимости формируется ОДС. В этих условиях туннельные резонансные переходы с повышенной вероятностью осуществляются в результате трех последовательных актов – перехода электрона из контакта с отрицательным потенциалом на ближайший ион кислорода (с вероятностью Γ_{in}), последующего перехода электрона на ближайший к противоположному контакту ион металла (с вероятностью $w_{ij} \sim g^2$) и заключительного акта перехода электрона на контакт, несущий положительный потенциал (с вероятностью Γ_{out}). С учетом колебательных переходов, сопровождающих акты образования и разрушения промежуточные квазистационарные состояния, электронные резонансные максимумы распадаются на серии эквидистантно расположенных

ОДС (типа, приведенного на рис. 2). Их положение и форма огибающих содержат информацию о колебательных квантах и параметрах электронно-колебательных взаимодействий, α [6, 10].

Туннельная спектроскопия ультрамалых металлических наночастиц. На первый взгляд, природа серий равноотстоящих ОДС, которые наблюдаются в туннельных спектрах ПОМ (см. рис. 2) и УММНЧ (см. рис. 3, 4), одна и та же, колебательная [4, 5]. К другому выводу можно прийти, если, анализируя результаты спектроскопических и топографических измерений, приведенные в работах [4, 5], заметить, что период осцилляций, ΔV , коррелирует с размерами наночастиц, L . Имеет место четко выраженное соотношение:

$$\Delta V \sim 1/L, \quad (3)$$

которое указывает на определяющую роль в рассматриваемом случае эффектов одноэлектронного туннелирования [11]. Учитывая хорошо известную ступенчатую зависимость зарядового состояния металлических УММНЧ от напряжения, для описания эквидистантных серий ОДС можно использовать простое обобщение формулы (4) работы [6]. Ток резонансных электронов в этом случае описывается выражением

$$J(V) = \text{const} \sum_{N,v} \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2(V, N, v))^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2} W_N(V) \quad (4)$$

где Γ_1 – ширина уровня квазистационарного состояния с энергией \mathcal{E}_1 , локализованного на острие СТМ; $\Gamma_2(v) = \Gamma_2(0) \langle 0 | v \rangle^2$ – вероятность захвата туннелирующего электрона атомной частицей, адсорбированной на УММНЧ, v – колебательное квантовое число адатома, $\langle 0 | v \rangle$ – факторы Франка-Кондона, $\mathcal{E}_2(V, N, v) = \varepsilon_2(0) + \omega(v + 0,5) - V + N(V)\Delta V$ – электронно-колебательный уровень атомной частицы, адсорбированной на УММНЧ, N – число электронов захваченных ($N > 0$) или потерянных ($N < 0$) металлической наночастицей, $N(V) = N\eta(V - N\Delta V)$, $\eta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда, $\Delta V = 1/C$, C – емкость частицы ($C \sim L$), $e = \hbar = m = 1$, $W(V)$ – вероятность нахождения N дополнительных электронов на наночастице ($kT \ll \omega$).

Формула (4) описывает туннельные спектры УВММНЧ с учетом и колебательных ($\alpha \neq 0$), и кулоновских ($C \neq 0$) биполярных серий равноотстоящих ОДС. Можно отметить основные свойства этих серий. Первые, колебательные серии, достаточно «короткие», чаще всего они содержат не более трех-четырёх ОДС. Кулоновские серии «длинные», они занимают весь интервал используемых напряжений и могут содержать до 10 сходных по форме ОДС. Амплитуды «кулоновских» серий с ростом $|V|$ возрастают симбатно фоновому току, J_p , что проявляется слабой зависимостью параметра отношения «пик–долина» от напряжения на наноконтакте. Периоды кулоновских серий определяются только электростатическими емкостями УМНЧ $C \sim L$. Как следствие, в туннельных спектрах, измеренных на различных участках одной и той же частицы, периоды

кулоновских серий совпадают. По этой же причине совпадают и периоды кулоновских серий, измеренных на различных частицах близких размеров [4, 5].

Свойства эквидистантных серий колебательного типа иные. Периоды этих серий равны колебательным квантам и от размеров УМНЧ, естественно, не зависят. Существенно, что именно эти серии содержат информацию, необходимую для идентификации атомных частиц на поверхности УМНЧ. Форма огибающих этих серий зависит от места локализации колебательных переходов.

Формулу (4), можно использовать также для объяснения природы «антирезонансов» – глубоких минимумов J - V кривых, отмеченных на рис. 4 тонкими вертикальными линиями. Такие ОДС, как можно видеть, формируются на границах кулоновских периодов, когда частоты колебаний, ω , и кулоновский период, ΔV , удовлетворяют условию: $n\omega < \Delta V < (n+1)\omega$, n – целое число.

Заключение. Отметим в заключение возможность наблюдения аналогических максимумов токов СТМ на ток-высотных, $J(z)$, зависимостях (z – удаление острия от поверхности). Согласно принятой модели максимум и $J(V = \text{const}, z)$ зависимостях должны коррелировать с ОДС и содержать новую информацию, необходимую для выяснения пространственной локализации резонансных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (научный проект № 18-03-00453 «Резонансные опто-туннельные явления в полиоксометаллатных комплексах и материалах», регистрационный номер: АААА-А18-118030590048-5).

Литература

1. Song, I. K. Correlation of negative differential resistance (NDR) peak voltages of nanostructured heteropolyacid (HPA) monolayers with one electron reduction potentials of HPA catalysts / I. K. Song, M. A. Barteau // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, № 5. – P. 1850–1855.
2. Song, I. K. Correlation of alkane oxidation performance with STM and tunneling spectroscopy measurements of heteropolyacid catalyst / I. K. Song, J. E. Lyons, M. A. Barteau // Catal. Today. – 2003. – Vol. 81. – P. 137–148.
3. Houbertz, R. Scanning tunneling spectroscopy on Au thin film structures deposited on highly oriented pyrolytic graphite / R. Houbertz, U. Weber, U. Hartmann // Applied Physics A. – 1998. – Vol. 66. – P. 149.
4. Гатин, А. К. Взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных наночастиц золота / А. К. Гатин [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – Т. 8. – С. 1696–1702.
5. Гатин, А. К. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов / А. К. Гатин [и др.] ; под ред. Л. И. Трахтенберга, М. Я. Мельникова. – М. : Техносфера, 2016. – 622 с.
6. Dalidchick, F. Resonance tunneling electron-vibrational spectroscopy of polyoxometalates / F. Dalidchick, S. Kovalevskii, E. Balashov // The Journal of Chemical Physics. – 2017. – Vol. 146. – P. 194308.
7. Далидчик, Ф. И. Эффекты сильного обменного взаимодействия в однородном электрическом поле / Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 70, Вып. 1. – С. 47–60.
8. Далидчик, Ф. И. Корреляция каталитической активности полиоксометаллатов с особенностями их туннельных и оптических спектров / Ф. И. Далидчик [и др.] // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 11. – С. 21–28.

9. Далидчик, Ф. И. Резонансная туннельная спектроскопия гетерополисоединений / Ф. И. Далидчик [и др.] // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 142, № 6. – С. 1218–1225.

10. Далидчик, Ф. И. Природа корреляций между каталитической активностью гетерополикислот и особенностями их туннельных спектров / Ф. И. Далидчик [и др.] // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 58, № 5. – С. 649–654.

11. Likharev, K.K. Single-electron devices and their applications / K. K.Likharev // Proceedings of the IEEE. – 1999 – Т. 87, № 4. – P. 606–632.

УДК 544.6,66.087.7

ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПРОВОЛОК

Д. Л. Загорский¹, Д. А. Бизяев², С. А. Бедин^{1,3},
Д. А. Черкасов^{1,4}, Д. В. Панов^{1,4}

¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского РАН, Казань, Россия

³Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

⁴МИЭМ Высшая школа экономики, Москва, Россия

В работе исследовались полимерные пористые матрицы и массивы металлических нанопроволок (НП), полученных на основе этих матриц методом темплатного синтеза. Основным методом изучения была зондовая микроскопия. Метод «токов растекания» позволил детектировать медные НП и оценить их проводимость. Метод магнитно-силовой микроскопии применялся для исследования образцов без магнитного поля, после приложения магнитного поля, а также при приложении магнитного поля вдоль и поперек НП. Показан характер перемангничивания и установлена роль взаимного влияния соседних НП.

Ключевые слова: нанопроволоки, зондовая микроскопия, магнитно-силовая микроскопия.

Введение. Один из видов наноматериалов – нанопроволоки (НП) – является объектом внимания исследователей. НП представляют из себя одномерные (1D) объекты – вытянутые нити с диаметром несколько десятков нанометров и длиной 3–30 микрон. Такие объекты могут синтезироваться и в виде единичных структур, и как массивы из множества НП, каким-либо образом связанные между собой. Практическое применение массивов НП связано с резким увеличением площади поверхности образца, малым радиусом кривизны острий или составом НП. Одним из способов получения таких одномерных наноструктур – нанопроволок является метод матричного (темплатного) синтеза [1]. Суть метода состоит в заполнении пор матрицы (темплата) требуемым веществом и получении слепков (реplik) пор. При этом как сами матрицы,

так и «вещество-наполнитель» и способ его «внедрения» в поры могут быть совершенно различными. В большинстве случаев получаемые реплики обычно достаточно точно воспроизводят форму пор и могут иметь разнообразные применения. Данная статья посвящена получению металлических реплик на основе пор трековых мембран.

Отметим, что изготовление матрицы и заполнение ее пор являются достаточно хорошо изученными и управляемыми процессами. Такой подход позволяет получать НП с широким диапазоном параметров. Геометрические размеры (длина, диаметр, поверхностная плотность) при этом определяются характеристиками поровой системы ростовой матрицы. Металлы, осаждаемые в поры, можно условно разбить на две группы.

Огромным преимуществом метода матричного синтеза является то, что он состоит из нескольких этапов, на каждом из которых существует возможность регулирования основных параметров. Вместе с тем возникает и необходимость контроля процесса на отдельных стадиях. Большие возможности здесь представляет метод СЗМ.

Материалы и методы. Матрицы. В настоящей работе в качестве матрицы (темплата) использовались полимерные трековые мембраны. Использовались мембраны производства ОИЯИ (г. Дубна) со следующими параметрами: материал – пленка из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), толщиной 10–12 мкм, облученная тяжелыми ускоренными ионами и протравленная до образования поровых каналов. Диаметры поровых каналов – от 30 до 300 нм, поверхностная плотность пор – 10^7 – 10^9 пор на кв. см.

Нанопроволоки. В поровые каналы электрохимическим (гальваническим) методом заполнялись различными металлами – медью, серебром, железом, кобальтом или никелем. В случае металлов группы железа (последние три) были получены не только чистые металлы, но и их сплавы и «слоевые структуры» – чередующиеся слои различных металлов. Для этого использовались электролиты – водные растворы солей соответствующих металлов (чаще всего – сернокислые соли). Также применялись различные добавки для увеличения проводимости электролита (кислота), поддержания кислотности (буферные добавки), предотвращения окисления и увеличения смачиваемости (лаурилсульфат). Процесс проводился в ячейке (пр-во СКБ ИК РАН).

Электронная микроскопия. Для предварительной аттестации как ростовых матриц, так и получаемых массивов НП использовались сканирующие электронные микроскопы TESLA BS-340 и FEI Quanta. Приборы работали в режиме вторичных электронов, с ускоряющим напряжением 10–20 кВ. Для изучения полимерных матриц требовалась предварительная металлизация поверхности.

Зондовая микроскопия. Метод СЗМ был основным в исследовании мембран и массивов, получаемых НП. Для основных исследований применялся прибор NT-MDT P-47. Прибор работал в полуконтактном режиме (тэйпинга).

Результаты и обсуждение. Изучение топографии поверхности позволило уточнить размеры (диаметры) поровых каналов на поверхности мембран. Показано, что в случае малых пор диаметры, измеренные по данным АСМ, несколько больше диаметров, заявленных производителем и/или измеренным методом проницаемости. Это можно объяснить «расширением» пор в их устье.

Большой интерес представляла оценка электропроводности металлических НП, заполняющих поры мембраны. Измерение электропроводности было проведено (для случая медных НП) методом токов растекания. Результаты представлены на рис. 1.

Анализ полученных результатов позволяет подтвердить то, что поры заполнены проводящим металлом лишь частично. Кроме того, была оценена проводимость металла в НП – она оказалась в несколько раз меньше проводимости объемной меди. Причин этого может быть несколько – окисление поверхности, зернистая структура самой НП (с большим вкладом границ зерен) и то, что диаметр НП неодинаков по длине.

Другой интересной задачей было исследование магнитных свойства массивов НП. В отличие от других методов магнитометрии метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ) позволял оценивать магнитное состояние отдельной НП. В настоящей работе изучались образцы в исходном состоянии и при действии магнитного поля.

Изучение железокобальтового образца без воздействия магнитного поля. В этом случае совместное применение АСМ с магнитно-силовой микроскопией (МСМ) позволило изучить одни и те же области в режиме измерения топографии и режиме измерения сил магнитного взаимодействия для образцов на различных этапах заполнения пор металлом. Для исследований были выбраны образцы Fe-Co, выращенные в течение последовательно увеличиваемого времени роста – 225 с, 250 с, 275 с и 300 с (начало работы описано в [2]). Времена были выбраны исходя из предварительных данных о том, что выход растущих НП на поверхность начинается при продолжительности осаждения

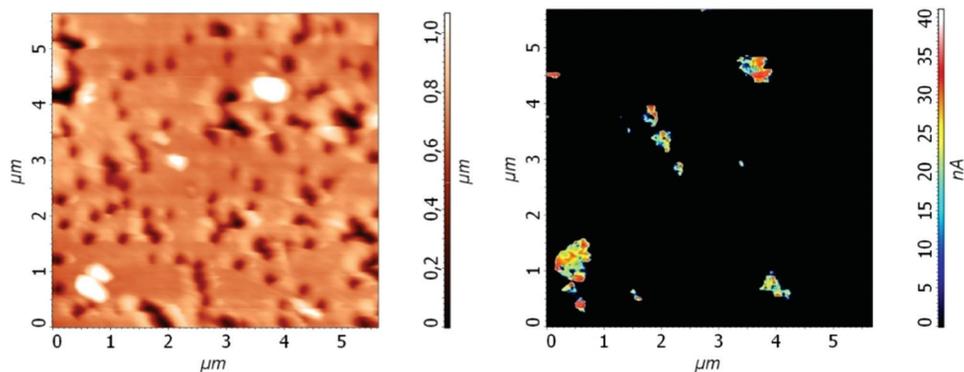


Рис. 1. Мембрана с частично проросшими НП: слева – топография, справа – токи растекания

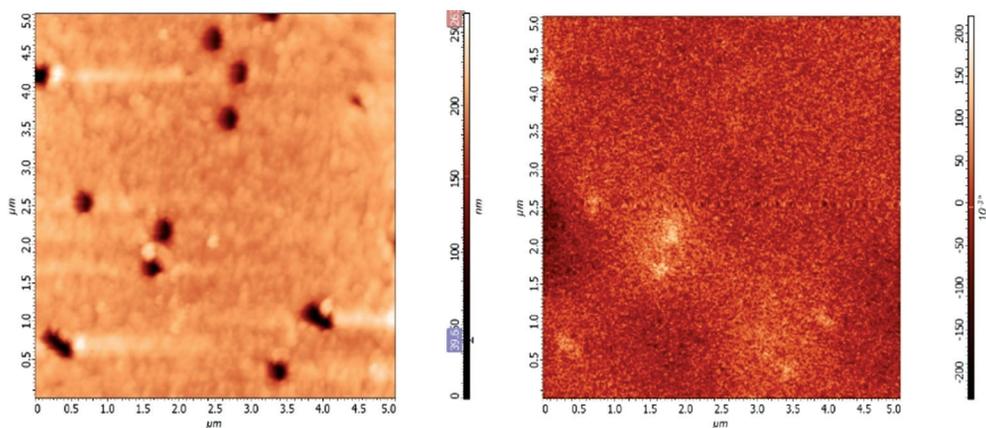


Рис. 2. Зондовая микроскопия поверхности: слева – топография (АСМ), справа – МСМ

больше 250 с. На рис. 2 приведены полученные изображения поверхности (АСМ-МСМ) ростовой матрицы для времени роста 250 с.

Видно, что АСМ-топография показывает отсутствие проросших НП (т. е. на АСМ-картине они не детектируются). В то же время МСМ демонстрирует появление сигнала в месте нескольких (но не всех) пор. Это свидетельствует о том, что верхний край растущей НП в этих порах достаточно близок к поверхности и уже дает магнитный сигнал. Отсутствие магнитного сигнала в местах других пор говорит о том, что НП в этих порах имеют меньшую длину. Таким образом, продемонстрирована высокая чувствительность метода МСМ к детектированию «подповерхностных» НП и неоднородность роста НП.

Влияние приложенного магнитного поля на образцы железных и никелевых НП. На первом этапе данного исследования (начато в [3]) достаточно сильное магнитное поле (2000 Э) прикладывалось предварительно вдоль направления НП, причем последовательно в двух противоположных направлениях. Предполагалось, что сильное магнитное поле полностью ориентирует все НП. Однако последующее изучение МСМ-картин показало, что ни в одном из случаев массив НП полностью не намагничивается в одну сторону – часть НП оказывается намагниченной в противоположном направлении. Очевидно, первоначально происходит полная ориентация НП вдоль поля, однако при снятии последнего происходит их частичная разориентация из-за действия обменного взаимодействия между соседними НП. (Это утверждение подтверждается и тем, что данный эффект сильнее проявляется при высокой плотности НП).

На втором этапе исследования внешнее поле (400 Э) было приложено вдоль осей НП во время сканирования. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Здесь можно наблюдать два эффекта. Во-первых, интенсивность от некоторых НП заметно меньше – что, очевидно, связано с тем, что они «недоросли»

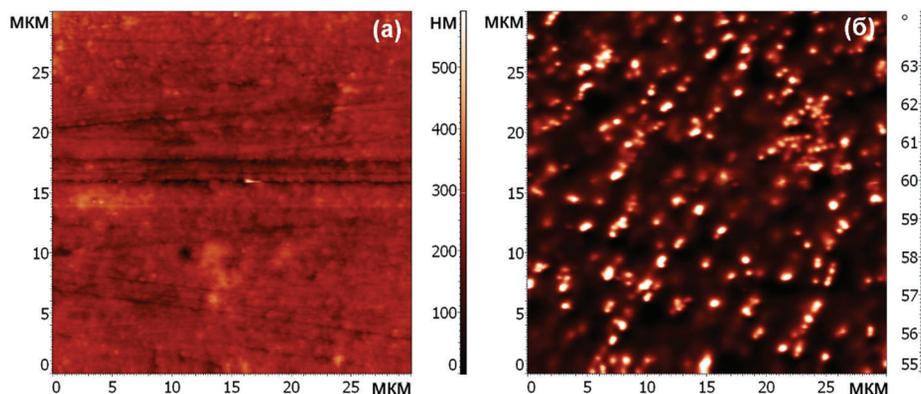


Рис. 3. Влияние магнитного поля, приложенного вдоль оси НП во время сканирования: слева – топография, справа – МСМ-изображение [3]

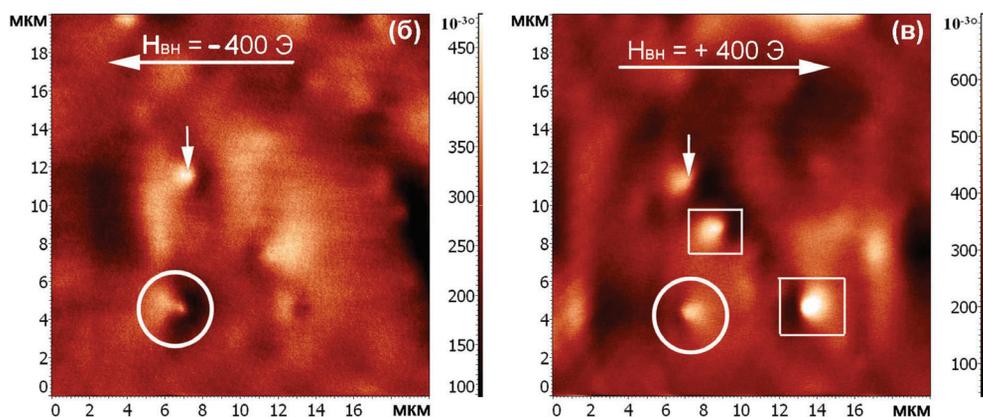


Рис. 4. МСМ в магнитном поле -400 Э (слева) и $+400$ Э (справа) [3]

до поверхности. Во-вторых, доля НП ориентированных вдоль поля выше, чем в предыдущем случае.

На следующем этапе работы исследовались НП из никеля. В этом случае поле прикладывалось вдоль пленки – т. е. перпендикулярно осям НП, и перемагничивание НП изучалось *in-situ*. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 4.

В экспериментах по перемагничиванию НП в присутствии внешнего магнитного поля в противоположных полях на некоторых НП происходит смена полюсов (на рис. 4 отмечены кругом). С некоторыми НП ничего не происходит (показаны стрелкой). Данное поведение вероятно связано с тем, что часть НП находятся под углом к поверхности. Возможно и их взаимное влияние друг на друга за счет магнитостатического взаимодействия. Согласно МСМ-исследованиям однозначной смены полюсов НП Ni в направлении действия внешнего поля не происходит из-за сильной анизотропии формы.

Заключение. В работе изучены параметры как ростовой матрицы, так и массива выращенных НП, находящихся в ростовой матрице. Показано, что в процесс намагничивания важную роль играет взаимное влияние соседних НП друг на друга.

Исследования выполнены при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26). Авторы благодарны А. А. Бухареву (КФТИ, г. Казань) и В. Лаврентьеву (г. Реж, Чехия) за проведение части МСМ-измерений.

Литература

1. Martin, C. R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach / C. R. Martin // Science. – 1994. – Vol. 226. – P. 1961–1966.

2. Загорский, Д. Л. Микроскопия в исследовании железокобальтовых НП / Д. Л. Загорский, В. Лаврентьев, В. В. Коротков // 26 Росс. Конф. по микроскопии : тез. докл. – Зеленоград, 2016. –Т. 2. – С. 440–441.

УДК 538.9

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni-Fe, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

**Т. И. Зубарь¹, Т. А. Кузнецова¹, С. А. Чижик¹, Б. И. Митрин²,
Е. В. Садырин², С. В. Труханов³, Д. И. Тишкевич³, А. В. Труханов³**

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

²Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

В работе обсуждается влияние технологических режимов электрохимического осаждения на микроструктуру пленок Ni-Fe. Тонкие пленки были сформированы методом электрохимического осаждения на кремнии с использованием постоянного и импульсного тока с различной длительностью импульса. Анализ эволюции микроструктуры позволил выявить смену механизма роста с островкового к послойному при уменьшении длительности импульса до 10 мкс. Объяснение этому нашлось в увеличении энергии связи между осаждаемыми атомами и поверхностью подложки. Результаты исследований показали, что использование режимов электроосаждения, которые обеспечивают рост зерен со средним размером менее 10 нм, позволяют получать пленки с низкой шероховатостью и плотностью дефектов и высокой однородностью по толщине.

Ключевые слова: пермаллой, тонкие пленки, импульсное электроосаждение, механизм роста.

Введение. Пермаллой, прецизионный сплав на основе никеля (45–82 %) и железа, широко применяется в устройствах спинтроники как элемент магнитных записывающих головок для трансформаторных пластинок, датчиков магнитного поля, а также для экранирования от магнитного поля, благодаря оптимальным физико-механическим свойствам, т. к. обладает высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой и значительным магниторезистивным эффектом при практически нулевой магнитострикции [1–2]. Тенденция к миниатюризации в современной промышленности обуславливает растущий интерес к наноструктурированным функциональным элементам, таким как многослойные тонкопленочные структуры и наногранулированные материалы. Кроме того, тонкие наноструктурные пленки со степенью заполнения вблизи порога перколяции являются объектом для изучения новой феноменологической модели образования аномальных магнитных вихрей в магнитных наноструктурах [3]. При уменьшении характерных размеров до наноуровня магнитные и электрические свойства в значительной степени определяются микроструктурой, которая обусловлена технологическими режимами изготовления пленок и механизмом их роста.

Материалы и методы. Тонкие пленки Ni-Fe изготавливались методом электролитического осаждения на кремнии с золотым подслоем в различных режимах – при постоянном токе (ПТ) и в импульсных режимах с различной длительностью импульса: 1 с (длинный импульс – ДИ), 1 мс (средний импульс – СИ) и 10 мкс (короткий импульс – КИ) с плотностью тока 25 мА/см² и скважностью $Q = 1$. Для получения пленок состава: Ni – 80 ат.% и Fe – 20 ат.% использовался электролит следующего состава: NiSO₄ – 210 г/л, NiCl₂ – 20 г/л, H₃BO₃ – 30 г/л, MgSO₄ – 60 г/л, FeSO₄ – 15 г/л, сахарин – 1 г/л при $pH = 2.3–2.5$.

Исследования морфологии и шероховатости полученных образцов проводились на атомно-силовом микроскопе (АСМ) НТ-206 в контактном режиме. Анализ распределения размеров зерен и шероховатости проводился по меньшей мере на пяти участках размером 1 мкм² для каждого образца.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследования морфологии поверхности полученных пленок показали, что с переходом от постоянного тока к импульсному и с уменьшением длительности импульса поверхность становится более однородной и менее дефектной. На рис. 1 представлена гистограмма распределения размеров зерен для различных режимов. Наиболее вероятный диаметр зерна на пленке, полученной при постоянном токе, равен 41 нм, при длинном импульсе – 20 нм, в режиме среднего импульса наиболее вероятный диаметр составил 13 нм, а при коротком импульсе – 6 нм. Уменьшение среднего размера зерна с уменьшением длительности импульса связано с тем, что с каждым новым импульсом тока начинается формирование нового зерна и продолжается до начала паузы.

На рисунке продемонстрирована эволюция микроструктуры при переходе от режима ПТ к импульсным режимам и при уменьшении длительности

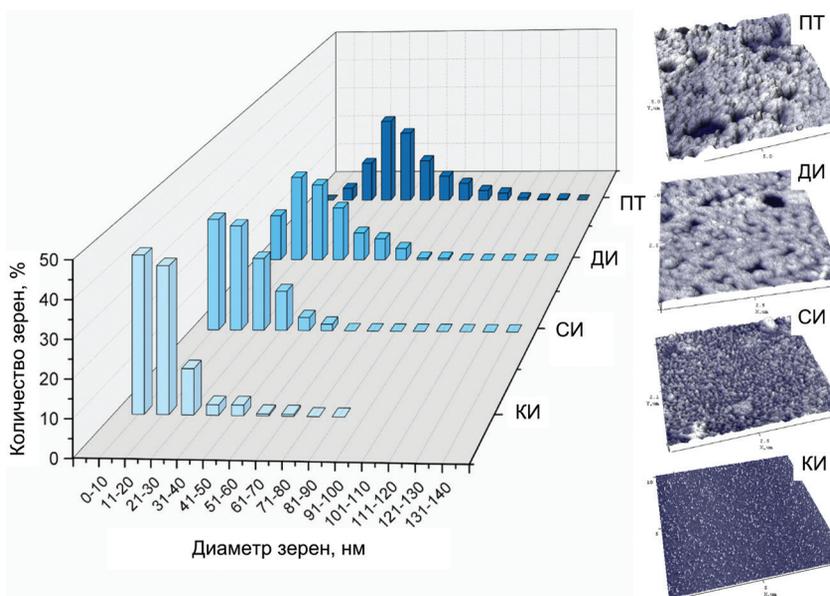


Рис. 1. Распределение размера зерна и эволюция микроструктуры при уменьшении длительности импульса для 60 с электроосаждения

импульса. Образец пленки, полученный при 60 с электроосаждения в режиме ПТ имел толщину 800 ± 70 нм, характеризовался развитой шероховатостью $Ra = 17,7 \pm 0,8$ нм и пористостью. При переходе к режиму ДИ шероховатость снижается до значения $Ra = 11,3 \pm 0,7$ нм (для 60 с), также значительно уменьшается пористость пленки. При дальнейшем уменьшении длительности импульса шероховатость снижается до 6,6 нм и 1,5 нм для СИ и КИ соответственно.

Морфология поверхности пленок, сформированных в режиме КИ, отличается от морфологии пленок, полученных в других режимах. На поверхности КИ-пленок, в отличие от ПТ-, ДИ- и СИ-пленок, нет пор, поверхность однородная и бездефектная с низкой шероховатостью. В режимах ПТ, ДИ и СИ зерна формируются в дендритоподобные структуры, а в режиме КИ имеют форму эллипсоида. Разброс размеров зерен КИ-пленки намного меньше, чем в других режимах. Например, для пленки, полученной за 5 с электроосаждения в режиме КИ, 85 % зерен имеют диаметр эквивалентной сферы ниже 10 нм. Еще одно отличие наблюдалось на начальных стадиях формирования пленки: в режимах ПТ, ДИ и СИ структура была островкового типа, а в режиме КИ островков не наблюдалось.

На основе данных АСМ был проанализирован процесс заполнения пленки от момента осаждения отдельных зерен в течение первого импульса до формирования сплошной пленки. В режиме ДИ зерна пермаллоя заполняют подложку полностью и формируют сплошную пленку за 20–30 секунд электроосаждения. При электроосаждении в режиме СИ сплошная пленка сформируется

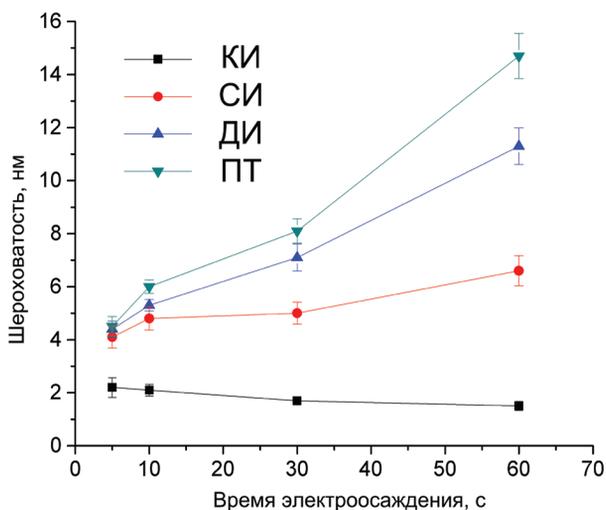


Рис. 2. Зависимость средней шероховатости от времени электроосаждения для различных режимов

через примерно 2 минуты электроосаждения. Логично было бы предположить, что в режиме КИ скорость заполнения будет еще ниже. Но тенденция уменьшения скорости заполнения подложки при уменьшении длительности импульса с переходом к короткому – 10 мкс – импульсу меняется на противоположную. В режиме КИ сплошная пленка формируется уже за 5 с электроосаждения.

На рис. 2 представлена зависимость средней шероховатости от времени электроосаждения для различных режимов. На начальных этапах электроосаждения (в течение первых 60, 100 и 180 с для ПТ, ДИ и СИ режимов соответственно) средняя шероховатость поверхности увеличивается, а в режиме КИ на начальных этапах (первые 60 с) уменьшается. При дальнейшем формировании пленки шероховатость оставалась неизменной в пределах стандартного отклонения.

Аномальное поведение пленки, сформированной в режиме КИ, обусловлено переходом механизма роста от островкового (механизм роста пленок Волмера-Вебера) к послойному (Странска-Крастанова) [4]. Этот переход связан с тем, что при достижении критически малого размера зерна (около 10 нм) изменяется соотношение между энергией связи атомов подложки и покрытия. Когда энергия связи между атомами подложки и атомами пленки ниже энергии связи атомов пленки между собой, зерна стремятся к конгломерации и образуют «островки», т. е. реализуется механизм роста Волмера-Вебера. Уменьшение среднего размера зерен до 10 нм и менее ведет к увеличению энергии связи между подложкой и осаждаемыми атомами пленки. В результате за короткое время (менее 5 с) формируется сплошная, бездефектная и однородная по толщине пленка.

Заключение. Таким образом, в данной работе выявлена зависимость корреляции между технологическими параметрами импульсного электроосаждения, механизмами роста и микроструктурой тонких пленок Ni-Fe. С фундаментальной точки зрения понимание кинетики роста зерен и эволюции морфологии поверхности имеет первостепенное значение для объяснения аномальных явлений в магнитных и транспортных свойствах пленок Ni-Fe со степенью заполнения вблизи порога физической перколяции. С практической точки зрения установление взаимосвязи между режимами получения и особенностями микроструктуры необходимо для улучшения функциональных свойств тонких пленок для широкого спектра практических применений (сверхчувствительные датчики магнитного поля, магнитные носители информации высокой плотности, высокоэффективные электромагнитные экраны и др.).

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ М № Ф17РМ-021 и гранта РФФИ 17-57-04065-Бел_мол_а.

Литература

1. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings / V. Torabinejad [et al.] // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 691. – P. 841–859.
2. Effectiveness of the magnetostatic shielding by the cylindrical shells / S. S. Grabchikov [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – Vol. 398. – P. 49–53.
3. Fert, A. Skyrmions on the track / A. Fert, V. Cros, J. Sampaio // Nat. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 8 – P. 152.
4. Venables, J. Introduction to Surface and Thin Film Processes / J. Venables. Cambridge University Press, Cambridge, (2000). – 356 с.

УДК 54.057

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НИТРИДА БОРА. СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

**А. Т. Матвеев¹, А. М. Ковальский¹, А. Н. Шевейко¹, Д. В. Штанский¹,
В. М. Асташинский², Ф. В. Плевако², С. В. Горбатов²**

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

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

Для разработки функциональных наноструктурированных покрытий гексагонального нитрида бора с целью перспективных применений в качестве носителей катализаторов, теплопроводящих или защитных покрытий, предотвращающих окисление или коррозию материала подложки, исследованы физико-химические условия формирования наноструктур нитрида бора. Для синтеза графеноподобного нитрида бора применены метод химического осаждения из газовой фазы бороксидных соединений и реакции боратов Li и Mg с азотом [1–5].

Ключевые слова: функциональные покрытия, гексагональный нитрид бора, синтез, структурные исследования.

Результаты и обсуждение. Методом высокотемпературного химического синтеза из газовой фазы (по VOCVD-технологии) получены наноструктуры (волокна и сферические частицы), покрытые графеноподобными листами гексагонального BN и наночастицы сферической морфологии, полностью состоящие из графеноподобных листов BN (структура типа «помпон»). Синтез проводился в вертикальном реакторе с индукционным нагревом в условиях термического градиента. В качестве стартовых реагентов для синтеза борсодержащей оксидной летучей фазы были использованы порошки B, H_3BO_3 , FeO, SnO, MgO. Источником азота служил реакционный газ аммиак (марка «ХЧ»). В качестве транспортного газа для переноса образующейся на поверхности прекурсора борсодержащей летучей фазы в зону CVD реакции применялся аргон (марка «ОСЧ»).

Проведенные структурные исследования с применением методов сканирующей электронной микроскопии и зондовой микроскопии позволили предложить несколько механизмов формирования наноструктур – в случае формирования покрытия из 2D-BN структур на частицах BN, синтез проходит в несколько стадий. На первой стадии, при более высокой температуре, происходит формирование сферических наночастиц, затем на их поверхности формируется покрытие из BN-нанолистов. В случае получения наночастиц, полностью состоящих из графеноподобных листов BN, их формирование одностадийное.

В результате проведенного исследования показано, что ключевыми параметрами, определяющими морфологию синтезируемых наночастиц, являются температура, термический градиент и удельные потоки транспортного (F_{Ar}) и реакционного (F_{NH_3}) газов. Снижение удельных потоков реакционного и транспортного газов способствует формированию на поверхности наночастиц графеноподобных листов. Отработаны оптимальные режимы для получения сферических наноструктур, покрытых графеноподобными листами в температурном интервале до 1450 °C с различными потоками аргона и аммиака.

Для получения наноструктурированных BN-покрытий на подложках было изучено две методики. При высокотемпературном синтезе покрытий из нанолистов BN из боратов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве реакционной смеси использовалась смесь борной кислоты и катализатора, в качестве которого применялись нитраты Li и Mg. Водный раствор реакционной смеси наносился на подложки Si и BN, подложки высушивались и далее подвергались термической обработке. Эксперименты проводились в горизонтальной трубчатой печи сопротивления в атмосфере аммиака в температурном интервале до 1400 °C. Время изотермической выдержки образцов при температуре синтеза составляло до 1 ч. В ходе исследований варьировались составы прекурсоров в интервале мольных соотношений B/Me от 0,5 до 5, где Me = Li или Mg.

Структурные исследования (СЭМ, АСМ) позволили определить морфологию покрытий и оценить оптимальные параметры обработки подложек с нанесенными боратами. В результате проведенных экспериментов отработана методика получения нанолистов BN и определены оптимальные параметры

синтеза (количество борной кислоты и нитрата Li и Mg в прекурсор и температура выдержки). Разработанная методика оказывается удобной в случае необходимости получения покрытий из 2D-BN-наноструктур на неровных поверхностях и во внутренних полостях. Для получения равномерного покрытия из наночастиц BN оптимальная толщина слоя прекурсора на подложке не должна превышать 0,5 мм. При этом нанесение слоя реакционной смеси тоньше 0,1 мм зачастую приводит к нарушению его сплошности и, соответственно, к образованию неравномерного, островкового покрытия из наночастиц BN. Наоборот, при использовании слоя реакционной смеси толще 0,5 мм аммиак не успевает диффундировать вглубь реакционного слоя, что приводит к росту количества примесных фаз в покрытии за счет непрореагировавшей реакционной смеси.

Проведены исследования по формированию наноструктур BN из боратов щелочных и щелочноземельных металлов при их взаимодействии с азотом, активированным СВЧ-плазмой. Примененная методика объединяет преимущества высокотемпературного синтеза BN-наноструктур, их боратов и плазмохимической активации химических реакций. Плазма использована для активации азота, повышения кинетики его взаимодействия с боратами щелочных и щелочноземельных металлов, а также для снижения температуры формирования наноструктур нитрида бора. В ходе экспериментов исследовалось взаимодействие азот-водородной плазмы атмосферного давления с боратами Li и Mg, нанесенными на подложки Si. Концентрация азота в аргоне составляла до 5 об.%. Мощность плазмохимической установки составляла от 1 до 2,5 кВт, скорость потоков газов регулировалась в интервале от 10 до 40 л/мин; температура образцов составляла до 1000 °С, длительность плазменной обработки составляла от 30 с до 3 минут.

В результате исследований были определены оптимальные режимы получения наиболее однородных 2D-BN-покрытий с наименьшим содержанием примесей из смеси борной кислоты и нитратов Li, Mg при их обработке в азот-водородной плазме (содержания Li и Mg в прекурсор, мощность плазменной установки, скорости потоков газов, температура образцов и длительность обработки). Исследования структуры и элементного состава покрытий с применением методов сканирующей электронной и зондовой микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа показали, что увеличение температуры и времени обработки в образцах способствует повышению содержания микрочастиц гексагонального нитрида бора, а уменьшение содержания нитратов Li или Mg в материале прекурсора в целом приводит к увеличению содержания в образцах непрореагировавшего оксида бора.

Закключение. В результате проведенных исследований получены графеноподобные 2D-наноструктуры гексагонального нитрида бора и покрытия на подложках и определены оптимальные параметры их формирования в условиях химического осаждения из газовой фазы бороксидных соединений и реакции боратов Li и Mg с азотом, в т. ч. активированным СВЧ-плазмой. Структурные исследования с использованием методов сканирующей электрон-

ной и зондовой микроскопии и определение элементного состава наноструктур и покрытий с помощью рентгеноспектрального микроанализа позволили оценить особенности применения различных методов синтеза и влияние состава прекурсора, температуры, газовой атмосферы и длительности обработки на формирование морфологии и структуры частиц и покрытий, их размеров и чистоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта РФФИ, № 18-58-00019 и БРФФИ, № T18P-050.

Литература

1. Способ получения покрытий из наночастиц нитрида бора : пат. 2613996. Заявка 2016107791. Приоритет изобретения от 03 марта 2016 г. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 22 марта 2017 г. / Д. В. Штанский, А. Т. Матвеев, А. М. Ковальский, К. Л. Фаерштейн, А. Э. Штейнман, И. В. Сухорукова.
2. Способ получения нанотрубок нитрида бора : пат. 2614012. Заявка 2016107792. Приоритет изобретения от 03 марта 2016 г. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 22 марта 2017 г. / Д. В. Штанский, А. Т. Матвеев, А. М. Ковальский, К. Л. Фаерштейн, А. Э. Штейнман, И. В. Сухорукова.
3. Способ получения сферических наночастиц нитрида бора методом химического осаждения из газовой фазы. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 92-164-2013 ОИС от 29 ноября 2013 г. / Д. В. Штанский, А. М. Ковальский, А. Т. Матвеев, К. Л. Фаерштейн.
4. Способ получения гетерогенных наночастиц BN/Si в СВЧ-плазменной установке и устройство для его реализации. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 40-457-2015 ОИС от 18 ноября 2015 г. / Д. В. Штанский, А. Т. Матвеев, А. М. Ковальский, А. Э. Штейнман, К. Л. Фаерштейн, И. В. Сухорукова.
5. Способ получения наногибридных катализаторов BN/Ag. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» №14-457-2017 ОИС от 15.11.2017. / Д. В. Штанский, А. Т. Матвеев, А. М. Ковальский, А. Э. Штейнман, А. С. Конопацкий.

УДК 539.2:678.07–416

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА, ФОРМИРУЕМЫЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ

М. В. Лабынев, А. М. Михалко, А. А. Рогачев

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

Изучены сенсорные оптические и электрофизические свойства покрытий на основе полианилина (ПАНИ). Объемные электрофизические свойства исследованы методом импедансной спектроскопии, а на микро- и наноуровне методом сопротивления растекания тока. Показана возможность синтеза данных слоев вакуумными плазмохимическими методами.

Ключевые слова: *наноконпозиционные покрытия полианилина, сенсорные свойства, активная газовая фаза.*

Введение. В настоящее время электро- и адсорбционно-активные нанокпозиционные материалы на основе полимеров являются пристальным объектом исследования благодаря широким возможностям создания на их основе новых перспективных устройств, имеющих различные области применения. Особенно интересны системы на основе проводящих полисопряженных полимеров (полианилина, полиацетилена, полипиррола и др.). Эффективным приемом повышения проводимости ПАНИ, помимо протонирования участков цепи различными кислотами, является применения проводящих металлических наночастиц в качестве наполнителей полимерной матрицы. Введение данных наполнителей возможно различными способами. Как непосредственно перед нанесением, так и в процессе синтеза слоя. Механизм повышения проводимости в данном случае связан как с использованием высоко проводящих свойств металлического наполнителя, так и с его определяющей ролью в качестве структурирующего агента при молекулярной организации наносимых слоев, особенно при концентрациях, значительно ниже перколяционных [1, 2].

Отметим, что повышение проводимости обеспечивает, например, упрощение электронной схемы детектирования сенсорного хеморезистивного отклика, повышая его стабильность, представляя возможность избавиться от дополнительных усилителей и позволяет подключать сенсор непосредственно к аналогово-цифровому преобразователю, который обеспечивает оцифровку сигнала при низком подаваемом напряжении до 5 В. В этом случае предварительный расчет показывает, что при толщинах, обеспечивающих высокие скорости сенсорного отклика порядка 100 нм, для наиболее распространенных и дешевых аналогово-цифровых преобразователей внутреннее сопротивление данных сенсоров не должно превышать величину до 100 кОм. В таком случае проводимость тонкопленочной системы должна быть не хуже 0.1 См/см, что достижимо перечисленными методами допирования полимеров. Повысить селективность отклика сенсоров возможно как путем применения мультисенсорных сборок, так и путем регистрации различных типов отклика, например, оптических, электрофизических свойств [3].

Целью данной работы является определение возможностей без растворного допирования покрытий полианилина, использование их в качестве селективных газовых сенсоров и исследования особенностей их электрофизических свойств методом импедансной спектроскопией, а на микро- и наноуровне методом сопротивления растекания тока.

Методика исследования. Формирование покрытий на основе ПАНИ осуществлялось методом низко энергетичного электронно-лучевого нанесения ($U_{\text{уек}} = 0,8 \dots 2,0$ кВ, $I_{\text{и}} = 7 \dots 10$ А, $I_{\text{к}} < 100$ мА) в вакууме ($P_{\text{ост}} = 10^{-3}$ Па). В качестве тигля использовали механическую смесь полианилина (ПАНИ, основание эмеральдина Mw = 5000, Aldrich) и хлорида соответствующего металла ($\text{HAuCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$, Aladdin) в массовом соотношении 1:2. Толщина композиционных покрытий не превышала 150 нм, и ее контролировали в процессе нанесения с помощью кварцевого измерителя толщины (QCM). Более подробно

методика нанесения изложена в работе [4]. УФ-ВИД спектроскопические исследования проводили с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian) на просвет.

Для исследования морфологии поверхности подложки использовали сканирующую зондовую микроскопию, реализованную на микроскопе Solver P47 PRO (NT-MDT, Russia). Сканирование проводили одновременно в контактном режиме и режиме сопротивления растеканию тока зондом серии CSG01 с проводящим золотым покрытием. Помимо топографии поверхности получали данные о локальной проводимости путем измерения величины тока между образцом и зондом при прикладываемом напряжении между ними в 5 В. Исследуемое покрытие наносилось на подложку, представляющую собой встречно-штыревой конденсатор с платиновыми электродами (высотой 220 нм, шириной 50 мкм, шагом 20 мкм) частотных зависимостей комплексного импеданса Z . Измерения осуществлялись с помощью измерителя иммитанса E7-20. Значения действительных Z' и мнимых Z'' , составляющих сопротивления, проводимости σ рассчитывали на основе известных выражений для импедансной спектроскопии [5].

Результаты и обсуждение. С целью анализа особенностей протекания сорбционных процессов для полученных покрытий ПАНИ+HAuCl₄ изучим изменения УФ-ВИД спектров пропускания данных слоев в присутствии насыщенных паров аммиака. Спектры пропускания данных слоев в присутствии насыщенных паров аммиака представлены на рис. 1. Установлено, что часть полос поглощения в процессе сорбции увеличивают свою интенсивность, а некоторые наоборот уменьшают, что может свидетельствовать о протекающих физико-химических изменениях в синтезированных слоях (рис. 1, б).

Для получения кинетических зависимостей исходные данные нормировались, а в случае анализа поляронных структур (рис. 1, а) представлялись в виде кинетических зависимостей соответствующих участков спектра. Полоса поглощения с максимумом вблизи 450 нм характерна для локализованных поляронных структур протонированного эмеральдина, а полоса при 310 нм обусловлена π - π^* переходами в бензольных кольцах протонированной эмеральдиновой (частично окисленной) формы.

Количественный анализ полученных кинетических зависимостей показывает, что оба процесса описываются экспоненциальной зависимостью. Однако процесс нейтрализации катион-радикалов имеет более высокий коэффициент корреляции, равный 0,984. Время реакции данного отклика не превышало более 250 с.

Объемные электрофизические свойства покрытий на основе ПАНИ исследовали методом импедансной спектроскопии. Данные частотной зависимости полной проводимости покрытия ПАНИ+HAuCl₄ (рис. 1, а) позволили установить, что эти слои на всех исследуемых частотах (от 25 до 10⁶) имеют проводимость более 0.1 См/см. Причем с ростом частоты прикладываемого напряжения проводимость вначале растёт и затем несколько падает при частотах около

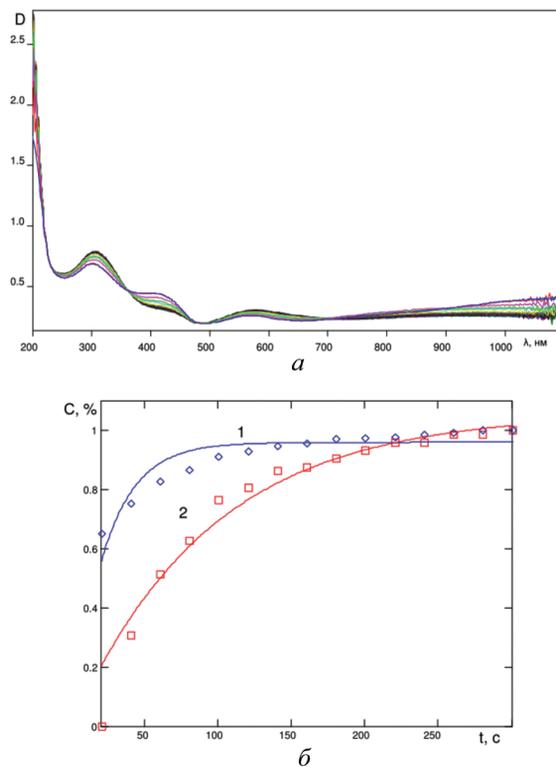


Рис. 1. УФ-ВИД спектры пропускания покрытия ПАНИ+HAuCl₄ в присутствии насыщенных паров аммиака (а); кинетические зависимости сорбции покрытиями ПАНИ+HAuCl₄ (толщиной 120 нм) паров аммиака по полосе 310 нм (1), 450 нм (2) (б)

10⁶ Гц. Данный факт свидетельствует о возможности использования данных тонкопленочных систем в качестве хеморезистивных сенсоров.

Особенности электрофизических свойств нанесенной структуры покрытия ПАНИ+HAuCl₄ наглядно рассмотрим на основании анализа проводимости $\sigma(f)$ и годографа сопротивления для покрытий толщиной 35 и 50 нм (рис. 2 а, б).

Высокочастотная часть годографа (рис. 2, б) покрытия имеет вид полуокружности, центр которой смещен вниз относительно горизонтальной оси. Согласно известным представлениям, таким окружностям соответствует эквивалентная схема замещения, состоящая из целого набора параллельно соединенных сопротивлений и емкости разного номинала, моделирующие набор релаксаторов (диполей) с различной постоянной времени релаксации τ_{\max} , для описания которых используют понятие СРЕ «элемент постоянной фазы» [5]. Полное сопротивление данного элемента можно описать виде $Z = R/(1 + (i\omega\tau)^s)$ где τ - эффективная постоянная времени, характеризующая максимум распределения, τ_{\max} и s - параметр, характеризующий смещение центра полуокружности относительно оси Z' , который отвечает за ширину распределения релаксирующих элементов.

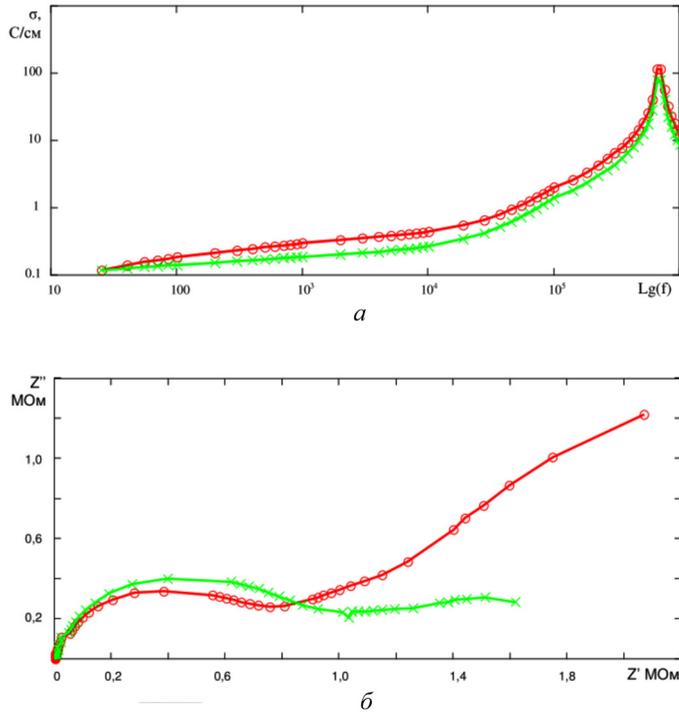


Рис. 2. Импедансная спектроскопия покрытий ПАНИ+НАuCl4 толщиной 35, 50 нм. Частотная зависимость проводимости (а), годограф (б)

Анализ локальных электрофизических свойств методом сопротивления растекания позволил установить, что формируемые слои имеют высокую неоднородность проводимости на микро- и наноуровне (рис. 3).

В частности установлена низкая проводимость крупных структурных образований (зерен) диаметром до 500 нм и высотой до 80 нм, составляющих покрытие. Более высокая проводимость, как правило, наблюдалась в более гладких структурных образованиях. Данный вывод подтверждает сравнительным анализом профилей поверхности и распределения значений тока (рис. 3, в), согласно которому самым большим максимумам на профиле поверхности соответствуют минимумы значений тока (рис. 3, в, сечения А, А'). Данные образования скорее всего формируются в результате капельного механизма формирования покрытия при электронно-лучевом диспергировании исходного полимера [4]. Можно отметить также наличие несколько более мелких зерен высотой до 30 нм (рис. 3, в, сечения В, В'), имеющих, наоборот, максимальную проводимость. Данные структурные образования, вероятно, соответствуют нанокластерам золота, покрытые слоем ПАНИ. Более гладкие участки покрытия соответствуют слоям ПАНИ, образованным в результате процессов адсорбции и полимеризации низкомолекулярных фрагментов – продуктов электронно-лучевого диспергирования исходного ПАНИ.

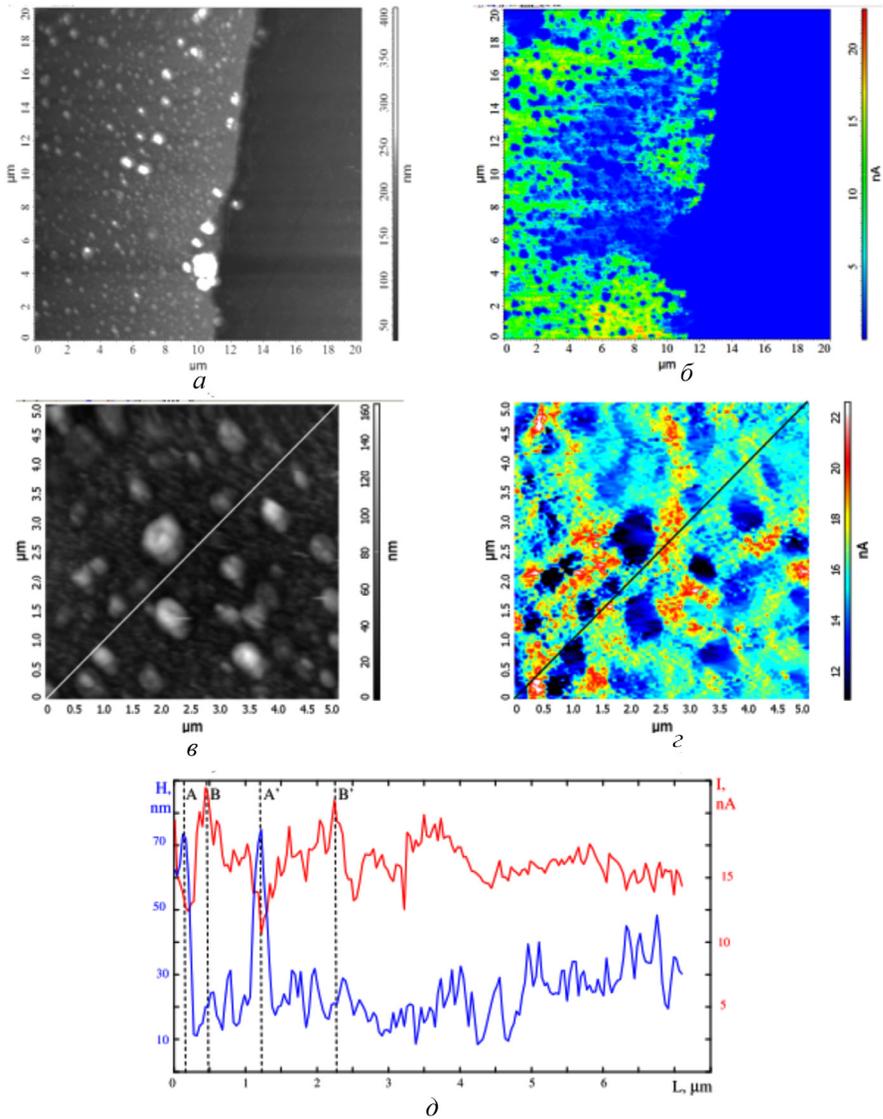


Рис. 3. Данные сопротивления растекания покрытий ПАНИ+НАuCl4

Заклучение. Установлен сенсорный отклик на аммиак, влияние состава диспергируемой мишени на оптические и электрофизические свойства нанокomпозиционных покрытий, формируемые методом электронно-лучевого диспергирования.

Сорбция аммиака приводит к изменению как химической структуры, так и физическими превращениями в макромолекуле, например, нейтрализации образованных катион-радикалов. Данные результаты свидетельствуют об одновременном протекании физической сорбции и хемосорбционных процессов.

Наиболее интенсивно данные процессы (более 80 %) протекают в первые 150 с.

Методы импедансной спектроскопии свидетельствуют о формировании многофазной структуры формируемых слоев. Высокая неоднородность проводимости на микро- и наноуровне установлена методом сопротивления растекания. Более высокая проводимость, как правило, наблюдалась в более гладких структурных образованиях покрытия.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т17ИНДГ-004).

Литература

1. Irimia-Vladu, M. Vacuum-Processed Polyaniline–C 60 Organic Field Effect Transistors / M. Irimia-Vladu and all // Adv. Mater. – 2008. – № 20. – P. 3887–3892.
2. Tong, Z. Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors / Z. Tong and all // J. Mater. Chem. A. – 2014. – № 2. – P. 4642–4651.
3. De Barros, A. Incorporation of gold nanoparticles into Langmuir-Blodgett films of polyaniline and montmorillonite for enhanced detection of metallic ions / A. De Barros and all // Sensors and Actuators B. – 2016. – № 236. – P. 408–417.
4. Wang, S. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition / S. Wang and all // Applied Surface Science – 2018. – № 428. – P. 1070–1078.
5. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / Ed. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald. – Wiley & Sons, Inc., 2005 – P. 606.

УДК 544.72.023.223

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ ГИДРОФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

К. С. Ливонович, Т. Г. Шутова

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Изучена морфология мультислойных покрытий, сформированных методом послойной сборки на основе привитых гидрофильных сополимеров и декстран сульфата. Показано, что с увеличением степени замещения аминогрупп шероховатость мультислойного покрытия на основе сополимеров полиаллиламина с боковыми цепями декстрана или полиэтиленгликоля снижается и при степени замещения аминогрупп более 0,05 становится сравнимой с шероховатостью подложки (0,4 нм). Морфология покрытий на основе сополимеров хитозана зависит от природы боковых цепей и определяется внутримолекулярными связями в сополимере.

Ключевые слова: *привитые сополимеры, хитозан, полиаллиламин, декстран, ПЭГ, мультислойные покрытия.*

Введение. Ультратонкие полимерные покрытия представляют несомненный интерес для биотехнологии и медицины. Модификация поверхности тонким слоем полимера повышает биосовместимость имплантатов, улучшает коллоидную устойчивость наночастиц в физиологических средах [1]. Одним из способов получения тонкопленочных слоев на поверхности различных материалов является метод послойной сборки. Он заключается в последовательной адсорбции положительно и отрицательно заряженных полимеров, полиэлектролитов на модифицируемой поверхности. Повторяя адсорбцию поликатиона и полианиона, можно изменять толщину покрытия, которая может варьироваться от 1 нм до нескольких десятков нанометров, поверхностный заряд и концентрацию функциональных групп.

Формирование мультислойных полиэлектролитных покрытий является одним из приемов контроля гидрофильности поверхности и адсорбции на ней белковых соединений [2, 3]. Замена поликатиона, в частности, хитозана или полиаллиламина, в мультислойном покрытии на их привитые сополимеры, содержащие боковые цепи гидрофильных олигомеров (декстрана и полиэтиленгликоля), позволяют уменьшить адсорбцию белковых соединений на планарной поверхности [4, 5] и увеличить коллоидную устойчивость наночастиц типа «ядро-мультислойная оболочка» в модельных физиологических средах за счет формирования плотного слоя гидрофильных привитых цепей на поверхности [6]. Однако, влияние боковых цепей сополимера на морфологические свойства мультислойных пленок практически не исследовано.

Целью работы является исследование морфологии мультислойных покрытий на основе привитых сополимеров хитозана или полиаллиламина, содержащих боковые цепи декстрана и полиэтиленгликоля и декстран сульфата, сформированных методом послойной сборки.

Материалы и методы. Привитые сополимеры, содержащие основную цепь хитозана (ХН, 450 кДа) или полиаллиламина гидрохлорида (ПАГ, 70 кДа) и боковые цепи полиэтиленгликоля (ПЭГ, 5 кДа) или декстрана (Дек, 6 кДа), синтезировали согласно [4, 7].

Мультислойные покрытия на основе привитых сополимеров формировали методом послойной сборки на поверхности подложки из монокристаллического кремния, полианионом выступал декстран сульфат (ДекС). Подложки предварительно гидрофилизировали в смеси водных растворов перекиси водорода (30 %), аммиака (25 %) и дистиллированной воды в объемном отношении 1:1:5 при нагревании.

На поверхности кремния формировали 3 бислоя полиэтиленimina (ПЭИ) и полистирилсульфоната натрия (ПСС) для равномерного распределения заряда, после чего наносили 3,5 или 4,5 бислоя сополимер/ДекС, адсорбируя полиэлектролиты из растворов с концентрацией 1 мг/мл. После адсорбции каждого слоя полиэлектролита подложки тщательно промывали в дистиллированной воде. Полученные пленки сушили на воздухе 24 часа.

Изучение морфологии поверхности пленок проводили на воздухе в режиме прерывистого контакта на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode III (Veeco, USA). Условия сканирования: скорость 1 Гц, область сканирования 4,5×4,5 мкм, кантилевер из кремния, допированного фосфором с резонансной частотой 294–360 кГц и коэффициентом жесткости 20–80 Н/м. Параметр среднеквадратичной шероховатости поверхности S_q рассчитывался по формуле

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A Z^2(x, y) dx dy}$$

где A – площадь поверхности, Z – функция профиля поверхности; x, y – координаты точки.

Обработка изображений и расчет статистических данных проводились с помощью программного обеспечения «Gwyddion».

Результаты и обсуждение. Согласно данным СЗМ, покрытия на основе немодифицированных полиэлектролитов (ХН и ПАГ) имеют малодефектную поверхность с S_q , не превышающей 1,5 нм (рис. 1). Рассчитанная среднеквадратичная шероховатость мультислойного покрытия на основе хитозана (ХН/ДекС)_{4,5} составила 0,8-1,0 нм, на основе ПАГ – 1,2 нм. Значение S_q для покрытия (ПАГ/ДекС)_{3,5} сопоставимо со значением шероховатости подслоя (ПЭИ/ПСС)₃ (1,4 нм), что, вероятно, связано с меньшей толщиной мультислойного покрытия (ПАГ/ДекС)_{3,5} (3 нм) по сравнению с (ХН/ДекС)_{4,5} (15 нм).

Введение боковых цепей ПЭГ или Дек в полиэлектролит оказывает влияние на морфологию поверхности формируемого покрытия. За исключением ХН-ПЭГ, мультислойные покрытия на основе сополимеров имеют меньшую шероховатость по сравнению с немодифицированными поликатионами (рис. 2). С ростом степени замещения (χ) аминогрупп поликатионов цепями Дек и ПЭГ шероховатость покрытий уменьшается и становится практически постоянной

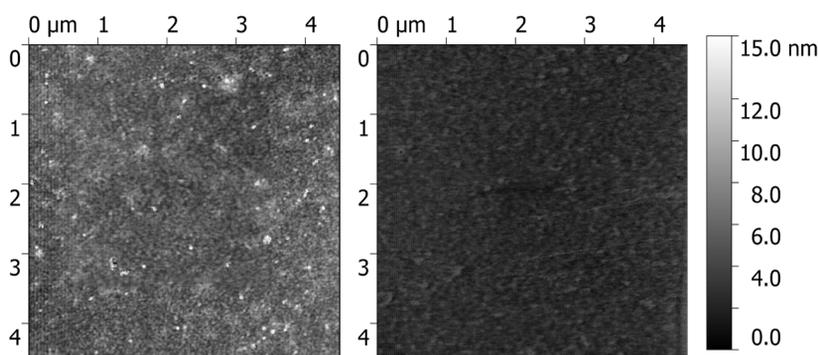
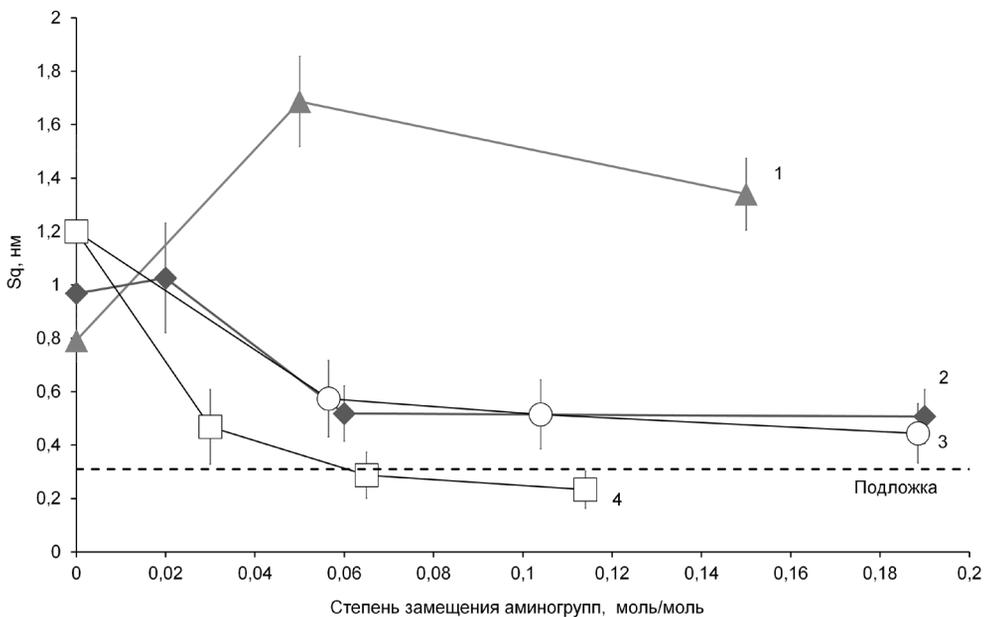


Рис. 1. Изображение поверхности мультислойного покрытия:
 a – (ХН/ДекС)_{4,5}; b – (ПАГ/ДекС)_{3,5}

величиной, сопоставимой с S_q подложки (0,4 нм). Причиной уменьшения показателя шероховатости может быть формирование гидрофильного слоя на поверхности, состоящего из гибкоцепных макромолекул. Морфология покрытия в таком случае должна определяться свойствами данных макромолекул. Косвенно это подтверждается тем, что шероховатость поверхности покрытий на основе сополимеров ПАГ с боковыми цепями ПЭГ несколько выше, чем аналогичных покрытий на основе сополимеров с декстраном, вероятно, из-за большего радиуса инерции (R_g) статистического клубка макромолекулы ПЭГ (2,82 нм) [8] по сравнению с декстраном (2,68 нм) [9].

Для всех сополимеров ПАГ значение S_q пленок снижается с ростом степени замещения (χ), а для сополимеров ХН при небольших χ наблюдается возрастание шероховатости слоев по сравнению с немодифицированным ХН, но при дальнейшем увеличении степени замещения S_q пленок также уменьшается (рис. 2, кривые 1 и 2). На поверхности мультислойных пленок на основе сополимеров хитозана с боковыми цепями ПЭГ увеличивается число зерен высотой 3–5 нм. А на поверхности пленок (ХН-ПЭГ/ДекС)_{4,5} с $\chi = 0,15$ наблюдаются разупорядоченные цепочки зерен высотой 5–9 нм и шириной около 80 нм. В результате увеличиваются рассчитанные для поверхностей значения S_q .

Отличие структуры пленок на основе сополимеров ПАГ и хитозана можно объяснить более сильными внутримолекулярными связями в последнем,



1 – (ХН-ПЭГ/ДекС)_{4,5}; 2 – (ХН-Дек/ДекС)_{4,5}; 3 – (ПАГ-ПЭГ/ДекС)_{3,5}; 4 – (ПАГ-Дек/ДекС)_{3,5}

Рис. 2. Зависимость шероховатости поверхности S_q мультислойного покрытия на основе привитых сополимеров и ДекС от степени замещения аминогрупп

вследствие чего адсорбция сополимеров ХН происходит не в виде развернутой гребнеобразной цепи, а в форме статистического клубка. При этом увеличение степени замещения приводит к разворачиванию статистического клубка [10], что отражается на шероховатости слоев. Дек и ПЭГ, в разной степени, по-видимому, влияют на конформацию адсорбированных макромолекул, что приводит к различиям морфологии поверхности мультислоев.

Заключение. Методом сканирующей зондовой микроскопии показано, что для мультислойных пленок на основе сополимеров хитозана и полиаллиламина с боковыми цепями полиэтиленгликоля и декстрана и декстран сульфата характерна низкая шероховатость поверхности (не более 1,8 нм). С увеличением степени замещения аминогрупп ПЭГ и Дек шероховатость поверхности уменьшается.

Литература

1. Innovation in Layer-by-Layer Assembly / J. J. Richardson [et al.] // *Chem.Rev.* – 2016. – Т. 116, № 23. – P. 14828–14867.
2. Layer-by-layer deposition of hyaluronic acid and poly-L-lysine for patterned cell co-cultures / A. Khademhosseini [et al.] // *Biomaterials.* – 2004. – Vol. 25, № 17. – P. 3583–3592.
3. Ai, H. Biomedical applications of electrostatic layer-by-layer nano-assembly of polymers, enzymes, and nanoparticles / H. Ai, S. A. Jones, Y. M. Lvov // *Cell. Biochem. Biophys.* – 2003. – Vol. 39, № 1. – P. 23–43.
4. Шутова, Т. Г. Мультислойные пленки модифицированных полиэтиленгликолем полисахаридов / Т. Г. Шутова, А. А. Мاستич, К. С. Ливонович // *Труды БГУ.* – Т. 9, № 1. – С. 101–109.
5. Livanovich, K. S. Properties of layer-by-layer coatings based on poly(allylamine)-graft-poly(ethylene glycol) copolymers and dextran sulfate / K. S. Livanovich, T. G. Shutava // 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education: Book of Abstracts – April 11–13, Minsk, 2018. – P. 92–93.
6. Shutava, T. G. Synergetic effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and bovine serum albumin on colloidal stability of polyelectrolyte nanocapsules / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 539. – P. 69–79.
7. Synthesis and properties of chitosan-N-dextran graft copolymers / U. Janciauskaite [et al.] // *React. Func. Polym.* – 2008. – Т. 68, № 3. – С. 787–796.
8. Aqueous solution properties of oligo- and poly (ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity / S. Kawaguchi [et al.] // *Polymer.* – 1997. – Vol. 38, № 7. – P. 2885–2891.
9. Histone acetylation increases chromatin accessibility / S. M. Görisch [et al.] // *J. Cell. Sci.* – 2005. – Vol. 118, № 24. – P. 5825–5834.
10. Ouchi, T. Aggregation phenomenon of PEG-grafted chitosan in aqueous solution / T. Ouchi, H. Nishizawa, Y. Ohya // *Polymer.* – 1998. – Vol. 39, № 21. – P. 5171–5175.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В КОРРЕЛЯЦИОННОМ АНАЛИЗЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Т. С. Сазанова¹, К. В. Отвагина¹, Т. А. Шестоперова², И. В. Воротынцева¹

¹Нижегородский государственный технический университет
им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена структура поверхности пленок на основе полимеров в стеклообразном состоянии, а именно полисульфона (ПСФ), триацетата целлюлозы (ТАЦ) и поливинилового спирта (ПВС), сформированных на стеклянных подложках с различной шероховатостью. Энергетические характеристики поверхности этих пленок оценивали методом измерения краевого угла смачивания. Механические свойства (прочность на разрыв, σ) пленок изучали на универсальной испытательной машине. На основе полученных данных о структуре поверхности, смачиваемости и прочности полимерных образцов проведен их сравнительный анализ и установлены корреляционные связи типа «структура/свойства».

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, полимерные материалы, структура поверхности, механические свойства, смачиваемость.

Введение. Разработка функциональных полимерных материалов с заданными свойствами и структурой связана с различными физическими, химическими и материаловедческими проблемами.

Сегодня существует целый ряд методов для изучения полимерных материалов [1–3]. Каждый из методов со своими преимуществами и недостатками имеет определенную область применения. Принимая во внимание известный факт того, что физико-химические и механические свойства полимеров определяются не только их природой, но и структурой их поверхности, важной задачей является установление корреляций типа «структура/свойства».

К примеру, в случае газоразделительных мембранных процессов поверхность непористых полимерных мембран имеет значительный вклад в проявлении не только механических, но и газотранспортных свойств. Это связано с тем, что газоразделительный процесс начинается с контакта разделяемой смеси с поверхностью мембраны, после чего происходит растворение сорбированных молекул и их диффузия [4]. При этом чем больше будет шероховатость поверхности мембраны, тем больше будет ее реальная рабочая площадь. С ростом этой площади скорость разделения также будет возрастать, что приведет к улучшению проницаемости.

Структурные особенности поверхности полимерных материалов могут быть оценены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Этот метод

подходит для таких исследований не только из-за высокого латерального и вертикального разрешения, но и из-за возможности получения количественной трехмерной информации о топографии без разрушения слабосвязанной структуры полимера. Однако результаты АСМ-визуализации не являются достаточными данными для оценки влияния морфологических особенностей поверхности полимерных материалов на их свойства [5]. Так, для установления корреляции структуры поверхности полимеров с их смачиваемостью и механическими свойствами можно использовать подход на основе комбинации АСМ с измерениями краевого угла смачивания и механическими испытаниями.

В настоящей работе этот подход применен для изучения ряда материалов на основе полимеров в стеклообразном состоянии, а именно полисульфона (ПСФ), триацетата целлюлозы (ТАЦ) и поливинилового спирта (ПВС).

Экспериментальная часть. Пленки на основе ПСФ, ТАЦ и ПВС получали из соответствующих полимерных растворов с использованием автоматического поливочного ножа MemcastPlus (Porometr, Бельгия) на инертных подложках с последующим испарением растворителей в равновесных условиях. Полимерные растворы готовили в следующих пропорциях: 7,5 % ПСФ в тетрагидрофуране (ТГФ), 1,5 % ТАЦ в ледяной уксусной кислоте, 3 % ПВС в воде. После формирования полимерных пленок их отделяли от подложек и дополнительно сушили под вакуумом в течение 24 часов. Пленки на основе каждого из полимеров получали на трех подложках с различной шероховатостью.

В качестве материала инертных подложек было выбрано боросиликатное стекло, поскольку оно обладает повышенной химической, термической и механической стойкостью. С целью получения определенной степени шероховатости поверхности подложек исходное стекло обрабатывали методом химического травления. Подложку I получали посредством травления стеклянной заготовки ($15 \times 15 \text{ см}^2$) в 5 %-ном водном растворе плавиковой кислоты (HF) в течение 10 минут, подложку II – в водном растворе 15 % HF и 50 % фторида аммония (NH_4F) в течение 5 минут, подложку III – в пасте на основе HF, NH_4F и сульфата бария (BaSO_4) (соотношение компонентов 1 : 1 : 0,375) в течение 5 минут. После травления подложки промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне в течение 10 минут.

Поверхность стеклянных подложек изучали на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) (рис. 1). Ввиду ограниченных размеров образцов, которые могут быть изучены на этом приборе, наряду с подготовкой подложек также были получены их образцы с меньшими размерами ($1 \times 2 \text{ см}^2$). АСМ-сканирование осуществляли в контактном режиме нитридкремниевыми кантилеверами OMCL-TR800PSA (Olympus, Япония) с коэффициентом жесткости 0.57 Н/м и типичным радиусом кривизны острия не более 15 нм (гарантировано – не более 20 нм), высота зонда – 29 мкм. Эксперименты проводили в условиях окружающей среды. В процессе сканирования применяли опцию автоматического исправления линейных помех. Для проверки

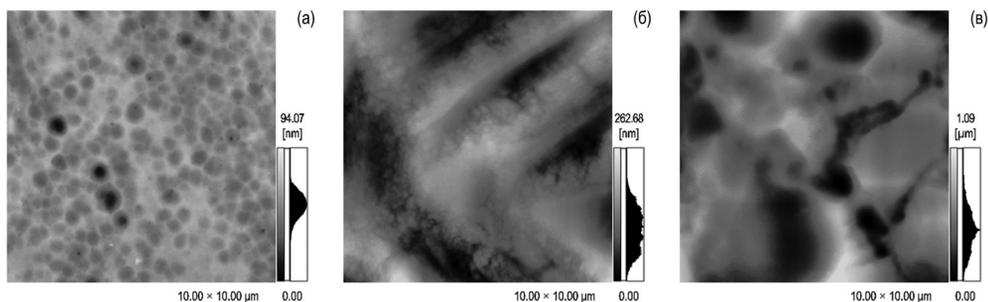


Рис. 1. АСМ-визуализация поверхности подложки: а – I; б – II; в – III

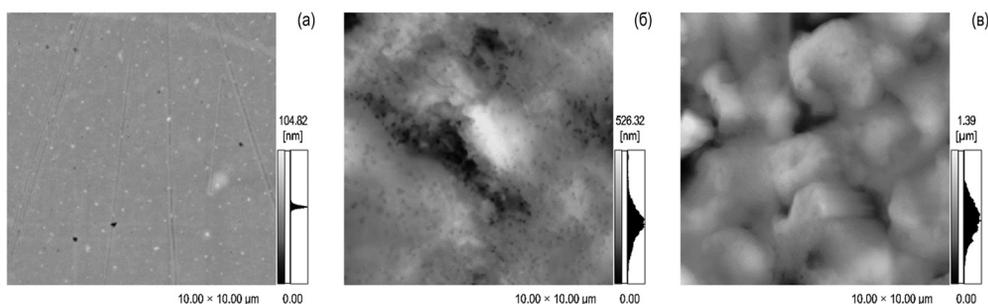


Рис. 2. АСМ-визуализация поверхности полимерной пленки на основе ПСФ, сформированной на подложке: а – I; б – II; в – III

воспроизводимости АСМ-сканирование проводили на разных участках каждого из образцов подложек. По результатам сканирования с помощью инструментов программного обеспечения *SPM Manager ver. 4.02* (Shimadzu, Япония) были определены средняя арифметическая шероховатость (R_a) и высота неровностей профиля (R_z) на базовой длине 10 мкм.

Аналогичным образом изучали поверхность полимерных пленок (рис. 2, 3, 4). Но поскольку полимеры имеют слабосвязанную структуру поверхности, АСМ-сканирование осуществляли в полуконтактном режиме специальными вибрационными кантилеверами PointProbe FMR-20 (Nano World Innovative Technologies, США) с коэффициентом жесткости 1.3 Н/м и типичным радиусом кривизны острия не более 8 нм (гарантированно – не более 12 нм), высота зонда – 15 мкм.

Энергетические характеристики поверхности полимерных пленок оценивали методом измерения краевого угла смачивания. В качестве тестовой применяли неполярную жидкость (дийодометан). Для расчета краевых углов изображения капля дийодометана на поверхности образцов анализировали с помощью программы ImageJ.

Механические свойства полимерных пленок (прочность на разрыв, σ) изучали на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Zwick Roell, Германия) при скорости растяжения 50 мм/мин.

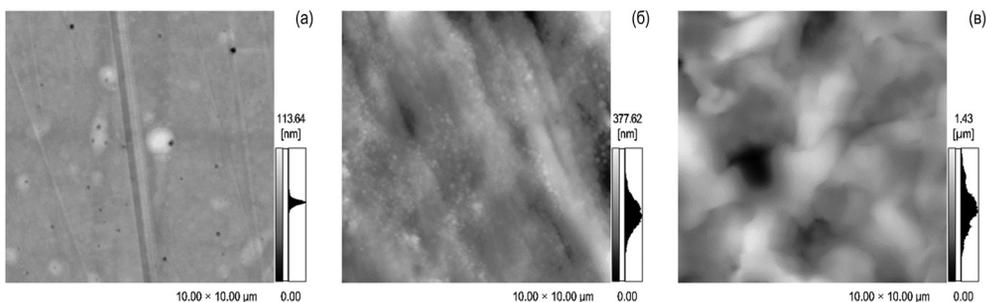


Рис. 3. АСМ-визуализация поверхности полимерной пленки на основе ТАЦ, сформированной на подложке: а – I; б – II; в – III

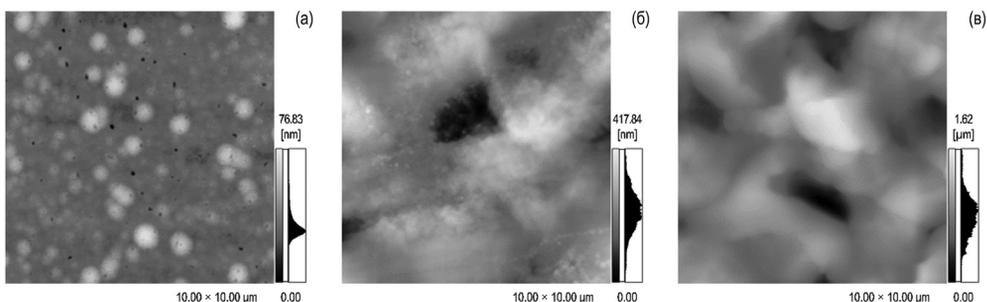


Рис. 4. АСМ-визуализация поверхности полимерной пленки на основе ПВС, сформированной на подложке: а – I; б – II; в – III

Результаты и обсуждение. Согласно АСМ-результатам шероховатость поверхности полимерных пленок возрастает с ростом шероховатости поверхности стеклянных подложек (табл. 1), что вполне логично. Однако примечательно то, что шероховатость всех трех полимеров в случае подложки I отлична друг от друга, а в случае подложек II и III – близка по значениям. Это связано с тем, что жесткость цепи изученных полимеров уменьшается в ряду: ПСФ, ТАЦ, ПВС, – что обусловлено особенностями их химического состава основной цепи, полярности, размеров и расположения заместителей. Следовательно, чем выше подвижность макромолекулярной цепи, тем больше поверхность полимера отражает структуру стеклянной подложки и ее шероховатость. При больших значениях шероховатости стекла этот эффект нивелируется, поскольку размеры неподвижных полимерных сегментов становятся несоизмеримы (много меньше) с перепадами высот поверхности подложки.

Таблица 1. Параметры шероховатости

№	$R_q, \pm 0.01 \text{ нм}$				$R_q, \pm 0.02 \text{ нм}$			
	Подложка	ПСФ	ТАЦ	ПВС	Подложка	ПСФ	ТАЦ	ПВС
I	6.93	1.46	2.88	5.62	39.51	47.03	54.16	37.23
II	34.94	54.17	54.95	50.27	126.85	260.53	272.55	205.75
III	137.59	175.20	170.30	173.33	543.51	688.68	710.37	752.47

На основе сравнительного анализа результатов АСМ-сканирования и измерений краевых углов установлено, что с ростом шероховатости поверхности всех трех полимерных образцов степень их смачиваемости диодометаном также возрастает (табл. 2). Это можно объяснить тем, что поверхности со значительной степенью развитости поверхности склоны к проявлению супергидрофобных свойств и не смачиваются большинством полярных жидкостей [6].

Таблица 2. Краевые углы смачивания полимерных пленок диодометаном

Подложка	ПСФ	ТАЦ	ПВС
I	32	34	32
II	61	54	56
III	77	63	65

Сравнительный анализ результатов АСМ-сканирования и механических испытаний (табл. 3) показал, что с ростом шероховатости поверхности ПСФ его прочность на разрыв уменьшилась. Предполагается, что эта тенденция связана с ростом степени дефектности упаковки стержнеобразно ориентированных макромолекул жесткоцепного ПСФ. Противоположная тенденция наблюдается в случае ПВС. Его прочность на разрыв возросла, что объясняется вероятным образованием дополнительных межмолекулярных водородных связей в увеличенном за счет рельефа приповерхностном слое этого гибкоцепного полимера. В отличие от ПСФ и ПВС, прочность на разрыв ТАЦ фактически не изменилась, что связано с его жесткоцепностью в сочетании со способностью к образованию водородных связей, т. е. происходит взаимная компенсация двух факторов.

Таблица 3. Прочность на разрыв, МПа

Подложка	ПСФ	ТАЦ	ПВС
I	56	61	55
II	45	76	59
III	44	85	57

Заключение. Таким образом, показано, что смачиваемость и механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии не только зависят от их химической природы, но и сильно коррелируют со структурой их поверхности, которая может быть задана в процессе получения полимерного материала.

Используя это и устанавливая подобные корреляции типа «структура/свойства», мы приближаемся к разработке методики получения функциональных полимерных материалов с заданными свойствами. Это, безусловно, является решением важной материаловедческой задачи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 18-19-00453 (подготовка подложек, подготовка полимерных образцов, АСМ-исследования, механические испытания) и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-08-01356 А (эксперименты по изучению смачиваемости).

Литература

1. Osswald, T. A. Material science of polymers for engineers / T. A. Osswald, G. Menges : 3rd edition. – Munich : Hanser Publishers, 2012. – 595 p.
2. Sazanova, T. S. An atomic force microscopy study of hybrid polymeric membranes: Surface topographical analysis and estimation of pore size distribution / T. S. Sazanova [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56, № 5. – P. 427–435.
3. Otvagina, K. V. Preparation and characterization of facilitated transport membranes composed of chitosan-styrene and chitosan-acrylonitrile copolymers modified by methylimidazolium based ionic liquids for CO₂ separation from CH₄ and N₂ / K. V. Otvagina [et al.] // Membranes. – 2016. – Vol. 6, № 2. – № 31.
4. Ismail, A. F. Gas separation membranes / A. F. Ismail, K. Ch. Khulbe, T. Matsuura : ed. by A. F. Ismail. – Springer International Publishing Switzerland, 2015. – P. 11–35.
5. Sazanova, T. S. The contributions of supramolecular organization to mechanical properties of chitosan and chitosan copolymers with synthetic polymers according to atomic force microscopy / T. S. Sazanova, K. V. Otvagina, I. V. Vorotyntsev // Polymer Testing. – 2018. – Vol. 68. – P. 350–358.
6. Wolfs, M. Superhydrophobic polymers / M. Wolfs, T. Darmanin, F. Guittard // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. – John Wiley & Sons, Inc., 2013. – P. 1–36.

УДК 539.232

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДНОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА МЕТОДАМИ АСМ И СТМ/СТС

Н. В. Дохликова, С. Ю. Сарвадий, В. А. Харитонов, А. А. Кирсанкин

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

Покрытие на основе титана было нанесено на поверхность пластины высокоупорядоченного пиролитического графита методом терморезистивного напыления в вакууме и затем подвергнуто воздействию атмосферного кислорода. Синтезированное таким образом покрытие было исследовано методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Определены особенности морфологии и локальной электронной структуры титанового покрытия и оксидного слоя, образующегося на его поверхности под действием атмосферного кислорода.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, оксид титана, терморезистивное напыление, межзеренная граница.

Введение. Свойства каталитической системы, состоящей из наночастицы и покрытой слоем оксида проводящей подложки, на которой она расположена, можно контролировать за счет изменения толщины оксидного слоя [1, 2]. Толщина оксидного слоя определяет эффективность переноса заряда между подложкой и наночастицами и, соответственно, влияет на механизмы протекающих

химических реакций. Сравнительно небольшая работа выхода электрона для титана (~ 3.95 эВ) [3] может обеспечить условия для эффективного переноса заряда между титановой подложкой и расположенными на ней наночастицами даже при достаточно большой толщине оксида, что делает титан перспективным материалом с позиции создания модельных каталитических систем. При таком подходе особо важным становится знание морфологии и электронной структуры поверхности титана, а также особенностей роста титановых покрытий при различных методах их нанесения. Данная работа посвящена определению методами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии особенностей морфологии и локальной электронной структуры оксидного слоя, образующегося на поверхности титанового покрытия в результате взаимодействия с атмосферным кислородом.

Результаты и обсуждения. Титановые покрытия синтезировались методом терморезистивного напыления в вакууме: навеску титана помещали в танталовый испаритель, после чего камеру установки откачивали до давления остаточных газов $P = 10^{-6}$ торр, а испаритель разогревали до температуры плавления навески, пропуская через него переменный ток. Пластинку ($7 \text{ мм} \times 7 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$) высокоупорядоченного пиролитического графита помещали в поток испаряющегося вещества, отодвигая на некоторое время заслонку, закрывающую образец. Образец экспонировался в потоке в течение 5 с. По окончании напыления образцы извлекали из установки и подвергали выдержке на воздухе в течение нескольких суток.

Морфология синтезированного покрытия исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Было обнаружено, что покрытие состоит из нескольких слоев вещества, различных по своей структуре. Более глубокий слой покрытия представляет собой сплошную пленку из плотно соприкасающихся

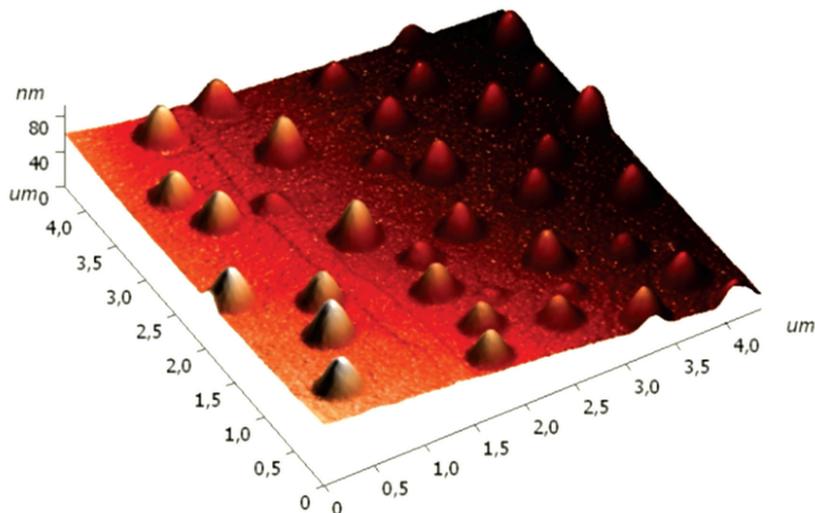


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образца титанового покрытия

друг с другом зерен с характерными размерами 30–50 нм. Поверх данного слоя расположены крупные капли титана, диаметром 300–400 нм и высотой 4–40 нм, равномерно распределенные по поверхности подложки (рис. 1). Заполнение поверхности каплями составило 24 %.

Для сравнения методом АСМ была изучена структура покрытия образца, синтезированного в аналогичных условиях, но с большей экспозицией – образец выдерживали в потоке испаряющегося вещества до момента появления оптически видимого слоя металла и характерного изменения цвета поверхности графитовой пластинки. Так же, как и в первом случае, синтезированное покрытие имело двуслойную структуру. Первый слой представлял собой пленку из плотно соприкасающихся друг с другом зерен титана с характерными размерами 30–50 нм, а поверх него располагался второй слой, образованный крупными частицами титана размером по 50–100 нм и их скоплениями. При этом на поверхности образца обнаруживаются места, где из-под рыхлого верхнего слоя проступает более плотный глубинный слой.

Как мы видим, в обоих случаях образуется двуслойная структура. Увеличение времени экспозиции образца в потоке испаряющегося вещества не приводит к увеличению размеров частиц верхнего слоя и не влияет на размер зерна нижнего слоя. Вероятно, причиной образования такой многослойной структуры и отсутствия зависимости размеров крупных частиц верхнего слоя от времени экспозиции является то, что испарение титановой навески происходит неравномерно, в результате чего на структуре покрытия начинает сказываться не только продолжительность экспозиции, но и момент времени, когда происходит закрытие заслонки.

Более детально структура титанового покрытия была изучена с применением методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС). Были определены морфология и локальная электронная структура глубинного слоя на участках поверхности, свободных от крупных частиц и их скоплений. Исследование морфологии методом СТМ подтвердило выводы о зернистой структуре титанового слоя, сделанные на основе результатов атомно-силовой микроскопии: нижний слой покрытия представляет собой пленку из плотно соприкасающихся друг с другом зерен титана с характерным латеральным размером порядка 30 нм и высотой 3–6 нм (рис. 2).

Локальная электронная структура образца была исследована методом сканирующей туннельной спектроскопии.

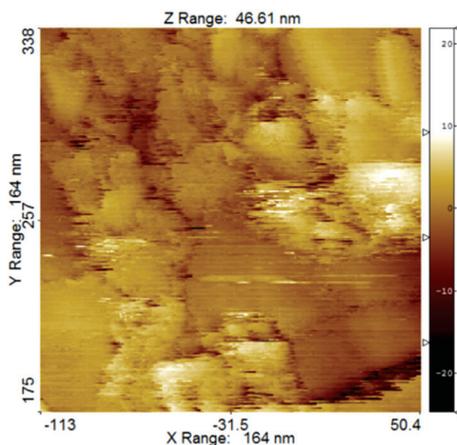


Рис. 2. СТМ-изображение наноструктурированной пленки, состоящей из плотно соприкасающихся друг с другом зерен титана

В пределах свободной поверхности каждого зерна вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного наноконтакта имеют форму близкую к S-образной, характерную для туннельного контакта чистых металлов. В некоторых случаях ВАХ содержат участок нулевой проводимости, протяженностью 0.5–0.8 В, с точностью до размерного множителя соответствующий ширине запрещенной зоны материала под зондом СТМ [4]. Согласно справочным данным, ширина запрещенной зоны для массивных образцов различных оксидов титана приведена в таблице.

**Ширина запрещенной зоны для массивных образцов
различных оксидов титана**

Ti_xO_y	O : Ti	E_g , эВ
TiO	1 : 1	0 [3]
Ti ₂ O ₃	1.5 : 1	0.1 [4]
TiO ₂	2 : 1	3.0–3.2 [5]

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что участки поверхности зерен титана, ВАХ которых имеют участок нулевой проводимости, покрыты слоем нестехиометрического оксида TiO_x ($x < 2$). Отсутствие участка нулевой проводимости на многих кривых ВАХ можно трактовать двояко: либо (1) слой оксида по большей части является туннельно прозрачным и, следовательно, не превышает 1–2 атомных слоя, либо (2) точность измерения ВАХ не позволяет идентифицировать запрещенную зону столь малой ширины – 0.1 эВ. В последнем случае, очевидно, не представляется возможным различить оксиды TiO и Ti₂O₃ на поверхности образца. При этом можно утверждать, что на поверхности зерен титана не происходит формирования оксидного слоя TiO₂, поскольку истинная ширина его запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ) слишком велика, чтобы за счет уменьшения толщины оксидного слоя можно было эффективно ее уменьшить даже до наблюдаемой в некоторых случаях 0.5–0.8 эВ. Иными словами, можно сделать вывод о том, что поверхность зерен титана покрыта смесью оксидов TiO, Ti₂O₃ и TiO_x ($1.5 < x << 2$).

Было обнаружено, что ВАХ, измеренные вблизи межзеренных границ, заметно отличаются от ВАХ, относящихся к свободной поверхности титановых зерен. Во многих точках вдоль межзеренных границ встречаются ВАХ достаточно сложной структуры с характерными ступенями и пиками, которые говорят о существовании локализованных электронных состояний на границах зерен титановой пленки под иглой СТМ. Это приводит к увеличению туннельного тока в точках, относящихся к межзеренным границам. Усредненные ВАХ для межзеренных границ и для областей свободной поверхности зерен приведены на рис. 3. Как мы видим, туннельный ток, усредненный по точкам межзеренных границ, в 5–6 раз превышает ток, усредненный по точкам сво-

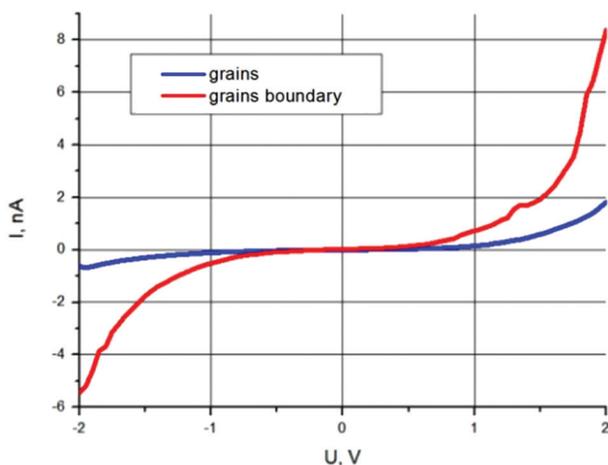


Рис. 3. Усредненные ВАХ для межзеренных границ (красная кривая) и для областей свободной поверхности зерен (синяя кривая)

бодной поверхности зерен титана. Таким образом, можно сделать вывод о том, что сильно дефектная структура оксидного слоя на границе титановых зерен приводит к образованию локализованных электронных состояний и к повышению проводимости туннельного наноконтакта.

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что титановое покрытие, наносимое на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита методом терморезистивного напыления, имеет двухслойную структуру. Верхний слой может быть образован крупными частицами и их скоплениями, а нижний слой представляет собой пленку из плотно соприкасающихся друг с другом зерен титана с характерными латеральными размерами ~ 30 нм и высотой 3–6 нм. При этом размеры зерна не зависят от длительности выдержки образца в потоке испаряющегося вещества. Поверхность зерен титана покрыта смесью оксидов TiO , Ti_2O_3 и нестехиометрическим оксидом TiO_x ($1.5 < x \ll 2$) с шириной запрещенной зоны 0.5–0.8 эВ. Сильно дефектная структура титанового покрытия на границе зерен приводит к повышению проводимости туннельного наноконтакта за счет существования локализованных электронных состояний вблизи межзеренных границ. Туннельный ток, усредненный по точкам межзеренных границ, в 5–6 раз превышает ток, усредненный по точкам свободной поверхности зерен титана.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-33-00020.

Литература

1. Freund, H.-J. Model systems in heterogeneous catalysis: Selectivity studies at the atomic level / H.-J. Freund // Top. Catal. – 2008. – № 48. – P. 137.
2. Freund, H.-J. The surface science of catalysis and more, using ultrathin oxide films as templates: A perspective / H.-J. Freund // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – № 138. – P. 8985.

3. Ern, V. Electronic band structure of TiC, TiN, and TiO / V. Ern, A. C. Switendick // Phys. Rev. – 1965. – № 137. – P. 1927.
4. The Surface Science of Metal Oxides / Victor E. Henrich, P.A. Cox. – Cambridge University Press, 1996. – pp. 464.
5. Choudhary, B. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles / B. Choudhary, M. Dey, A. Choudhary // Int. Nano Lett. –2013. – № 3.– P. 25.
6. В. Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.

УДК 544.022:546.03:546.04

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СЕЛЕНИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК CZTSe

А. В. Станчик¹, С. М. Барайшук², В. Ф. Гременок¹,
С. А. Башкиров¹, А. И. Туровец²

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь

Металлические подложки позволяют использовать экономичную крупномасштабную рулонную технологию производства тонких пленок, а также предлагают легкие и гибкие изделия по сравнению с традиционными стеклянными подложками. Солнечные элементы на основе пленок $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) хорошо подходят для массового рулонного производства, поскольку они образованы нетоксичными и широко распространенными элементами. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния времени и температуры селенизации на морфологию тонких пленок CZTSe на подложках из стекла/Мо и Та-фольги с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Тонкие пленки CZTSe были получены путем электроосаждения металлических прекурсоров с последующей селенизацией. Обнаружено, что время и температура селенизации оказывают влияние на морфологию и шероховатость поверхности пленок CZTSe. Установлена возможность получения пленок CZTSe на подложке из Та-фольги со структурными свойствами, аналогичными свойствам пленок CZTSe на подложке стекло/Мо, путем варьирования времени и температуры селенизации.

Ключевые слова: CZTSe, тонкие пленки, электроосаждение, селенизация, морфология, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Гибкие тонкопленочные солнечные элементы являются перспективными ввиду их малого веса, высокой удельной мощности и гибкости [1]. Данные преимущества позволяют расширить возможности применения гибких солнечных элементов как на наземных (интеграция на неровные поверхности, автомобильное применение, текстильные изделия, портативная элек-

троники и др.), так и на космических объектах. Кроме того, гибкие солнечные элементы позволяют использовать рулонную технологию, что значительно снижает издержки производства и может увеличить производительность солнечных элементов.

Полупроводниковый материал $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) является одним из перспективных материалов для использования в качестве недорогого, химически стабильного и нетоксичного поглощающего свет слоя в тонкопленочных солнечных элементах [2]. CZTSe характеризуется шириной запрещенной зоны 1,0 эВ, высоким коэффициентом поглощения излучения в видимом диапазоне ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$) и р-типом проводимости. Эффективность фотоэлектрического преобразования для солнечных элементов на основе данного материала составляет 11,6 % [3] и 6,1 % [4] на стеклянных и гибких металлических подложках соответственно. Необходимо отметить, что эффективность в 6,1 % была достигнута солнечными элементами на основе пленок CZTSe, полученных с помощью двухстадийной методики, включающей осаждение прекурсоров и последующую термическую обработку [4]. Двухстадийные методы получения пленок привлекают большой интерес, поскольку данные методы обещают более низкие издержки производства и могут обеспечить более высокую производительность.

Однако, эффективность солнечных элементов на гибких металлических подложках на несколько процентов ниже, чем на стеклянных, что связано с диффузией примесей из металлических подложек [5–8] и с их шероховатостью [9]. Поэтому исследование шероховатости поверхности пленок играет важную роль в повышении эффективности солнечных элементов.

Целью настоящей работы было исследование влияния времени и температуры селенизации на морфологию электроосажденных тонких пленок CZTSe, полученных на стеклянной подложке с подслоем молибдена (стекло/Мо) и Та-фольге.

Экспериментальная часть. Для получения пленок CZTSe использовалась методика, включающая последовательное электрохимическое осаждение металлических прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложки стекло/Мо и Та-фольга, предварительный отжиг прекурсоров в атмосфере 95 % Ar + 5 % H_2 при температуре 350 °C в течение 30 мин и селенизацию [10]. Селенизацию отожженных прекурсоров Cu-Zn-Sn проводили в кварцевом контейнере (объем 12,5 см^3) с 13 мг порошкообразного Se при давлении газа Ar 1 бар. Температуру и время селенизации изменяли в интервале 560–580 °C и 5–30 мин.

Исследование структуры и шероховатости поверхности пленок CZTSe осуществляли с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 («Microtestmachines Co.», Беларусь) в контактном режиме. Для оценки поверхности было выбрано не менее пяти площадок сканирования размером 10×10 мкм с разных участков поверхности, что позволило проводить усреднение параметров рельефа. Морфологию поверхности пленок CZTSe исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Quanta 400 FEG.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены характерные АСМ-изображения поверхности пленок CZTSe на подложке из Та-фольги, полученных при различном времени селенизации. Поверхность пленок CZTSe (рис. 1, *а*), селенизированных в течение 10 мин, характеризуется зернистой структурой. Зерна имеют упорядоченную ориентацию и продолговатую форму, размером $(0,6-1) \times (1,4-2,2)$ мкм высотой 0,6–1 мкм. Фрактальная размерность 2,32. Аналогичная картина наблюдается для пленок CZTSe, селенизированных в течение 20 мин (рис. 1, *б*), однако размеры зерен несколько иные. При ширине 0,5–0,8 мкм средняя длина зерен незначительно уменьшилась до 1–1,8 мкм, при этом зерна имеют гораздо более выраженную ориентацию вдоль одного направления. Фрактальная размерность 2,44. При увеличении времени селенизации пленок CZTSe до 30 мин (рис. 1, *в*) происходит объединение зерен в кластеры и уменьшение межзеренных границ. Наблюдается уменьшение высоты зерен и формирование округлой формы зерен размером 2 мкм высотой до 0,5 мкм. Фрактальная размерность 2,23.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что значения шероховатости поверхности пленок CZTSe на Та-фольге, селенизированных в течении 10 и 20 мин, отличаются всего лишь на несколько нанометров, что можно объ-

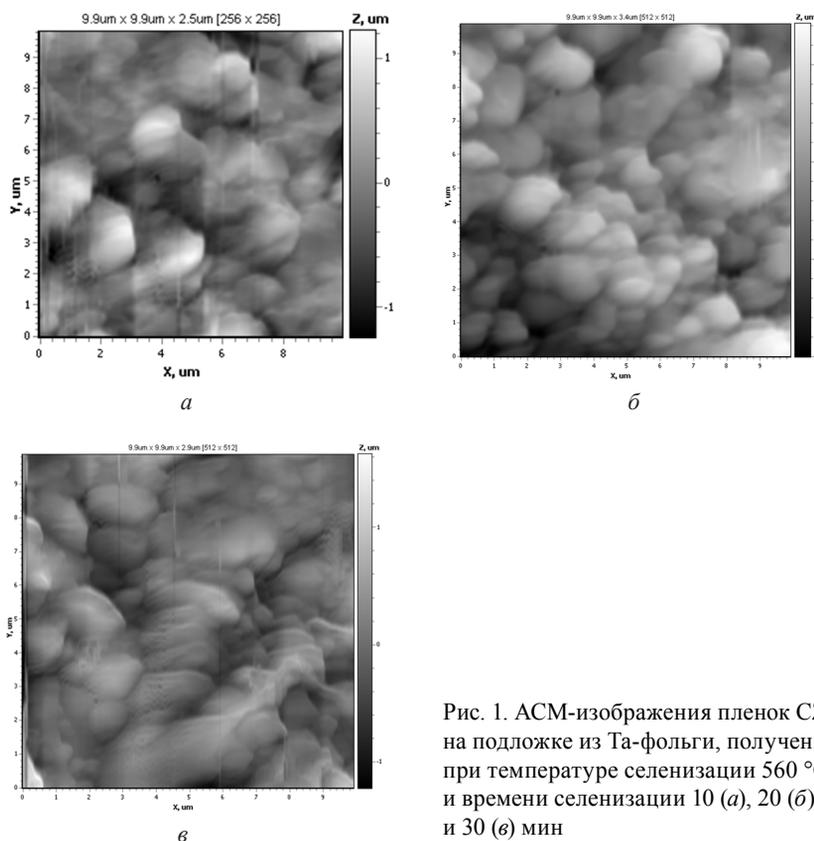


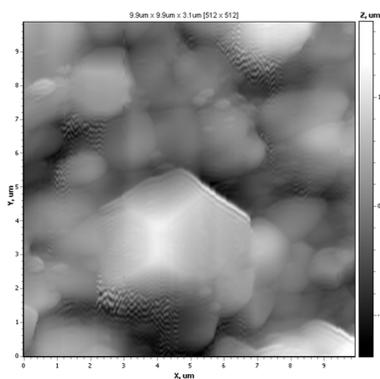
Рис. 1. АСМ-изображения пленок CZTSe на подложке из Та-фольги, полученных при температуре селенизации 560 °С и времени селенизации 10 (*а*), 20 (*б*) и 30 (*в*) мин

яснить незначительными изменениями размеров зерен и структуры поверхности пленок в целом (см. рис. 1, *a, б*). Шероховатость поверхности пленок CZTSe, селенизированных в течение 30 мин, уменьшилась по сравнению с пленками CZTSe, селенизированными в течение 10 и 20 мин, что обусловлено формированием крупных зерен на поверхности (рис. 1, *в*).

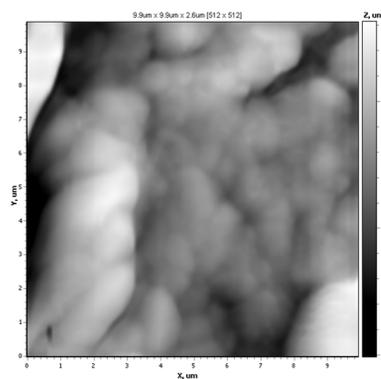
В отличие от пленок CZTSe на подложках из Та-фольги, морфология поверхности пленок CZTSe на подложке стекло/Мо значительно меняется в зависимости от времени селенизации (рис. 2, *a, б*).

Усредненные значения средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатости поверхности пленок CZTSe

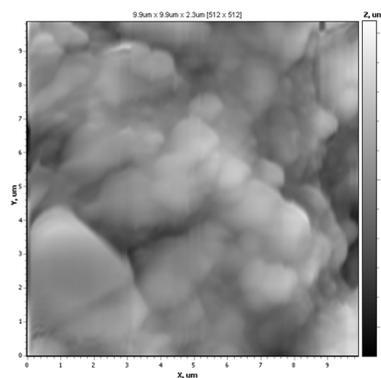
Тип подложки	Температура селенизации, °C	Время селенизации, мин	R_a , нм	R_q , нм
Та-фольга	560	10	320,2	413,8
		20	332,5	417,9
		30	256,2	322,6
стекло/Мо	560	5	281,1	352,9
		10	231,7	301,9
	580	5	252,1	324,3



a



б



в

Рис. 2. АСМ-изображения пленок CZTSe на подложке стекло/Мо, полученных при температуре селенизации 560 (*a, б*) и 580 °C (*в*) и времени селенизации 5 (*a, в*) и 10 (*б*) мин

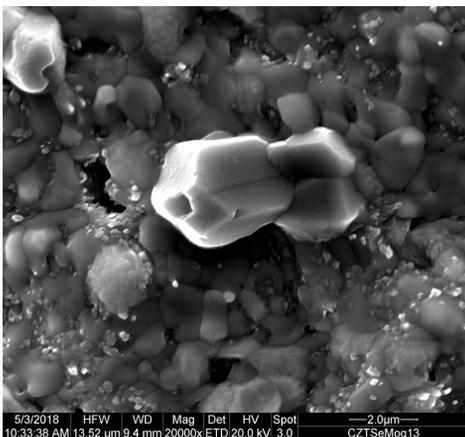


Рис. 3. СЭМ-изображения пленки CZTSe на подложке стекло/Мо, полученной при температуре селенизации 560 °С и времени селенизации 5 мин

На поверхности пленок CZTSe, селенизированных в течении 5 мин при 560 °С (рис. 2, а) наблюдаются два типа образований: округлой формы диаметром 0,4–0,6 мкм и додекаэдральные с ребром порядка 1,5–2 мкм. Формирование данных типов образований на поверхности пленки CZTSe подтверждается сканирующей электронной микроскопией (рис. 3) [10, 11].

Дальнейшее увеличение времени селенизации пленок CZTSe (рис. 2, б) до 10 мин приводит к формированию на межзеренных границах округлых структур диаметром 0,2–0,3 мкм и высотой 90–120 нм, что вызывает размытие межзеренных границ, и, как следствие, уменьшение шероховатости поверхности на 15–20 % (см. табл.). Фрактальная размерность 2,27. Значения шероховатости поверхности пленок CZTSe на подложке стекло/Мо (см. рис. 2, б), полученных при тех же условиях, что и на подложке из Та-фольги (см. рис. 1, а) меньше, что обусловлено формированием зерен с меньшими размерами, чем на металлической подложке.

При увеличении температуры селенизации от 560 до 580 °С при одинаковом времени (см. рис. 2, а, в) не происходит резких изменений структуры поверхности пленок CZTSe. Однако, наблюдается уменьшение размеров зерен с ростом температуры, что, по-видимому, приводит к незначительному снижению шероховатости до 252 нм по площадке 10 × 10 мкм (см. табл.). Размер крупных зерен достигает 3 мкм в диаметре и в высоту 0,6–0,9 мкм, а мелких зерен – (0,8–1) × (0,8–1,5) мкм высотой 0,2–0,5 мкм.

Значения параметров шероховатости пленок CZTSe на подложке из Та-фольги, селенизированных в течении 30 мин при 560 °С и пленок CZTSe на стекло/Мо, селенизированных в течении 5 мин при 580 °С мало расходятся, а также их поверхности имеет схожую структуру (см. рис. 1, в; 2, в). Полученные данные результаты позволяют говорить о том, что при использовании Та-фольги в качестве подложки возможно получение пленок со структурными свойствами, аналогичными свойствам пленок CZTSe, нанесенных на стеклянные подложки с подслоем молибдена.

Заключение. Исследовано влияние времени и температуры селенизации на морфологию тонких пленок CZTSe, полученных из электроосажденных прекурсоров на подложках стекло/Мо и Та-фольга. Обнаружено, что с увеличение времени селенизации от 10 до 30 минут при 560 °С шероховатость пленок CZTSe на подложке из Та-фольги незначительно увеличивается, а затем

уменьшается, а в случае с пленками на подложке стекло/Мо с увеличением времени селенизации от 5 до 10 минут при той же температуре уменьшается. Уменьшение шероховатости пленок CZTSe на стеклянной подложке происходит за счет формирования более мелкозернистой структуры по сравнению со структурой пленок на Та-фольге. Показано, что шероховатость пленки CZTSe на подложке стекло/Мо с увеличением температуры селенизации от 560 до 580 °С изменяется незначительно и во всех случаях формируется зернистая структура. В целом можно говорить, что время и температура селенизации тонких пленок CZTSe оказывают влияние на их морфологию и шероховатость, и, как следствие, на эффективность солнечного элемента.

Работа выполнена в рамках НИР по гранту НАН Беларуси (проект № 2018-26-043).

Литература

1. Pagliaro, M. Flexible Solar Cells / M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. – Italy, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA, 2008. – 203 p.
2. Paranthaman, M. P. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – Vol. 218. – 25 p.
3. Lee, Y. S. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6 % efficiency and improved minority carrier diffusion length / Lee Y.S. [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2015. – Vol. 5. – № 7. – P. 1401372.
4. Lopez-Marino, Y. Alkali doping strategies for flexible and light-weight $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells / Y. Lopez-Marino [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – P. 1–16.
5. Batchelor, W. K. Impact of substrate roughness on $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ device properties // W. K. Batchelor [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2004. – Vol. 83. – P. 67–80.
6. CIGS solar cells on flexible stainless steel substrates / T. Satoh [et al.] // Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, 2000 / Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers; Edited by Simon Liu [et al.]. – Anaheim, CA, 2000. – P. 567–570.
7. Flexible and Light Weight Substrates for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells and Modules / M. Hartman [et al.] // Proc. of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Anaheim, CA, 2000 / eds: Simon Liu [et al.]. – Anaheim, CA, 2000. – P. 638642.
8. The Application of Metallic Foils as Substrate for CIGS Thin Film Solar Cells / G. San Vicente [et al.] // Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, London, UK, 2001 / James & James Science Publishers Ltd.; Edited by P. Fath [et al.]. – London, UK, 2001. – P. 638–642.
9. Batchelor, W. K. Substrate and Back Contact Effects in CIGS Devices on Steel Foil / W. K. Batchelor // Proc. of the 29th IEEE Photovoltaics Specialist's Conference, New Orleans, LA, 24 May 2002 / eds: Daniel Feuermann [et al.]. – New Orleans, LA, 2002. – P. 719–719.
10. Stanchik, A. V. Microstructure and Raman Scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Deposited onto Flexible Metal Substrates / A. V. Stanchik [et al.] // Semiconductors. – 2018. – Vol. 52, № 2. – P. 227–232.
11. Исследование тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ методом атомно-силовой микроскопии / А. В. Станчик [и др.] // Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук. – 2016. – № 4. – С. 67–75.

ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

В. А. Харитонов¹, С. А. Уласевич², С. Ю. Сарвадий¹,
А. К. Гатин¹, Б. Р. Шуб¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

В работе исследована морфология моно- и бикомпонентных покрытий на основе наночастиц платины и борорганических наночастиц (БОН). Бикомпонентное покрытие представляет собой разветвленную структуру, образованную агрегациями из кластеров наночастиц. Результаты топографических измерений свидетельствуют, что данный способ создания двухкомпонентных покрытий обеспечивает уменьшение миграции БОН, их более равномерное распределение по поверхности. По сравнению с монокомпонентными покрытиями отсутствуют многослойные агрегации БОН.

Ключевые слова: нанокатализаторы, наночастицы, борорганические наночастицы, БОН.

Введение. Зондовые методы, такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и спектроскопия (СТС), используемые в данной работе, позволяют получать данные о структуре и электронном строении отдельных наночастиц с атомарным разрешением без усреднения информации по большим ансамблям наночастиц. Зондовые методы используются для изучения процессов роста многокомпонентных наноструктурированных систем [1], их формы [2], особенностей распределения по поверхности [3] и т. п. Применение методов СТМ в сочетании с СТС позволяет определять не только морфологию систем, но также получать информацию об электронном строении и атомарной структуре [4], степени окисления [5], элементном составе поверхности нанокатализаторов [6] и протекающих на ней адсорбционных процессах [7] с высоким пространственным разрешением.

Ранее нами впервые была обнаружена способность борорганических наночастиц (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ проявлять каталитические свойства в реакциях разложения аммиака и гидрирования этилена [8, 9]. Кроме того, было установлено, что проводимость и электронное строение БОН зависят от их геометрических характеристик, а химические свойства системы в реакции разложения аммиака определяются в т. ч. взаимодействием с подложкой. Было показано, что влияние подложки в этой реакции связано с зарядением наночастиц и что каталитическими свойствами наноструктурированной системы также можно

управлять за счет электрического поля, возникающего при приложении к подложке внешнего электрического потенциала. Среди хорошо изученных и распространенных в промышленности катализаторов качественно схожими свойствами обладают покрытия, образованные наночастицами платины. Наночастицы платины катализируют гидрирование этилена и разложение аммиака и подобно БОН способны менять свои каталитические свойства под влиянием электрического поля, возникающего при приложении потенциала, с той лишь разницей, что для наночастиц платины ненулевой потенциал любой полярности, приложенный к подложке с наночастицами, приводит к увеличению каталитической активности, тогда как БОН увеличивают свою активность только в случае положительного потенциала. При этом наночастицы платины, являясь более распространенными и изученными гетерогенными нанокатализаторами, обладают рядом недостатков по сравнению с БОН. В частности, катализируя разложение аммиака, наночастицы платины отравляются продуктами реакции, что постепенно приводит к снижению каталитической активности. Это делает интересным исследование свойств двухкомпонентных систем на основе наночастиц платины и БОН.

В связи с этим целью данной работы было получение и исследование морфологических особенностей и электронной структуры покрытий на основе наночастиц платины и БОН на ВОПГ методами АСМ и СТМ с целью создания эффективного нанокатализатора.

Результаты и обсуждение. Для того чтобы подобрать оптимальный порядок и режим нанесения компонентов для создания двухкомпонентных покрытий, предварительно исследовались морфология и электронное строение наноструктурированных покрытий, образованных нанесением по отдельности каждого из компонентов на поверхность ВОПГ.

Полученные при заданных параметрах синтеза покрытия из наночастиц представляют собой чередующиеся участки чистого графита и кластеров из наночастиц. Переход между заполненными и свободными от наночастиц областями поверхности является более четким и резким для покрытий из наночастиц платины, тогда как для покрытий из БОН этот переход плавный.

Платиновое покрытие на ВОПГ образовано округлыми наночастицами с латеральными размерами 6–15 нм и высотой 1–3 нм. Наночастицы собираются в кластеры с размерами от 50 до 150 нм и средней высотой 5–7 нм. Для кластеров наночастиц платины характерна однородность размеров, при этом они могут входить в агломерации с существенно различными размерами и формой.

Большая часть (до 95 %) кластеров наночастиц платины объединены в крупные протяженные разветвленные структуры с различной морфологией, определяемой степенью заполнения подложки, которая для данного покрытия составляла от 10 % до 70 % в различных местах образца. Плотность заполнения, равная 70 %, характерна для значительной части поверхности нанесения. В этом случае поверхность образца заполнена крупными скоплениями кластеров наночастиц платины (100–500 нм), объединенных в развитые ветвистые

образования и промежутками между ними. Для такого покрытия из наночастиц платины характерно более однородное и сплошное распределение частиц по поверхности в масштабе микрометров и сотен нанометров – т. е. на уровне агломераций кластеров наночастиц. Агломерации кластеров обладают близкими по порядку величины размерами, равномерно расположены на поверхности ВОПГ и разделены областями чистого графита примерно такого же характерного размера. Меньшие плотности заполнения поверхности ВОПГ наночастицами наблюдаются по краям покрытия. Такое покрытие образовано цепочками из отдельных наночастиц, кластеров наночастиц или их скоплений, расположенных преимущественно вдоль террас на поверхности и разделенных между собой обширными участками чистого графита.

Борорганические наночастицы образуют на графите отдельные агломерации различных латеральных размеров и высоты. В некоторых случаях агломерации представляют собой протяженные в определенном направлении структуры, что может быть связано с процессами переноса вещества при высыхании капли. В отличие от покрытий с наночастицами платины, для покрытий с БОН характерен существенный (вплоть до порядков) разброс по размерам скоплений, в которые собираются наночастицы. Протяженность крупных скоплений БОН может составлять до нескольких микрометров при высоте кластеров до 50 нм. Одновременно с ними присутствуют кластеры меньших размеров – порядка сотен и десятков нанометров, а также единичные наночастицы.

По всей видимости, БОН имеют меньшее сродство к поверхности, чем наночастицы платины, что объясняет их склонность собираться в большие образования на поверхности и распределяться гораздо менее равномерно, чем наночастицы платины. Кроме того, было установлено, что покрытия из БОН менее различимы в СТМ и АСМ на уровне небольших кластеров и отдельных наночастиц, а при исследовании в СТМ подвержены миграции, что еще раз говорит в пользу сравнительно небольшой энергии связи с поверхностью. Поэтому для создания двухкомпонентных покрытий была выбрана схема, при которой на ВОПГ сначала создается однокомпонентное покрытие платины, после чего на систему Pt/ВОПГ осаждаются борорганические наночастицы из раствора. Во избежание засорения поверхности большими агломерациями БОН капля лиозоля БОН в CCl_4 смачивала подложку, после чего большая часть капли удалялась до полного высыхания.

Исследования с помощью АСМ образцов до и после нанесения борорганического компонента на систему Pt/ВОПГ показывают, что общие черты крупных агломераций наночастиц сохраняются после нанесения второго компонента, но увеличиваются их латеральные размеры и высота. При этом агломерации теряют четкость и детализацию латеральных границ, переход между агломерациями и чистым графитом становится плавным, а небольшие до 50–100 нм в диаметре черты первоначального рисунка покрытия сглаживаются и укрупняются. Эти изменения можно объяснить фиксацией БОН в неровностях разветвленной структуры платинового компонента. Сопоставление профилей

одного и того же участка поверхности до и после нанесения БОН показывает, что перепад высот 2,0–2,5 нм внутри агломерации платиновых наночастиц, соответствующий промежуткам между кластерами наночастиц платины, после нанесения БОН становится меньше и составляет 0,5–1,0 нм. Это говорит о том, что БОН заполняют пространство между кластерами наночастиц платины. Также сопоставление относительных размеров агломерации платиновых наночастиц до и после нанесения БОН свидетельствует о том, что БОН покрывают агломерации сверху слоем толщиной 1–2 нм и 10–20 нм по краям агломерации. Эти размеры соответствуют характерным вертикальным и латеральным размерам единичных БОН, что позволяет говорить о том, что в двухкомпонентном покрытии агломерации платиновых наночастиц покрыты монослоем БОН. Подобный результат выглядит многообещающим, т. к. наиболее существенные модификации свойств в двухкомпонентных нанокатализаторах возникают, как правило, в конфигурациях с нанесением верхнего компонента порядка одного монослоя и меньше.

Спектроскопические измерения средствами СТМ показывают, что наночастицы платины в покрытии имеют различную проводимость в зависимости от степени окисления: от металлической до полупроводниковой. Борорганические наночастицы в основном демонстрируют металлический тип проводимости.

Заключение. Установлены морфологические характеристики однокомпонентных покрытий на основе БОН и наночастиц платины. На основе результатов исследования подобран оптимальный режим для создания двухкомпонентных покрытий: на ВОПГ сначала создается однокомпонентное покрытие платины, после чего на систему Pt/ВОПГ осаждаются борорганические наночастицы из раствора.

Методами АСМ, СТМ и СТС исследованы морфология и электронная структура двухкомпонентных покрытий на основе наночастиц платины и БОН на ВОПГ. Покрытие представляет собой разветвленную структуру, образованную агломерациями из кластеров размерами 50–150 нм и высотой 5–7 нм, состоящих из округлых наночастиц платины с латеральными размерами 6–15 нм и высотой 1–3 нм, покрытую слоем из БОН, которые заполняют промежутки между агломерациями платинового компонента и покрывают их одним-двумя монослоями сверху. Результаты топографических измерений свидетельствуют, что данный способ создания двухкомпонентных покрытий обеспечивает уменьшение миграции БОН, их более равномерное распределение по поверхности. По сравнению с нанесением на чистый ВОПГ отсутствуют многослойные агломерации БОН.

Показано, что наночастицы платины имеют различную проводимость в зависимости от степени окисления – от металлической до полупроводниковой. Борорганические наночастицы в основном демонстрируют металлический тип проводимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-53-04014 и гранта БРФФИ № X17PM-004.

Литература

1. Abbott, H. I. CO Adsorption on Monometallic and Bimetallic Au–Pd Nanoparticles Supported on Oxide Thin Films / H. I. Abbott [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 17099.
2. Napetschnig, E. Pd, Co and Co–Pd clusters on the ordered alumina film on NiAl (1 1 0): Contact angle, surface structure and composition / E. Napetschnig, M. Schmid, P. Varga // *Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 601. – P. 3233.
3. Santra, A. K. The growth of Ag–Au bimetallic nanoparticles on TiO₂(1 1 0) / A. K. Santra, F. Yang, D. W. Goodman // *Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 548. – P. 324.
4. Гатин, А. К. Борорганические наночастицы: синтез, структура и некоторые физико-химические свойства / А. К. Гатин [и др.] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2014. – № 8. – С. 1815.
5. Гатин, А. К. Единичные наночастицы алюминия, золота, никеля и платины, осажденные на поверхности пиролитического графита / А. К. Гатин [и др.] // *Рос. нанотехнол.* – 2013. – Т. 8, № 1–2. – С. 39.
6. Kitchin, J. R. / J. R. Kitchin [et al.] // *Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 544. – P. 295.
7. Grishin, M. Electronic structure of the nitride-like structures formed on platinum and titanium nanoclusters / M. Grishin // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99. – P. 133104.
8. Гришин, М. В. Взаимодействие NH₃ с покрытиями на основе борорганических наночастиц / М. В. Гришин [и др.] // *Хим. физика*. – 2014. – Т. 33, № 6. – С. 73.
9. Корчак, В. Н. Каталитическое гидрирование этилена на борорганических наночастицах – продуктах пиролиза карборана C₂B₁₀H₁₂ / В. Н. Корчак [и др.] // *Хим. физика*. – 2015. – Т. 34, № 3. – С. 45.

**ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

УДК 621.893; 620.186; 620.187

**ЗОНДОВАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИИ
В ИССЛЕДОВАНИИ НОВЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ДО И ПОСЛЕ
ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ БЕЗ СМАЗКИ**

Т. И. Муравьева, О. О. Щербакова, Д. Л. Загорский

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

Методами зондовой и электронной микроскопии в работе были исследованы новые антифрикционные алюминиевые сплавы с добавками железа. Сплавы изучали в литом состоянии и после термообработки, а также до и после трибологических испытаний без смазки (по схеме – «колодка–ролик»). Испытания без смазки моделировали экстремальные режимы работы контактной пары, а также применялись в качестве экспресс-методики для оценки износостойкости. Исследование исходной поверхности сплавов показало, что после термообработки кремниевая и мягкая фазы приобрели округлую форму, а содержание меди уменьшилось. Выявлена железосодержащая фаза, которая за счет добавления марганца приобрела благоприятную «скелетообразную» форму. Установлено, что после испытаний на контактных поверхностях в больших количествах присутствует кислород, что свидетельствует об активных окислительных процессах, происходящих в процессе трения. На поверхности колодки появляются борозды и оксидные частицы, которые при трении играют роль абразива, препятствуя оптимальной работе узла трения. На поверхности ролика формируется пленка вторичных структур, которая в случае испытаний без смазки неравномерна по толщине. При увеличении давления и температуры происходит развитие макрорельефа, способствующего образованию задира.

Ключевые слова: зондовая микроскопия, электронная микроскопия, антифрикционные сплавы, износостойкость.

Введение. Одним из популярных материалов при изготовлении литых подшипников скольжения является дорогостоящая бронза. Однако в последнее время все чаще для этих целей используют сплавы на основе алюминия [1], которые в несколько раз легче и дешевле. Данные сплавы, наравне с бронзой, обладают эффектом «самосмазывания»: при неблагоприятных режимах трения на поверхности вала подшипника образуется защитная пленка вторичных

структур (ВС), которая создается за счет переноса мягкой фазы, содержащейся в антифрикционном сплаве и защищает вал от повреждений [2]. Для данных сплавов актуальной задачей является улучшение механических и трибологических свойств, которое может быть достигнуто за счет совершенствования состава путем целенаправленного легирования определенными элементами.

В настоящей работе проводили исследование антифрикционных алюминиевых сплавов, в составе которых содержится железо (данные сплавы моделируют материалы, приготовленные из вторичного сырья). Интерес к таким материалам обусловлен потенциальной возможностью изготовления сплавов из более дешевых материалов. Однако побочным эффектом использования вторсырья является появление железа в составе конечного продукта: последнее считается вредной примесью, приводящей, в частности, к уменьшению пластичности сплава [3]. Для устранения этого эффекта в состав сплавов добавляют марганец.

Целью работы являлось изучение влияния совместного добавления железа и марганца на структуру и трибологические свойства антифрикционных алюминиевых сплавов при работе в экстремальных условиях эксплуатации. Для моделирования таких условий, а также в целях ускорения испытаний в работе были проведены трибологические тесты без смазки.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования был выбран сплав системы Al–5%Si–4%Cu–6%Sn с добавлением около 1 % железа. Для нейтрализации вредного влияния железа в сплав добавляли 0,5 % марганца. Исходная поверхность до и после термообработки изучалась на шлифах сплавов. Для этих целей использовались программируемый отрезной станок «Accutom-5» и шлифовально-полировальный комплекс «TegraPol-25» и «TegraForce-5» («Struers» – Дания).

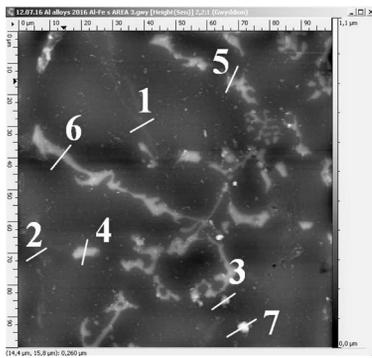
На термообработанных образцах проводились трибологические тесты без смазки по схеме «колодка (исследуемый сплав)–ролик (Ст45)», моделирующей работу узла трения.

Основными методами исследования были зондовая и электронная микроскопии. Изображение с высоким разрешением, а также 3D-изображение поверхности сплавов получали на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «Smart SPM™. Использовался режим тэйпинга, кантилеверы AIST-NT, fpN10, радиус закругления – 20 нм, жесткость балки – 10–20 Н/м, резонансная частота 200–300 кГц. Максимальное поле сканирования составляло 100×100 мкм. Преимуществом данного микроскопа является наличие оптической камеры для визуализации изображения поверхности образцов и выбора областей для исследования.

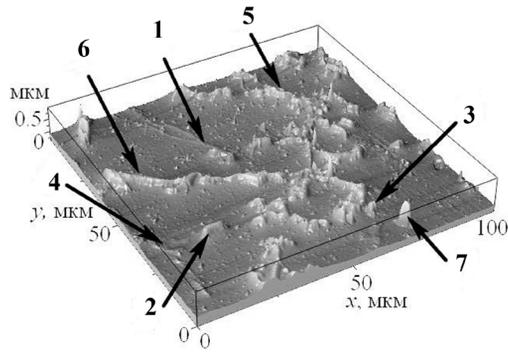
Для получения электронно-микроскопических изображений и изучения элементного состава поверхности был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) QUANTA 650 с аналитическим оборудованием EDAX. Изображение получали с использованием двух детекторов – вторичных и обратноотраженных электронов. Использовалось ускоряющее напряжение 25 кВ.

Результаты исследований и их обсуждение. Для изучения исходной поверхности образцов сплава в литом и термообработанном состоянии была использована комплексная методика микроскопических исследований [4]. Результаты, полученные для литого сплава, представлены на рис. 1.

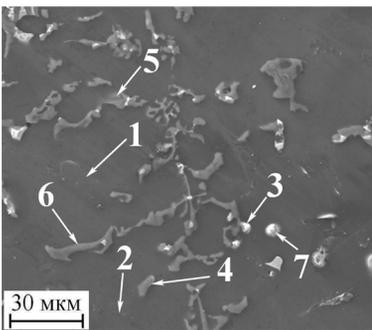
Использованный в работе прием метки-репера позволил изучать один и тот же участок поверхности различными методами микроскопии. Совместное применение двух методов позволило получить более полную информацию о поверхности: так, на электронно-микроскопических изображениях кремний (из-за близости атомных номеров с алюминиевой матрицей) практически не видим, вместе с тем его хорошо видно на СЗМ-изображении. Анализируя СЭМ-изображение поверхности, можно четко выделить алюминиевую матрицу и различные фазовые составляющие. Светлые включения – это мягкие фазы (Sn, Pb, Bi) и твердую фазу (Al₂Cu). Более темные скелетообразные включения образовались вследствие взаимодействия железа с марганцем и другими элементами.



a



б

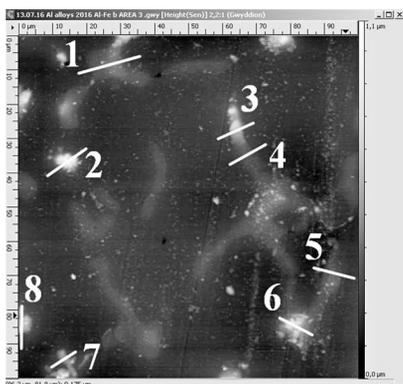


в

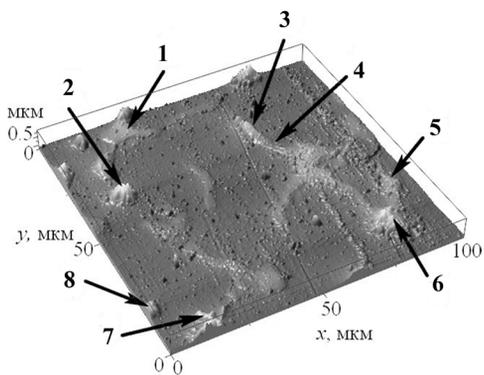
№ уч.	Содержание элементов масс.%								
	Al	Si	Sn	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Bi
1	60,25	37,88	0,35	0,08	0,09	0,94	0,06	0,20	0,15
2	64,27	31,66	2,13	0,06	0,12	1,35	0,12	0,16	0,3
3	26,19	0,82	22,17	0,15	0,42	0,70	0,14	34,51	14,90
4	62,41	8,93	0,22	8,14	15,40	4,02	0,11	0,39	0,38
5	66,41	1,68	3,31	1,85	3,53	20,85	0,28	1,44	0,65
6	72,93	7,51	0,04	5,86	9,99	3,07	0,07	0,31	0,22
7	5,88	0,29	29,84	0,15	0,54	0,75	0,16	22,76	39,63

г

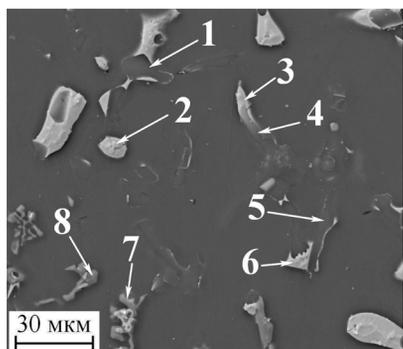
Рис. 1. Поверхность нового алюминиевого сплава в литом состоянии: *a* – СЗМ-изображение, *б* – 3D СЗМ-изображение, *в* – СЭМ-изображение, *г* – таблица химического состава (стрелками обозначены идентичные участки поверхности на СЗМ- и СЭМ-изображении, элементный состав которых приведен в таблице)



a



б



в

№ уч.	Содержание элементов масс.%								
	Al	Si	Sn	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Bi
1	7,86	86,62	4,42	0,09	0,06	0,35	0,05	0,35	0,20
2	3,69	0,03	91,56	0,07	0,33	1,07	0,13	1,14	1,98
3	2,39	0,03	96,72	0,04	0,10	0,30	0,00	0,00	0,42
4	9,30	59,92	29,95	0,05	0,07	0,40	0,03	0,05	0,23
5	15,70	80,26	2,75	0,06	0,08	0,52	0,07	0,41	0,15
6	1,18	3,31	89,60	0,10	0,25	1,47	0,27	1,78	2,04
7	47,17	6,61	24,83	5,70	10,94	3,42	0,15	0,39	0,79
8	65,00	8,66	0,83	6,80	13,18	5,10	0,07	0,15	0,21

г

Рис. 2. Поверхность термообработанного нового алюминиевого сплава: *a* – СЗМ-изображение, *б* – 3D СЗМ-изображение, *в* – СЭМ-изображение, *г* – таблица химического состава (стрелками обозначены идентичные участки поверхности на СЗМ- и СЭМ-изображении, элементный состав которых приведен в таблице)

На рис. 2 и 3 приведены результаты исследования исходной поверхности термообработанного образца сплава.

Для получения более полной картины распределения элементов на поверхности термообработанного образца проводилось картирование. На рис. 3 показаны полученные данные.

Наиболее интересно картирование по кремнию. Как было отмечено выше, на СЭМ-изображении он практически не различим; вместе с тем картирование позволяет увидеть его расположение на поверхности образца. Данные хорошо коррелируют с результатами СЗМ. Однако преимуществом зондовой микроскопии является возможность изучения пространственной геометрии исследуемой поверхности.

В результате ТО произошло изменение конфигурации некоторых фазовых составляющих (кремниевой и мягкой) – они укрупнились и несколько сфероидизировались. Скелетообразная фаза практически не изменилась. Фаза Al_2Cu

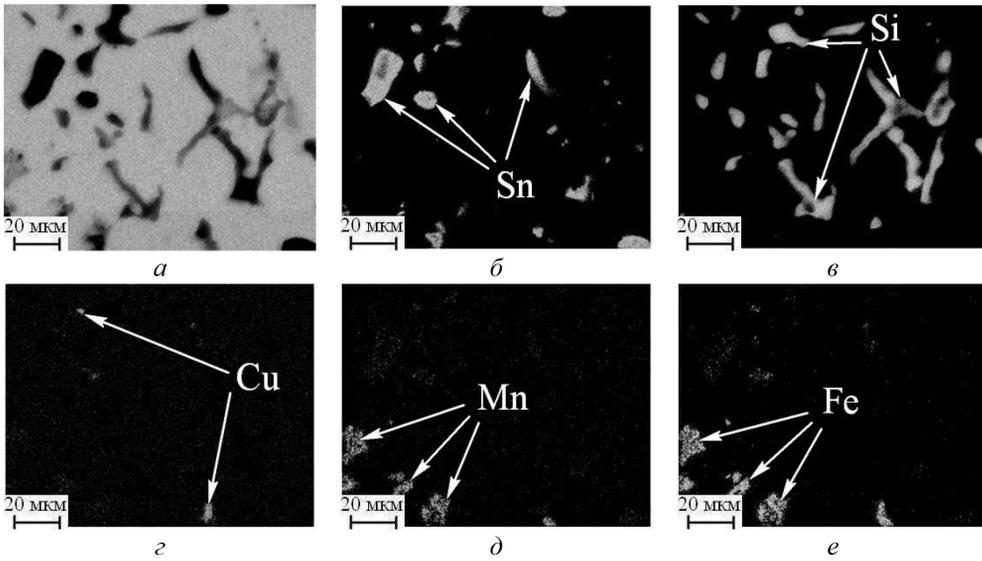


Рис. 3. Картирование по основным химическим элементам термообработанного нового алюминиевого сплава: *a* – Al; *б* – Sn; *в* – Si; *г* – Cu; *д* – Mn; *е* – Fe

в основном растворилась в алюминиевой матрице; ее количество на поверхности (см. рис. 3, *г*) весьма незначительно.

Проведенные триботесты показали, что добавление железа, даже при испытаниях без смазки, приводит к повышению износостойкости. Результаты микроскопических исследований поверхностей после испытаний представлены на рис. 4. Были исследованы поверхности колодки и ролика.

Исследования показали, что в процессе испытаний в зоне контакта происходят сильные изменения. Так, на колодке из исследуемого сплава появились борозды и посторонние частицы. Рентгеноспектральный анализ установил,

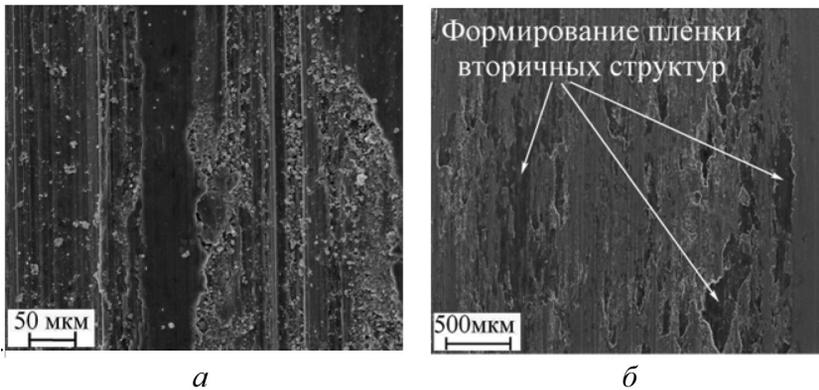


Рис. 4. СЭМ-изображение контактной пары после испытаний без смазки при давлении 1,0 МПа: *a* – колодка, *б* – ролик

что на ней также в больших количествах присутствует кислород. Это свидетельствует об активных окислительных процессах, происходящих на поверхности в процессе трения. Частицы представляют собой оксиды, которые в процессе трения без смазки играют роль абразива, препятствуя оптимальной работе узла трения. Поверхность ролика также значительно отличается от исходного состояния. На ней появляются области темного цвета, которые по своему составу приблизительно соответствуют составу колодки. Это связано с тем, что при определенных условиях в результате массопереноса [5] на рабочей поверхности ролика начинает формироваться пленка вторичных структур (ВС). В результате исследований было установлено, что формирование пленки ВС начинается на отдельных областях поверхности ролика. По мере увеличения давления и температуры адсорбционные эффекты в контактной зоне усиливают химические процессы, приводящие к дальнейшим изменениям на контактирующих поверхностях. В случае испытаний без смазки образующаяся на поверхности пленка ВС неравномерна по толщине и дальнейшее развитие макрорельефа приводит к образованию налипов на поверхности ролика, что в свою очередь может приводить к задиру.

Заключение. Особенностью исходной поверхности нового антифрикционного алюминиевого сплава (по сравнению с ранее изучаемыми авторами) является наличие скелетообразной фазы, в которой марганец нейтрализует вредное влияние железа.

Установлено, что после трибологических испытаний без смазки на контактных поверхностях в больших количествах присутствует кислород, что свидетельствует об активных окислительных процессах, происходящих в процессе трения.

На поверхности колодки появляются борозды и оксидные частицы, которые при трении играют роль абразива, препятствуя оптимальной работе узла трения.

На поверхности ролика формируется пленка вторичных структур (ВС), которая в случае испытаний без смазки неравномерна по толщине. При увеличении давления и температуры происходит развитие макрорельефа, приводящее к задиру.

Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ 14-19-01033-П (проведение электронно-микроскопических исследований) и Государственного Задания № Госрегистрации АААА-А17-117021310379-5 (изучение поверхности экспериментальных сплавов методом сканирующей зондовой микроскопии). Авторы благодарны А. В. Мезрину и Б. Я. Сачеку за проведение трибологических испытаний.

Литература

1. Буше, Н. А. Новый алюминиевый сплав, заменяющий традиционные материалы / Н. А. Буше, А. Е. Миронов, Т. Ф. Маркова // Железные дороги мира. – 2003. – № 11. – С. 44–47.
2. Bushe, N. A. Effect of aluminum-alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces / N. A. Bushe, I. G. Goryacheva, Yu. Yu. Makhovskaya // Wear. – 2003. – № 254. – P. 1276–1280.

3. Белов, Н. А. Фазовый состав алюминиевых сплавов : Научное издание / Н. А. Белов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2009. – 392 с.

4. Столярова, О. О. Микроскопия в исследовании поверхности многокомпонентных антифрикционных алюминиевых сплавов / О. О. Столярова [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2016. – Т. 19, № 5. – С. 104–113

5. Курбаткин, И. И. Трибологические характеристики антифрикционных сплавов и процессы массопереноса при работе контактных пар в подшипниках скольжения / И. И. Курбаткин, А. Е. Кудряшов // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 6. – С. 579–584.

УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ZrN, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Т. А. Кузнецова¹, В. А. Лапицкая¹, С. А. Чижик¹,
Б. Вархолински², А. Гилевич²

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

²Кошалинский технологический университет, Кошалин, Польша

Методом реактивного магнетронного распыления получены износостойкие покрытия ZrN. Изучено влияние величины напряжения смещения на подложке при формировании покрытия на микроструктуру его поверхности. Методом атомно-силовой микроскопии исследована микроструктура поверхности, шероховатость, распределение микрочастиц и размер кристаллитов покрытий.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия (АСМ), магнетронное распыление, покрытия, ZrN, морфология поверхности, шероховатость, зерно.

Введение. Современные подходы к модификации поверхностей деталей предполагают формирование многофункциональных покрытий, совмещающих высокую прочность с дополнительными характеристиками [1, 2]. Покрытия из нитридов переходных металлов достаточно давно и надежно зарекомендовали себя как защитные [3, 4]. От покрытий, используемых в современной технике, сейчас ожидают комплекса свойств, среди которых, кроме хорошей механической стойкости, могут быть востребованы оптические, биоинертные, термостойкие и др. Нитрид циркония перспективен как состав, у которого одновременно могут быть высокие механические и функциональные свойства [5]. Распространенным подходом к одновременному обеспечению высокой прочности и вязкости разрушения является использование слоев с нано- и субмикронным размером зерен [1, 2]. Большинство процессов, определяющих эксплуатационные характеристики покрытий (термические, трибологические, диффузионные), зависит от размера зерна в покрытии. Современное материаловедение

предлагает учитывать не только зерна, но и их границы, субзерна, распределение фаз, дефектов, дислокаций и другие структурные особенности материала. Комплекс свойств покрытий одного и того же состава в определяющей степени обусловлен микроструктурой и размером его зерна. В реактивном магнетронном распылении напряжение смещения на подложке наиболее сильно влияет на микроструктуру, т. к. определяет плотность потока ионов металлов, направляющихся от мишени к подложке и их энергию.

Одним из инструментов, позволяющих дать многостороннюю характеристику поверхности покрытия, является АСМ [6–10]. АСМ обеспечивает не только разномасштабную (от площадей сканирования 100×100 мкм до 100×100 нм и менее) визуализацию исходного состояния поверхности, но и позволяет тестировать ее, прилагая регулируемое механическое воздействие к различным зернам и фазам. АСМ позволяет детально исследовать механизмы разрушения поверхности после проведения стандартных испытаний на индентирование, трение, царапание и др., показать, как сдвигаются или пластически деформируются зерна покрытий [11–13]. АСМ позволяет не только выявить морфологию и определить шероховатость, но и оценить однородность распределения фаз по поверхности. Одним из способов АСМ определять локальные участки с различными свойствами является режим адгезии. *Целью* данной работы является исследование поверхности покрытий ZrN методом АСМ и определение влияния напряжения смещения при магнетронном распылении на размер зерна.

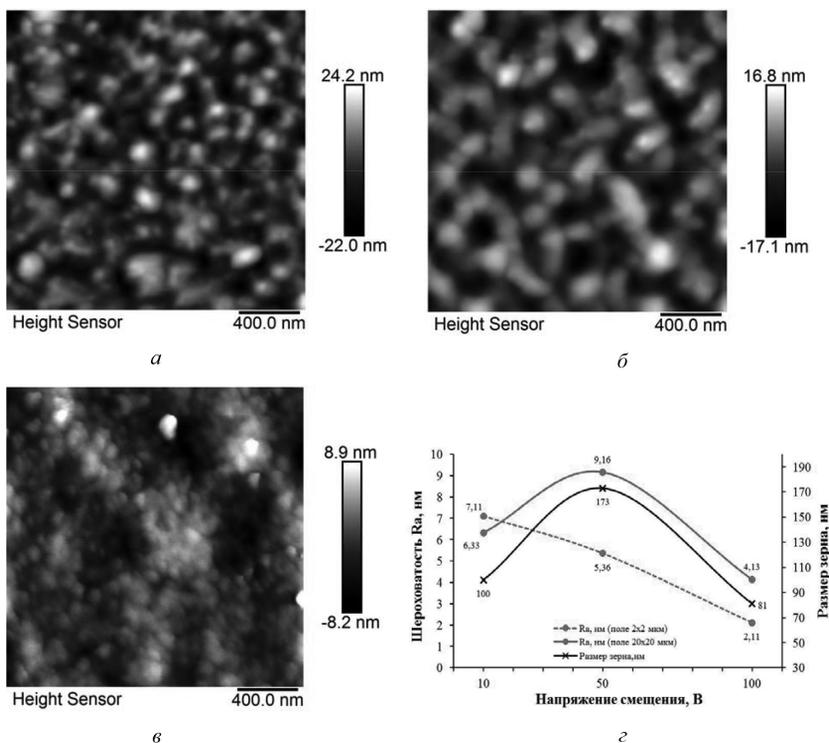
Методика эксперимента. Покрытия ZrN были сформированы методом реактивного магнетронного распыления в плазме газового разряда аргона-азота на закаленных подложках из стали HS6-5-2 (аналог P6M5) диаметром 32 мм, полированных до $Ra = 0,02$ мкм. Магнетронная система имела круговые источники и мишени Zr 100 мм в диаметре. Несбалансированные источники распыления использовались в импульсном режиме на частоте 1 кГц с модуляцией 100 кГц. Состав атмосферы процесса контролировался потоком азота. Подложки были установлены на расстоянии около 8 см от источника в держателе образцов, вращающемся с частотой 0,03 Гц и нагревались до 400 °С. Они подвергались ионному травлению при напряжении смещения –600 В в течение 5 мин при давлении аргона 0,5 Па. Покрытия ZrN осаждали при мощности магнетрона 700 Вт, расходе азота 4 см³/мин и различном напряжении смещения на подложке от 10 до 100 В. Общее давление газа в камере осаждения составляло 0,5 Па.

Исследования морфологии проводились на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM (Quantitative Nanoscale Mechanical Mapping) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа MPP-12120-10 (производство Bruker, США) с радиусом закругления острия 42 нм, с жесткостью консоли 6,2 Н/м. Для данных твердых покрытий режим QNM при использовании кремниевого зонда позволяет оценить распределение адгезионных сил по поверхности и таким образом лучше выявить различные фазы и границы зерен.

Результаты и обсуждение. При исследовании микроструктуры нитридных покрытий, как правило, основное внимание уделяется микрочастицам (иногда называемым микрокапельной фазой), их количеству и распределению по поверхности. «Гладкую» часть покрытия с использованием АСМ исследуют значительно реже, тогда как она отражает интенсивность формирования покрытия, плотность центров зародышеобразования, размер зерен [3–7, 10]. В данных покрытиях микрочастицы занимают не более 3 % общей площади покрытия, и по данному критерию образцы не значительно отличаются друг от друга. Следует отметить вытянутость микрочастиц, достаточно распространенную у всех образцов, и плоскую форму поверхности. Плоская поверхность микрочастиц свидетельствует о том, что ионы металла осаждались на поверхность, реагировали с азотом и образовывали кристалл, минуя жидкую фазу. Рассматривая микроструктуру гладкой поверхности покрытий ZrN, полученных при различном напряжении смещения на подложке, выявили существенные различия в их морфологии (см. рис.). Покрытие, полученное при 10 В, имело в структуре поверхности округлые зерна диаметром 100–200 нм, доминирующие по высоте, и зерна диаметром 40–50 нм, образующие фрагменты линий и цепочек. Средний размер зерен в покрытии, полученном при 10 В, составил 100 ± 31 нм. Шероховатость поверхности площадью 20×20 мкм составила 6,33 нм. Повышение напряжения смещения на подложке до 50 В приводит к увеличению размеров зерен при том же типе рельефа. В структуре уже выделяются по высоте не отдельные зерна, а целые цепочки и линии. Повышение напряжения смещения обеспечило значительный приток ионов Zr на подложку и цепочки зерен, которые только намечались в образце, полученном при 10 В, и состояли из зерен размером 40–50 нм, при 50 В уже имеют размер около 100 нм. Средний размер зерен в покрытии, полученном при 50 В, составил 173 ± 49 нм. Шероховатость поверхности площадью 20×20 мкм увеличилась до 9,16 нм. Увеличение напряжения смещения до 100 В привело к формированию рельефа другого типа. Усилившийся поток ионов позволил создать значительное количество дополнительных центров кристаллизации, что создало поверхность, состоящую из зерен приблизительно одного размера с пониженной шероховатостью. Средний размер зерен в покрытии, полученном при 100 В, составил 81 ± 17 нм, а шероховатость поверхности площадью 20×20 мкм снизилась до 4,13 нм.

При оценке распределения сил адгезии на поверхности покрытий ZrN было установлено, что средняя сила адгезии на поле 2×2 мкм для образца, полученного при 10 В, составила 116,9 нН, при 50 В – 138,5 нН, а при 100 В – 15,9 нН. Учитывая, что шероховатость поверхности образцов на поле 2×2 мкм составляла 7,11, 5,56 и 2,11 нм соответственно, можно предположить, что величина сил адгезии зависит не столько от шероховатости, сколько от химической природы фаз на поверхности.

Поскольку измерение сил адгезии происходило на воздухе, их значение можно связывать с капиллярными силами, а те в свою очередь с границами



АСМ-изображения поверхности покрытий ZrN, полученных при различном напряжении смещения на подложке, поле сканирования 2×2 мкм: *a* – 10 В; *б* – 50 В; *в* – 100 В

зерен, в которых может конденсироваться влага. Границы зерен выделяются светлым контрастом на картах распределения сил адгезии по поверхности. Однако плотность границ зерен наибольшая у образца, полученного при напряжении смещения 100 В, среднее положение занимает образец, полученный при напряжении смещения 10 В, и наименьшая плотность границ у образца, полученного при напряжении смещения 50 В. Кроме областей с повышенной адгезией на образцах распределены участки с пониженной адгезией с темным контрастом. Если на образцах, полученных при 10 и 50 В, участки темного контраста адгезионных сил часто находятся на выступающих зернах, то у образца, полученного при 100 В, это целые отдельные зерна, часто не выделяющиеся из рельефа. Данные контрасты могут показывать наличие различных локальных фаз на поверхности, и для их выявления необходим рентгенофазовый анализ и дальнейшие исследования.

Закключение. Методом реактивного магнетронного распыления получены покрытия ZrN при напряжении смещения на подложке 10, 50 и 100 В. Методом АСМ исследована морфология поверхности покрытий и определен размер зерен. Показано, что напряжение смещения на подложке усиливает кристаллизацию пленок. Установлена немонотонная зависимость размера зерен и ше-

роховатости поверхности от напряжения смещения на подложке. Наименьший размер зерен 81 нм установлен для покрытия ZrN, полученного при напряжении смещения на подложке 100 В.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ-ГКНТ-Польша № Т18ПЛШГ-002.

Литература

1. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surf. Coat. Technol. – 2012. – Vol. 207. – P. 50–65.
2. Warcholinski, B. Mechanical properties of Mo(C)N coatings deposited using cathodic arc evaporation / B. Warcholinski // Surf. Coatings Technol. – 2017. – Vol. 319. – P. 117–128.
3. Kuznetsova, T. Surface microstructure of Mo(C)N coatings investigated by AFM / T. Kuznetsova [et al.] // J. Mater. Eng. Perform. – 2016. – Vol. 25. – P. 5450–5459.
4. Кузнецова, Т. А. Исследование износостойкости комбинированных вакуумных электродуговых покрытий на основе ZrHf / Т. А. Кузнецова, М. А. Андреев, Л. В. Маркова // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 5. – С. 521–529.
5. Warcholinski, B. Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Coatings Deposited by Arc Evaporation at Different Substrate Bias Voltages / B. Warcholinski [et al.] // J. Mater. Eng. Perform. – 2018. – Vol. 27, № 8. – P. 3940–3950.
6. Углов, В. В. Взаимосвязь микроструктурного состояния и механических свойств углеродных и металлуглеродных покрытий, формируемых плазмоусиленным химическим вакуумным осаждением / В. В. Углов [и др.] // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 5–11.
7. Andreyev, M. Ion-beam coatings based on Ni and Cr with ultradispersed diamonds – structure and properties / M. Andreyev [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78, № 2–4. – P. 451–454.
8. Кузнецова, Т. А. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Н. В. Чижик, Т. И. Ширяева // Приборы и методы измерений. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 41–45.
9. Micro- and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces / S. A. Chizhik [et al.]. Recent Advances in Mechatronics / Ed.: R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
10. Anishchik, V. M. Electron Field Emission and Surface Morphology of a-C and a-C:H Thin Films / V. M. Anishchik [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – Т. 482, № 1–2. – С. 248–252.
11. Кузнецова, Т. А. Применение атомно-силовой микроскопии при определении микротвердости тонких покрытий методом склерометрии / Т. А. Кузнецова [и др.] // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 3. – С. 276–281.
12. Kuznetsova, T. A. Tribology properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode / T. A. Kuznetsova [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 256.
13. Погоцкая, И. В. Определение модуля упругости нанопокрывтий методом атомно-силовой микроскопии / И. В. Погоцкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // Механика машин, механизмов и материалов. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 43–48.

THE SELECTED METHODS OF INVESTIGATING THE SLIDE MICRO-BEARING

O. Lupicka¹, I. Maciejewski¹, B. Warcholinski¹,
T. A. Kuznetsova², V. A. Lapitskaya²

¹Koszalin University of Technology, Faculty of Technology and Education, Koszalin, Poland

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

The paper presents the experimental results considering an influence of the process time on the surface properties of the slide micro-bearing. The bearing surfaces before and after operating process are evaluated by using several measurement techniques, i. e. the atomic force microscopy (AFM), the scanning electron microscopy (SEM), the contact and optical profilometers. The obtained results proved that the proposed research methodology makes possible to evaluate the wear of friction elements in micro- and nanoscale.

Keywords: slide micro-bearing, wear, AFM, SEM, surface roughness.

Introduction. Technological progress in the field of material sciences as well as the dynamic development of nanotechnology are currently observed in Micro/Nano Electro-Mechanical Systems (MEMS/NEMS). The electronic and micromechanical systems are becoming smaller and smaller and they play increasingly important role in the following areas: transport technologies, industrial engineering, biomedical engineering, etc. [1].

The hydrodynamic slide bearings are used very often in micro-systems, for example they are used typically in Computer Hard Drives [2, 3, 4]. Moreover, micro-bearings are used in micro-turbines, micro-mechanisms, micro-motors and other low dimensional devices [1]. The high-performance micro-bearings of low surface roughness (from several to tens of nanometers) are required due to a small size of such systems. There are new measurement methods employed more and more often for the purpose of an efficient evaluation of the surface roughness. One of the modern measurement techniques utilizes the atomic force microscopy [7–12] that is demonstrated resolution on the order of fractions of a nanometer, more than 1000 times better than the optical diffraction limit.

There are many experimental stands [5, 13] for testing the friction coefficient as well as for determining the wear of bearings. The technical equipment involved during the experiments have been extensively described in the modern literature [6, 14]. In the following paper, an original experimental set-up is elaborated in order to estimate the wear of micro-slide bearings (fig. 1). This device allows to implement sufficiently wide range of mass loads corresponding to the applied force from 0.00981 up to 1.96 N. The laboratory investigations are carried out by using integrated system that combines of a data acquisition hardware and a computer with

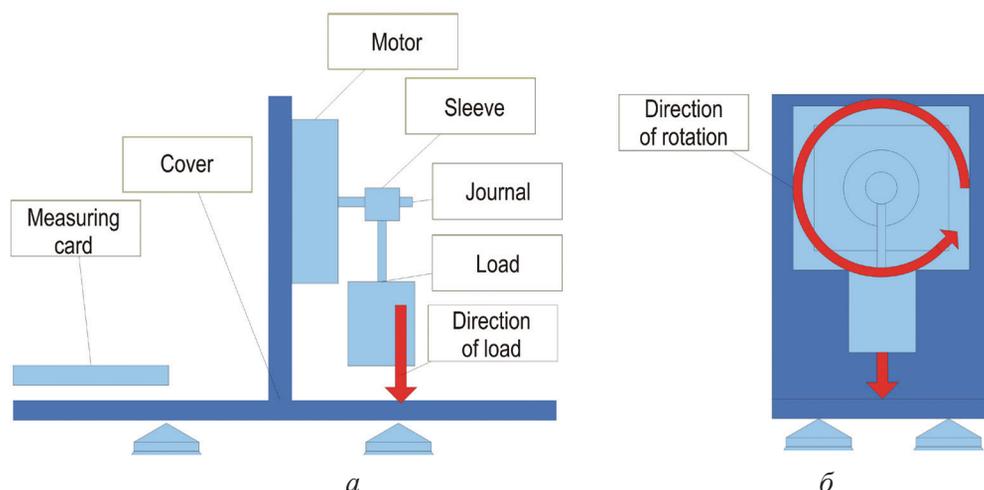


Fig. 1. Block diagram of the slide micro-bearing wear tester: side view (a), front view (b) [15]

programmable software for measuring the process parameters and its results. The measuring time, supply voltage, distance traveled by micro-bearings and their RPM (revolutions per minute) speed are computed during the experimental investigations.

The paper [16] deals with the surface properties of abrasive bearings and its performance requirements considering various design parameters. The obtained results show a clear relationship between roughness, material properties, vibration amplitude and hardness of the material used in this study. The relationships between surface topography parameters and their desired properties have been exhaustively discussed in the papers [17–20].

The objective of this paper is to recognize the surface properties of journal and sleeve due to their exposure duration.

Experimental. The tests are realized by using the GEMBIRD’s slide micro-bearings that are used in the computer’s cooling system. Their dimensions are as follows: diameter of the journal Φ 3 mm and length of 22 mm, sleeve outer diameter Φ 8 mm, inner diameter Φ 3.12 mm and length of 7 mm.

The chemical composition of the bearing elements is determined using **Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)** Analyser manufactured by Oxford Instruments Analytical (UK). Chemical composition of these materials is illustrated in tabl. 1. The hardness $H = 16.8$ GPa and Young’s modulus $E = 229$ GPa of the investigated bearing’s journal are determined experimentally using Nanoindenter 750 Ubi Hysitron (USA).

Table 1. The chemical composition of elements slide micro-bearings (wt.%)

Element	Cr	Al	S	Ti	Si	Cu	Sn	Fe
Journal	7,8	1,0	0,3	1,1	0,6	–	–	balance
Sleeve	–	–	–	–	–	15,0	$\leq 0,05$	balance

The slide micro-bearings are subjected to operating process with the following parameters: time (t) 48, 168 and 336 h and load (F): 1.47 N. Lubrication is done by the engine oil 5W30. The experiments are carried out at a temperature of 20 ± 1 °C.

The measurements of surface roughness are performed before and after operating process. The Mitutoyo SurfTest SI-210 profilometer (Japan) and the MicroXAM-800 optical profilometer (Japan) are utilized during the tests with the measuring section of the 5.75 mm and the scanning area of $140 \times 140 \mu\text{m}^2$, respectively. The measurements are realized four times for each roughness profile and an appropriate averaging of the obtained results has allowed for increasing the reliability of measurements. During the tests, the following surface roughness parameters are measured (according to PN-EN ISO 4287: 1999): R_a – arithmetical mean deviation of the assessed profile, R_q – root mean squared roughness parameter, R_z – parameter based on the five highest peaks and lowest valleys over the entire sampling length.

Structural research tests are performed by the scanning electron microscope (SEM) manufactured by the Mira of Tescan Company (Czech Republic).

During the tests, the surface of the bearings before and after operating process is evaluated once again by means of the atomic force microscope (AFM) NT-206 (Belarus) and SEM. The AFM scanning area is chosen as $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and the resolution 256×256 points. The friction coefficient is evaluated using AFM NT-206 in the regime of lateral force microscopy. Scanning area is settled as $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ and the movement speed is $1.55 \mu\text{m/s}$. The measurement is made in the static (contact) mode.

The mass measurement is realized using analytical balance Radwag XA-110 manufactured by the Radwag Company (Poland). The analytical balance has allowed for precise mass measurement in well-defined conditions. The measuring range of the analytical balance is from the value of 1 mg up to 100 g and its accuracy is equal to 0.01 mg. The elements of tested slide bearings are washed before measurements three times. Washing process is done in an ultrasonic washer by using ethyl alcohol 96 % at a temperature of 40 °C. After washing of samples, they are dried applying warm air.

Results and discussion. In order to execute the experiment, an original computer program is implemented for the purpose of determining the time history of the realized process. Such a computer program allows to save the bearing load manually as well as the diameter of the journal.

In tab. 2 variations of the mass of bearing elements are presented as a function of the experiment duration. The RPM speed resulted from the recommended catalog settings provided by the manufacturer. As a result of the carried out tests, different wear of the surface layer is obtained.

The value of the roughness influence the tribological properties of bearing [11, 18, 19]. A variation of the surface geometry is presented in tab. 3 and 4 for various process parameters. The obtained results clearly show that the time of operating process influences (a specially $t = 336$ h) a change of the R_z parameter. The surface is

superfinished when one of the lowest time periods ($t = 48 h$ and $t = 168 h$) are used. An increase of the surface roughness is achieved just after extending the operating time till 336 h. Comparing the measurement results before and after the operating process, valuable information regarding the wear rate is achieved. The incompatibility of surface roughness results in different measurement methodologies that are provided by the Mitutoyo SurfTest SI-210 profilometer and the MicroXAM-800 optical profilometer.

Table 2. The process parameters and test results

Time t [h]	Load F [N]	RPM	Distance [m]	Power supply voltage [V]	Mass [g]		Loss, 10^{-3} [g]		Loss [%]	
					journal	sleeve	journal	sleeve	journal	sleeve
initial state	–	–	–	–	0.84300	1.53529	–	–	–	–
48	1.47	3640	81877	11.97	0.84157	1.51797	1.43	17.32	0.002	0.01
168	1.47	3580	337020	12.01	0.84053	1.50755	2.47	27.74	0.003	0.02
336	1.47	3520	660550	12.00	0.83594	1.50720	7.06	28.09	0.008	0.02

Table 3. Surface roughness parameters of the journal of slide micro-bearing: in the initial state and after operating process – Mitutoyo SurfTest SI-210

Time [h]	Load [N]	R_z [μm]	R_o [μm]	R_q [μm]
Initial state		0.741 \pm 0.334	0.024 \pm 0.006	0.053 \pm 0.030
48	1.47	0.685 \pm 0.253	0.037 \pm 0.015	0.063 \pm 0.030
168		0.518 \pm 0.040	0.031 \pm 0.010	0.052 \pm 0.021
336		1.255 \pm 0.238	0.028 \pm 0.005	0.058 \pm 0.012

Table 4. Surface roughness parameters of the journal of slide micro-bearing: in the initial state and after operating process – optical profiler MicroXAM-800

Time [h]	Load [N]	R_z [nm]	R_o [nm]	R_q [nm]
Initial state		194 \pm 29	26.6 \pm 1.3	36.3 \pm 5.4
48	1.47	235 \pm 31	35.5 \pm 3.2	48.8 \pm 8.7
168		198 \pm 20	35.5 \pm 2.5	44.4 \pm 5.8
336		286 \pm 29	38.7 \pm 3.9	52.7 \pm 5.3

The surface roughness has a significant influence on the oil clearance height. An influence of the roughness height on the change of oil clearance height is particularly important in slide bearings with the small-sized bearings, e. g. from 1 mm to 50 mm [10, 21].

Typical symptoms of mechanical wear after the research tests on the surface of friction elements are observed. The results by using SEM (fig. 2) and the MicroXAM-800 optical profilometer (fig. 3) are obtained. A large number of parallel scratches and micro-recesses have been created on the surface for each tested bearings.

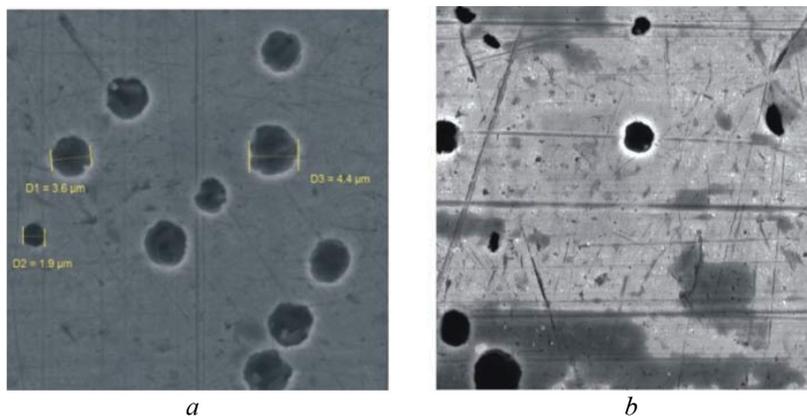


Fig. 2. Photograph of the bearing's journal surface, magnification 10,000x: in the initial state (a) and after operating process (b), process parameters: time $t = 48$ h, load $L = 1.47$ N

The depth of scratches is round about $0.6 \mu\text{m}$ (fig. 3, *f, h*). They are covered with soft layer simultaneously. This thin layer appears from oil and surface material as result of the contact load. The higher values of R_z and R_q surface roughness of the tested journals are detected for the purpose of comparing journal in the initial state. The deeper nano-scratches and micro-recesses are observed on the micro-bearing journals surface when they are used longer working time. The journals have many pores of diameters ranging from 2.0 up to $4.5 \mu\text{m}$ (fig. 2). The pores are formed during the pressing and sintering of powders of the sleeve, and they are also observed. The depth of pores on the sleeve is included in the following range $0.1\text{--}1.5 \mu\text{m}$. The pores have facilitated distribution of the grease during an operation. Their diameters do not show any changes after testing.

The surface topography of the journals of the tested micro-slide bearings is shown in Fig. 4. The presented topographies include values of R_a and R_q surface roughness parameters. As also shown in a macro scale, the increased values of roughness parameters are observed for journals of the tested bearings. The surface topography of the journal and sleeve slide are used to determine the surface roughness. Such surface roughness values of the friction elements have an important influence on the oil clearance height of slide journal micro-bearings. Furthermore, the oil clearance height has an influence on the change of fluid flow and operational parameters [8, 10, 11, 16, 18, 19, 21].

Measurement of the coefficient of friction between the Si tip and the tested micro-bearing (tab. 5) is performed in the static (contact) mode on the NT-206 atomic force microscope. The obtained values of the friction coefficient are very low. The friction forces have insignificant values and the roughness of tested surfaces is equal or less to the surface in the initial state. This layer work as additional lubricant dispread randomly over the surface and can explain work of micro-bearing with the load at 1.47 N till 336 h almost without wear.

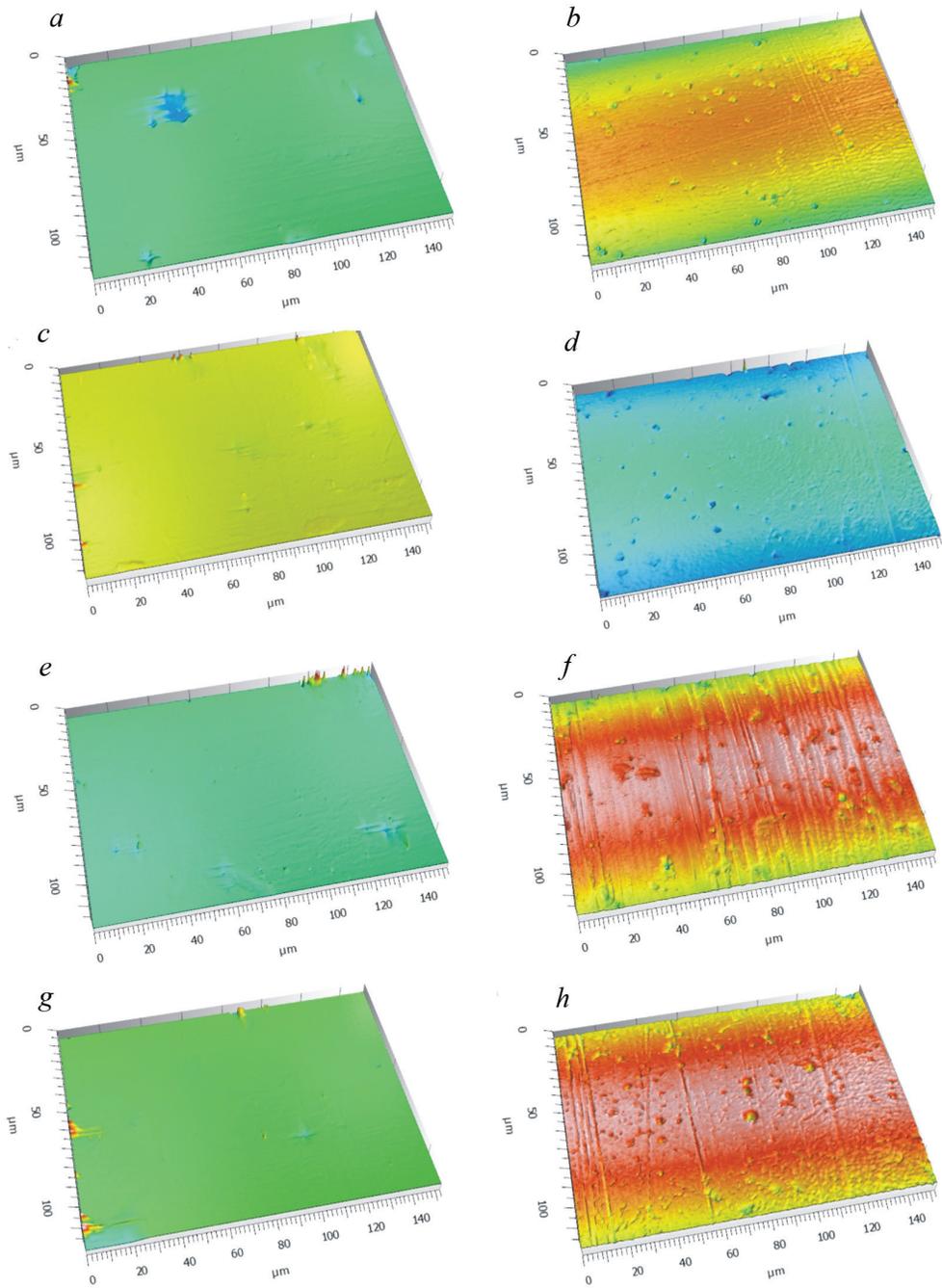


Fig. 3. Surface topography of the bearing's journal (*a*) and sleeve (*b*) in the initial state and bearing's journal (*d, f, h*) and sleeve (*c, e, g*) after operating process. Process parameters: time $t = 48 h$ and load $F = 1.47 N$ (*c, d*); time $t = 168 h$ and load $F = 1.47N$ (*e, f*); time $t = 336 h$ and load $L = 1.47 N$ (*g, h*)

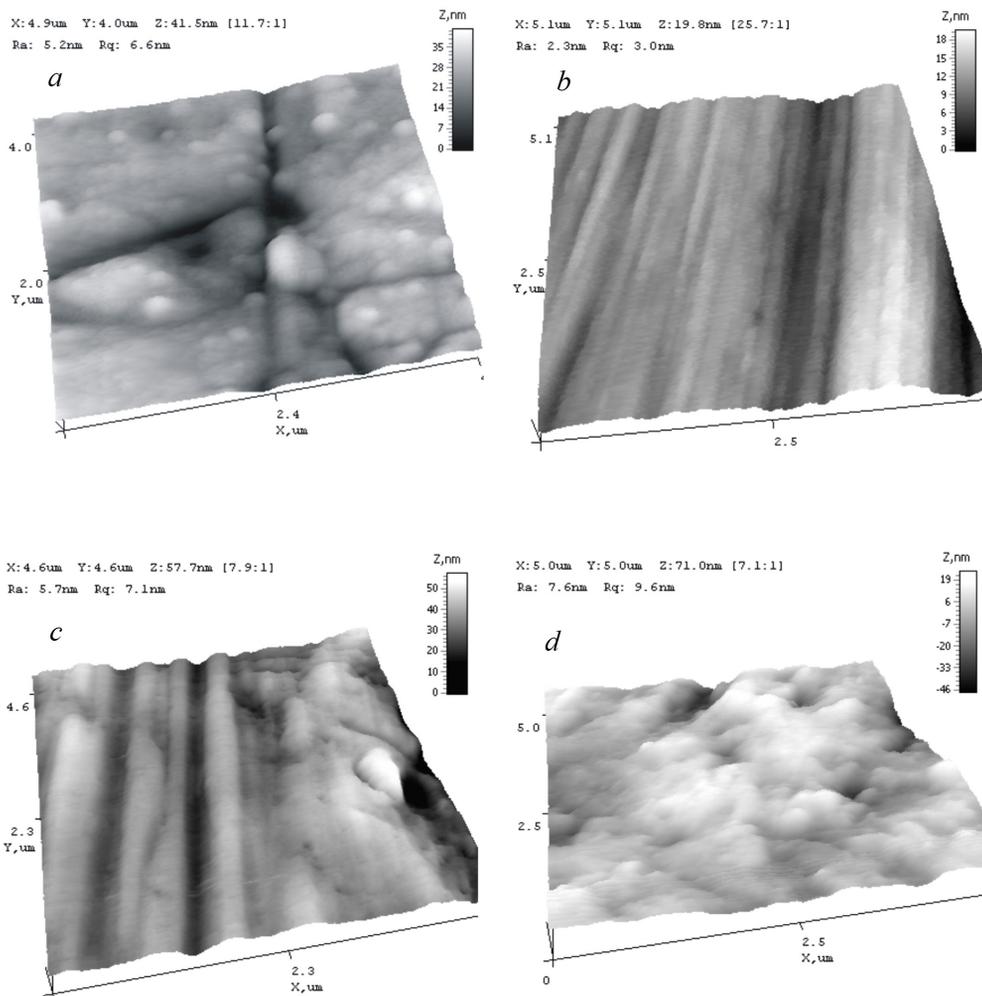


Fig. 4. Surface topography of the tested journals of slide micro-bearings. Process parameters: journal bearing in the initial state (a), time $t = 48$ h and load $F = 1.47$ N (b); time $t = 168$ h and load $F = 1.47$ N (c); time $t = 336$ h and load $L = 1.47$ N (d)

Table 5. The results of friction coefficient obtained for tested micro-bearings

Load [N]	Time [h]	Roughness parameters on area $5 \times 5 \mu$		Coefficient of friction	Friction forces
		R_a [nm]	R_q [nm]		[nN]
Initial state		5.2	6.6	–	–
1.47	48	2.3	3.0	–	–
	168	5.7	7.1	0.0024 ± 0.0001	1.20 ± 0.04
	336	7.6	9.6	0.0103 ± 0.0012	5.1 ± 0.6

Conclusion. The research results obtained as a part of the following work allows to determine an influence of the selected operating parameters on a surface condition of the investigated slide micro-bearings. It is clearly shown that the time of operating process causes insignificant variations of the roughness parameter R_a and significantly reduces a mass of the tested elements.

The roughness and wear of the sleeves and journals are slightly larger than they are obtained in the initial state. Extending of the exposure duration causes an increase of the chosen roughness parameters.

The study was supported by ImBeing project, Towards Intelligent Micro-Bearings – Tribological Aspects, (IMBeing-FP7-PEOPLE-2013-IRSES-612593) within the 7th Framework Programme of the European Commission.

References

1. Bhushan, B. Springer Handbook of Nano-technology / B. Bhushan. – Berlin, 2004. – 1222 p.
2. Wierzcholski, K. A new concept of the changes of memory capacity of fluid dynamics HDD micro-bearings / K. Wierzcholski // *Tribologia*. – 2008. – Vol. 39, № 4. – P. 220.
3. Wierzcholski, K. Characterization of nano-grooved superficial layer of computer microbearings / K. Wierzcholski, A. Miszczak, A. Khudoley // *Tribologia*. – 2011. – Vol. 6, № 240. – P. 257–267.
4. Wierzcholski, K. Measurement of non used microbearing occurring in computer HDD Seagate Barakuda / K. Wierzcholski, A. Miszczak, A. Khudoley // *Journal of KONES*. – 2011. – Vol. 18, № 2. – P. 477–482.
5. Ünlü, B.S. Determination of friction coefficient in journal bearings / B. S. Ünlü, E. Atik // *Materials and Design*. – 2007. – Vol. 28. – P. 973–977.
6. Dowson, D. History of Tribology. 2nd Edition / D. Dowson. – London : Professional Engineering Publishing, 1998. – 768.
7. Czaban, A. Topography of rolling bearings cooperating surfaces measured with an atomic force microscope / A. Czaban, A. Miszczak // *Tribologia*. – 2011. – Vol. 5. – P. 31–38.
8. Butt, H.-J. Force Measurements with the Atomic Force Microscope: Technique, Interpretation and Applications / H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl // *Surface Science Reports*. – 2005. – Vol. 59, № 1–6. – P. 1–152.
9. Bhushan, B. Applied Scanning Probe Methods VII / B. Bhushan, H. Fuchs. – Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 338.
10. Miszczak, A. Surface topography analysis of sleeves with micro-grooves of slide micro-bearings / K. Wierzcholski, A. Miszczak // *Tribologia*. – 2012. – Vol. 3. – P. 103–110.
11. Miszczak, A. Surface topography of operated slide journal micro-bearings used in computer fans / A. Miszczak, A. Czaban, W. Labuda // *Journal of KONES Powertrain and Transport*. – 2012. – Vol. 19, № 4. – P. 457–463.
12. Bhushan, B. Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology / B. Bhushan. – Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 816 p.
13. Budinski, K. G. Friction testing / K.G. Budinski, P. J. Blau // *ASM handbook*. – 2000. – Vol. 8.
14. Khonsari, M. M. Applied Tribology / M. M. Khonsari, E. R. Booser // *Bearing design and lubrication*. 3rd Edition. – 2017.
15. Syrayezhkin, S. The report of the internship carried out within the project ImBeing / S. Syrayezhkin. – Poland : report (not published) on the secondment IMBeing, 2014. – 1–4.
16. Miszczak, A. A Method of the Wear Prognosis of Slide Bearings / A. Miszczak, K. Wierzcholski // *Archive of Mechanical Engineering*. – 2014. – Vol. LXI, № 4. – P. 553–570.
17. Kung, K. Y. Effects of Surface Roughness on Dynamic Squeeze Behavior of Partial Journal Bearings with Finite Width / K. Y. Kung, C. H. Hsu, P. C. Chen, J. R. Lin // *Proceedings of the 5th*

WSEAS International Conference on Applied Mathematics, 2004 / World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS). – USA, 2004. – P. 25.

18. Zhang, W. M. Random surface roughness effect on slider microbearing lubrication / W. M. Zhang, G. Meng, Z. K. Peng // Micro & Nano Letters. – 2010. – Vol. 5, № 5. – P. 347–350.

19. Dymarski, C. Influence of surface roughness on work of water lubricated main shaft bearing with polymer bearing bush / C. Dymarski, W. Litwin // Tribologia. – 2007. – Vol. 1. – P. 37–48.

20. Grzesik, W. Effect of the machine parts surface topography features on the machine service / W. Grzesik // MECHANIK. – 2015. – Vol. 8–9. – P. 587–593.

21. Miszczak, A. Surface topography of operated slide journal micro-bearings used in HDD / A. Miszczak // Journal of KONES Powertrain and Transport. – 2012. – Vol. 19, № 4. – P. 449–456.

УДК 621.891:546.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСМ

Т. А. Кузнецова¹, А. А. Рогачев², В. А. Лапицкая¹,
Р. Э. Трухан³, В. Ю. Цветков⁴, С. А. Чижик¹

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

²Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

³Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

⁴Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

Исследована морфология и триботехнические свойства многослойных металл-углеродных покрытий на микро- и наноуровне. Углеродная компонента покрытия осаждалась импульсным катодно-дуговым методом, металлическая – с использованием дугового разряда постоянного тока. Покрытия подвергали отжигу при температуре 350 °С на воздухе. Методом микроскопии латеральных сил с применением многопроходной методики определены коэффициенты и силы трения покрытий. Установлено возрастание коэффициентов трения после отжига нанесенных слоев.

Ключевые слова: многослойные металл-углеродные покрытия, отжиг, атомно-силовая микроскопия (АСМ), морфология поверхности, многопроходное трение.

Введение. Покрытия на базе аморфного углерода *a*-C обладают высокой твердостью, износостойчивостью, химической стойкостью [1, 2]. Низкий коэффициент трения и хорошая теплопроводность делают такие покрытие идеальными для работы с небольшим количеством смазки и даже без смазки. Главной причиной, ограничивающей применение *a*-C-покрытий в машиностроении и металлообработке, являются низкая адгезия, высокие внутренние напряжения и невысокие температурные интервалы работы покрытий. Одно

из направлений улучшения их свойств – это формирование легированных многослойных покрытий на основе углерода. Введение металла в объем углеродной матрицы позволяет модифицировать ее свойства, а тонкий подслоя металла способствует улучшению адгезии с подложкой, формированию межфазных слоев, снижающих внутренние напряжения, дает возможность направленно управлять триботехническими свойствами. При разработке новых многослойных *a*-C:Me-покрытий, выбор оптимального состава и последовательности слоев является важным технологическим приемом управления триботехническими характеристиками всей тонкопленочной системы, особенно для тонких покрытий толщиной 200–500 нм. Оптимальным оборудованием контроля свойств поверхности для таких объектов является АСМ [3–5]. АСМ в режиме микроскопии латеральных сил позволяет определять силы и коэффициенты трения на поверхности покрытий и отдельных слоев в дополнение к топографии и шероховатости [6, 7]. При размерах контакта между зондом и поверхностью диаметром десятки нанометров в трибоиспытаниях с использованием АСМ не возникает обширной зоны деформации в подложке, которая часто приводит к отслаиванию покрытия [8–10], что не вполне подходит для *a*-C:Me-покрытий, где адгезия является критичным параметром. При трибоиспытаниях методом АСМ подвергаются деформации и участвуют в процессе трения только нанометровые слои поверхности, что позволяет регистрировать изменения в тонких межфазных слоях, образующихся, например, при отжиге [11, 12].

Целью данной работы являлось исследование морфологии и триботехнических свойств поверхности нанокomпозиционных многослойных металл-углеродных покрытий различной архитектуры на основе *a*-C и Ti в исходном состоянии и после отжига при 350 °C с использованием микроскопии латеральных сил в режиме многопроходного трения.

Материалы и методы исследования. Были изготовлены многослойные металл-углеродные покрытия следующих видов (табл. 1). Ti–(Ti+*a*-C) – № 1; Ti–(Ti+*a*-C)–*a*-C – № 2; Ti–(TiN+*a*-C)–*a*-C – № 3; Ti–(TiN+*a*-C) – № 4; TiN–(Ti+*a*-C) – № 5. Углеродная компонента покрытия осаждалась импульсным катодно-дуговым методом при следующих параметрах: частота следования импульсов 15 Гц, напряжение разряда 350 В. Легирование азотом происходило за счет распыления при парциальном давлении азота в камере 5×10^{-2} Па. Металлическая компонента формировалась с использованием дугового разряда постоянного тока при токе дуги 70 А. В качестве катода использовали титан марки ВТ-100. Толщина слоистого покрытия зависела от его архитектуры и находилась в интервале от 300 до 500 нм. Покрытия подвергали отжигу при температуре 350 °C на воздухе в течение получаса.

Исследования морфологии поверхности проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа MPP-12120-10 (производство Bruker, США) с паспортным радиусом зонда 8 нм

и паспортной жесткостью консоли 5 Н/м. После оценки зонда согласно программе обработки данных «NanoScope Analysis» с помощью опции «Tip Qualification» радиус закругления острия был определен на уровне 42 нм, а жесткость консоли – 6,2 Н/м. Для калибровки зонда использовали эталонные образцы титан RS-12M (для острия) и сапфир (для консоли).

Средние значения коэффициентов для нанокomпозиционных многослойных металл-углеродных покрытий до и после термообработки

Покрытие	До термообработки			После термообработки		
	Kfr	Ffr, мкН	R _a , нм	Kfr	Ffr, мкН	R _a , нм
Ti-(Ti+a-C)	0,086	37,2	0,12	0,111	46,9	0,19
Ti-(Ti+a-C)-a-C	0,082	37,5	0,95	0,093	41,4	1,60
Ti-(TiN+a-C)-a-C	0,081	35,7	0,44	0,112	48,5	1,00
Ti-(TiN+a-C)	0,089	38,4	0,73	0,129	52,2	0,52
TiN-(Ti+a-C)	0,110	40,8	1,23	0,120	50,6	0,72

Многопроходное трение в 200 циклов на многослойных нанокomпозиционных металл-углеродных покрытиях проводилось с использованием атомно-силового микроскопа НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) в контактном режиме с использованием стандартного кремниевого кантилевера типа NSC-11 (MicroMash, Эстония) с радиусом закругления острия 50 нм, с жесткостью консоли 3 Н/м. Обработка экспериментальных данных выполнялась на специализированном программном обеспечении SpmToFriction, разработанном в БГУИР.

Результаты и обсуждение. Морфология исследованных нанокomпозиционных многослойных металл-углеродных покрытий представляет собой гладкую подложку с характерными для a-C крупными кластерными образованиями, равномерно распределенными по поверхности. Количество кластеров не превышает 5 % площади. На ровной поверхности выявлена микроструктура, часто характерная для аморфных материалов, когда зерна не имеют явных границ при размере менее 100 нм (рис.1, а). После термообработки (ТО) все структурные элементы покрытия Ti-(Ti+a-C) уменьшились приблизительно вдвое, при этом количество более крупных образований увеличилось. R_a покрытия в исходном виде составляла 0,12 нм на поле 5 × 5 мкм, после ТО – 0,19 нм. Различие между образцами состоит в размере кластерных частиц. В покрытии Ti-(Ti+a-C) они наименьшие и составляют 100–200 нм, в покрытии Ti-(Ti+a-C) – a-C – наибольшие с размером 400–600 нм.

Графики изменения K_{тр} от количества циклов для покрытий Ti-(Ti+a-C) и Ti-(Ti+a-C)-a-C представлены на рис. 2 и 3.

Из графика на рис. 2 видно, что после проведения термообработки коэффициент трения покрытия увеличился. До термообработки K_{тр} не претерпевал сильных изменений, его значение после 5-го цикла не превышало 0,09 и не опускалось ниже 0,08. После термообработки K_{тр} резко увеличивался на пер-

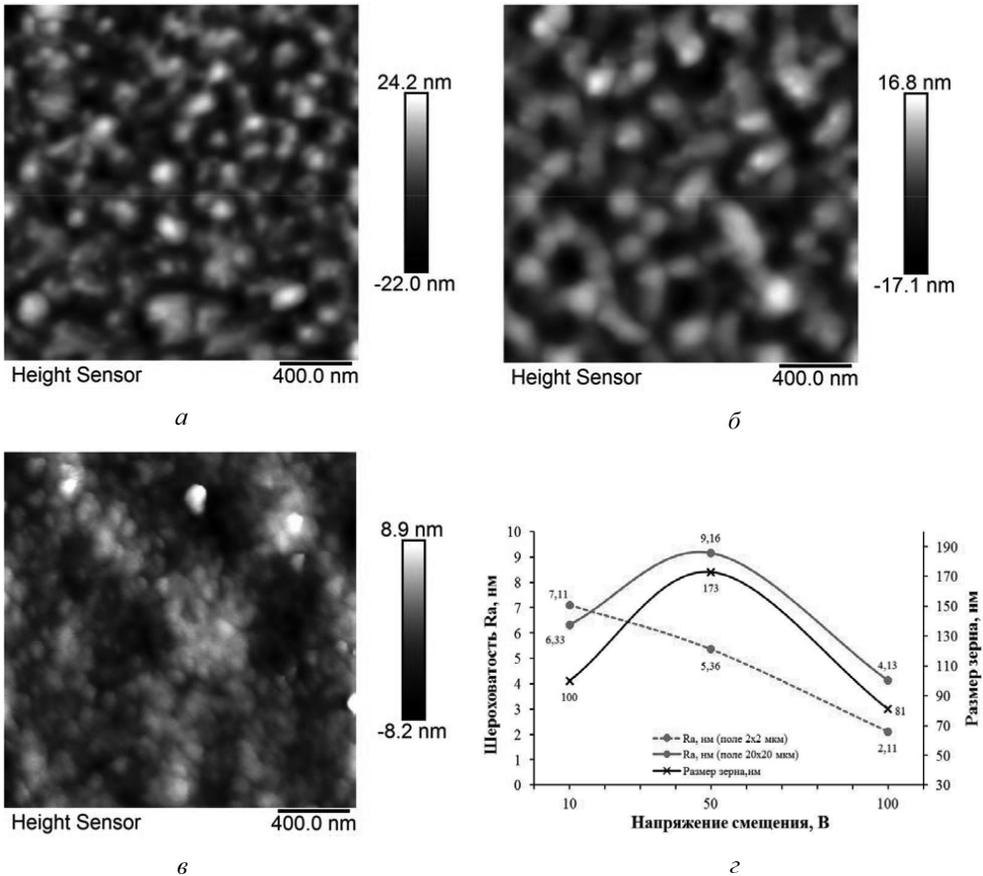


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности многослойных металл-углеродных покрытий до (а, в) и после (б, г) термообработки при 350 °С, поле сканирования 5×5 мкм: а, б – Ti-(Ti+a-C); в, г – Ti-(Ti+a-C)-a-C

вых пяти циклах, но дальше постепенно уменьшался и находился в пределах 0,10–0,11.

Зависимость для покрытия Ti-(Ti+a-C)-a-C представлена на рис. 3. $K_{тр}$ для покрытия в исходном состоянии находился практически в тех же пределах, что и $K_{тр}$ для предыдущего образца. $K_{тр}$ уменьшился до значения 0,79 в 45-м цикле, затем следует плавный рост его значения до 0,085. После ТО $K_{тр}$ возрастает и увеличивается от значения 0,087 в первом цикле до 0,097 в 95 цикле, за чем следует уменьшение коэффициента до 0,90.

Для покрытия Ti-(TiN+a-C)-a-C $K_{тр}$ также увеличивается после термообработки, но не претерпевает сильных изменений в процессе испытаний и монотонно возрастает от 0,11 на первых циклах до 0,12 на двухсотом. $K_{тр}$ исходного покрытия находится в диапазоне от 0,077 до 0,083. Для покрытия Ti-(TiN+a-C) значения коэффициента трения отличаются у образца до и после термообработки. До термообработки значение коэффициента лежит в пределах



Рис. 2. Зависимость $K_{тр}$ от количества сканирований для покрытия Ti-(Ti+a-C)

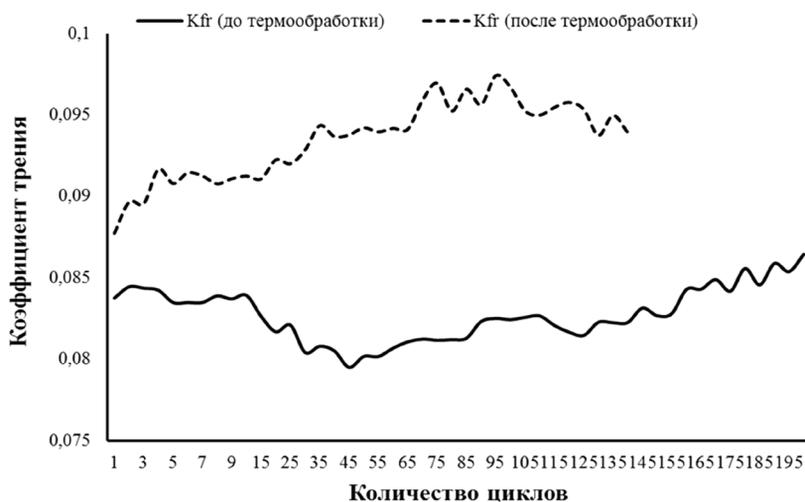


Рис. 3. Зависимость $K_{тр}$ от количества сканирований для покрытия Ti-(Ti+a-C)-a-C

от 0,086 до 0,097. Термообработка, как и в предыдущих случаях, влечет за собой повышение значения коэффициента трения.

Средние значения коэффициента трения и силы трения для нанокomпозиционных многослойных металл-углеродных покрытий различной архитектуры до и после термообработки представлены в таблице.

По результатам проведенных испытаний на трение, которые обеспечивают напряжения в контакте на поверхности данных покрытий 3,0–3,4 ГПа, можно сделать некоторые выводы об архитектуре покрытий. Дополнительный слой a-C значительно улучшает триботехнические характеристики, особенно после ТО. Замена слоя Ti на слой TiN однозначно ухудшает $K_{тр}$ покрытий, осо-

бенно в исходном состоянии. Замена слоя $Ti+a-C$ на слой $TiN+a-C$ ухудшает характеристики после ТО, не изменяя их у исходной пленки. Дополнительный слой $a-C$ может исправить ухудшение триботехнических характеристик от замены слоя $Ti+a-C$ на слой $TiN+a-C$.

Заключение. Методом АСМ определена морфология и шероховатость поверхности нанокпозиционных многослойных металл-углеродных покрытий различной архитектуры на основе слоев Ti , $a-C$ и TiN . Установлено, что термообработка при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ не изменяет морфологию поверхности покрытий, но значительно увеличивает коэффициент трения покрытий, определенный микроскопией латеральных сил. Данное увеличение возможно за счет образования особых наноструктурированных межфазных слоев карбо- и карбонитридных соединений при данных условиях термообработки.

Наименьший коэффициент трения для покрытия $Ti-(Ti+a-C)-a-C$ увеличивается после термообработки в 1,13 раза до величины 0,093.

Работа выполнена при поддержке гранта ГКНТ-Кумай № Т17КИГ-009.

Литература

1. Anishchik, V. M. Electron Field Emission and Surface Morphology of $a-C$ and $a-C:H$ Thin Films / V. M. Anishchik [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 482, № 1–2. – P. 248–252.
2. Углов, В. В. Взаимосвязь микроструктурного состояния поверхности и механических свойств углеродных и металл-углеродных покрытий, формируемых плазменно-усиленным химическим вакуумным осаждением / В. В. Углов [и др.] // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 5–11.
3. Micro-and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces. S. A. Chizhik [et al.]. Recent Advances in Mechatronics / Ed.: R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
4. Kuznetsova, T. A. Tribology properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode / T. A. Kuznetsova [et al.] // IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering. 2017. – V. 256. – P. 114–119.
5. Погоцкая, И. В. Определение модуля упругости нанопокровтий методом атомно-силовой микроскопии / И. В. Погоцкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // Механика машин, механизмов и материалов. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 43–48.
6. Суханова, Т. Е. Исследование влияния модификации мультиблочных (сегментных) сополиэфиримидов кремнийорганическим полисилоксановым полимером с помощью зондовых методов / Т. Е. Суханова [и др.] // Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – № 2. – С. 69–77.
7. Кузнецова, Т. А. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Н. В. Чижик, Т. И. Ширяева // Приборы и методы измерений. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 41–45.
8. Andreyev, M. Ion-beam coatings based on Ni and Cr with ultradispersed diamonds – structure and properties / M. Andreyev [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78, № 2–4. – P. 451–454.
9. Кузнецова, Т. А. Методика исследования наноструктурных вакуумных покрытий методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Л. В. Маркова, М. А. Андреев // Методол. гич. аспекты скан. зондовой микроскопии. VIII Междунар. семинар. Минск : ИТМО НАН Беларуси. – 2008. – С. 181–187.
10. Кузнецова, Т. А. Исследование износостойкости комбинированных вакуумных электродуговых покрытий на основе $ZrHf$ / Т. А. Кузнецова, М. А. Андреев, Л. В. Маркова // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 5. – С. 521–529.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ АНТИФРИКЦИОННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ТЕСТОВ В СМАЗОЧНОЙ СРЕДЕ

О. О. Щербакова, Т. И. Муравьева, Д. Л. Загорский

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

Работа посвящена изучению антифрикционных железосодержащих сплавов после трибологических испытаний в смазке. Испытания проводили по схеме колодка–ролик. Для исследования поверхности образцов применялся комплексный метод микроскопии (СЭМ с элементным анализом и СЗМ). Обнаружено, что после испытаний на поверхности колодки имеются округлые твердые частицы. Эти частицы остаются на поверхности и, обкатываясь в смазке, создают при этом своеобразный защитный каркас, способствующий более стабильной работе контактной пары. Изучение поверхности ролика показало, что образовавшаяся пленка вторичных структур распределяется по поверхности тонким равномерным слоем, защищающим его поверхность от повреждений.

Ключевые слова: антифрикционные сплавы, трибологические испытания, сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Введение. Алюминиевые сплавы являются перспективными материалами, применяемыми в различных областях машиностроения. В частности, их все чаще используют при изготовлении подшипниковых узлов различных машин и механизмов, где они постепенно вытесняют дорогостоящие бронзы [1]. В настоящее время решаются следующие задачи: во-первых, удешевление самих алюминиевых сплавов, во-вторых, значительное расширение функциональных возможностей, создание сплавов с заранее заданными характеристиками. Эти задачи могут решаться, например, за счет экономного легирования и совершенствования методов термообработки. Еще одним оригинальным направлением является поиск возможностей использования вторсырья (легирование железом) [2]. В этих случаях основой комплексного подбора легирующих элементов служат фазовые диаграммы многокомпонентных систем [3].

Авторами настоящей статьи ранее был проведен цикл работ по изучению влияния различных легирующих элементов на структуру и свойства новых антифрикционных алюминиевых сплавов [3, 4]. В этих работах проводились исследования исходных структур поверхностей сплавов, а также после проведения трибологических испытаний. Однако при проведении триботестов применялся экспресс-метод изучения трибологических свойств, который предусма-

тривал испытания без смазки (моделировались условия работы в экстремальных режимах).

Целью данной работы являлось изучение процессов, происходящих на поверхности контактной пары, после трибологических испытаний в смазочной среде, что соответствует штатной работе подшипникового узла.

Материалы и методы исследования. В работе изучался железосодержащий антифрикционный сплав на основе алюминия системы Al-5%Si-4%Cu-6%Sn+Fe. Железо добавляли около 1 %, кроме того в небольших количествах добавляли Pb, Bi, Mn и др.

Основными методами исследования были электронная и зондовая микроскопии. Для электронно-микроскопических исследований использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) QUANTA 650 с детектором вторичных электронов и энергодисперсионным анализатором EDAX. Изображения получали при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Для изучения поверхности на микро- и наноуровне применялся сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) «Smart SPM™» в режиме тэйпинга. Использовались кантилеверы fpN10, радиус закругления – 10–25 нм, жесткость балки – 10–20 Н/м, резонансная частота ~250 кГц.

Результаты исследований и их обсуждение. Трибологические исследования, проводимые ранее по экспресс-методике (без смазки) [2], вследствие экстремально высоких температур в контактной зоне не позволяли детально исследовать механизмы изнашивания и процессы, происходящие на контактных поверхностях в процессе трения.

В настоящей работе триботесты проводили в смазочной среде: эксперименты были более длительными и лучше моделировали эксплуатацию при нормальных условиях.

Электронно-микроскопические исследования поверхностей контактной пары «колодка (из исследуемого сплава)–ролик (Сталь 45)» представлены на рис. 1 и 2.

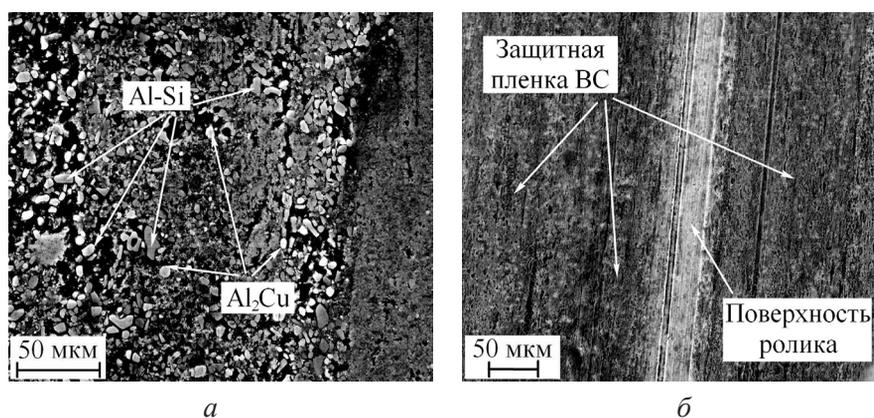


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхностей контактной пары после испытаний в смазке при давлении 20 МПа, полученные с использованием детектора вторичных электронов: *а* – колодка, *б* – ролик

Из рис. 1 видно, что на поверхности контактной пары прослеживаются полосы, ориентированные в направлении трения, причем на поверхности ролика они более выражены, чем на поверхности колодки. Отметим, что на поверхности колодки находится множество частиц округлой формы. Очевидно, такая конфигурация связана с их обкатыванием в жидкой смазочной среде при трении. Рентгеноспектральный анализ показал, что эти частицы состоят в основном из кремния (Al-Si) и меди (Al₂Cu) (рис. 1, *a*). Последнее, очевидно, и является причиной высокой твердости таких частиц. Поверхность ролика после испытаний сильно отличается от исходной: на ней хорошо видна темная равномерно распределенная пленка вторичных структур (ВС) (рис. 1, *б*). Образование пленки ВС обусловлено процессом массопереноса химических элементов с поверхности колодки в процессе трения. При испытаниях в условиях смазочной среды гладкая и тонкая пленка ВС защищает поверхность ролика от изнашивания.

На рис. 2 приведено картирование области колодки, показанной на рис. 1, *a*, по основным легирующим компонентам сплава.

Картирование наглядно иллюстрирует распределение твердых кремниевых и медьсодержащих конгломератов на поверхности колодки. Они создают дополнительный каркас, предотвращающий дальнейшее разрушение более мягкой алюминиевой матрицы.

Для изучения пространственной геометрии контактных поверхностей был использован метод сканирующей зондовой микроскопии. Этот метод позволил определить параметры твердых округлых конгломератов на колодке, а также оценить толщину пленки вторичных структур (ВС) на ролике. На рис. 3 показаны изображения поверхности колодки и ролика после испытаний в смазке, полученные с видеокамеры СЗМ. Квадратами выделены области проведения исследований.

СЗМ-изображения поверхности колодки приведены на рис. 4 и 5.

На рис. 5 даны 3D-изображения соответствующих участков поверхностей колодки.

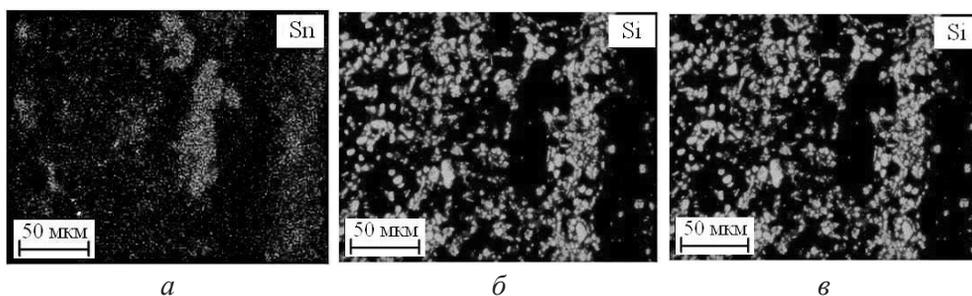


Рис. 2. Картирование поверхности колодки по основным легирующим элементам после трибологических испытаний в смазке: *a* – Sn; *б* – Si; *в* – Cu

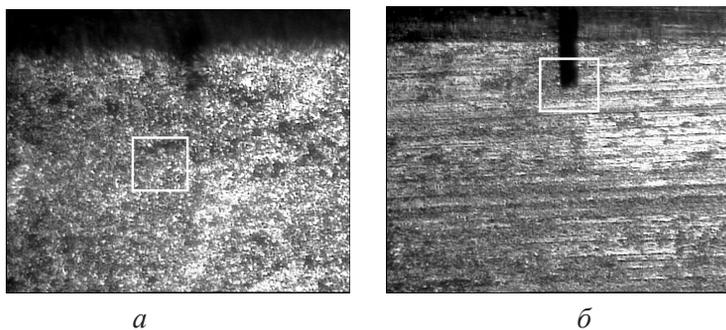


Рис. 3. Изображения контактных поверхностей после испытаний в смазке, полученные с видекамеры СЗМ (площадь выделенных областей – 100 мкм²): *а* – колодка; *б* – ролик

Для численного определения высот округлых частиц на СЗМ-изображениях были проведены секущие. Обработка данных рисунков и параметров секущих позволила определить высоту частиц на поверхности (см. табл.).

Проведенные исследования показали, что округлые фрагменты на поверхности колодки имеют неправильную форму: их длина и ширина колеблются от 1 до 10 мкм, а высота – от 0,1 до 1 мкм.

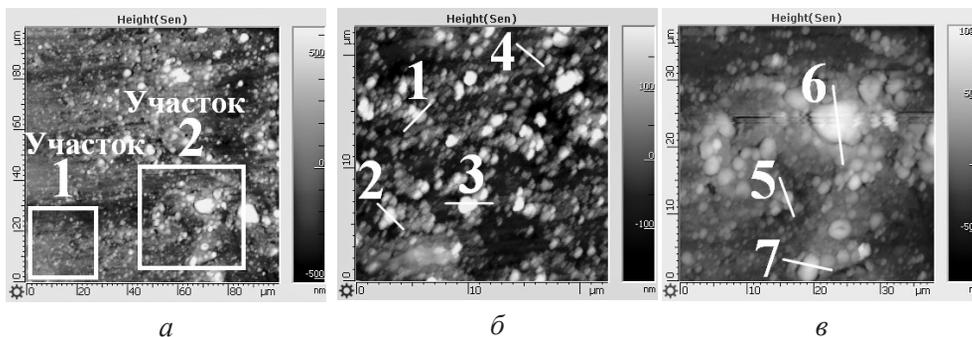


Рис. 4. Двумерное СЗМ-изображение поверхности колодки после испытаний в смазке: *а* – область сканирования 100 мкм, *б* – участок 1 (22 мкм), *в* – участок 2 (37 мкм)

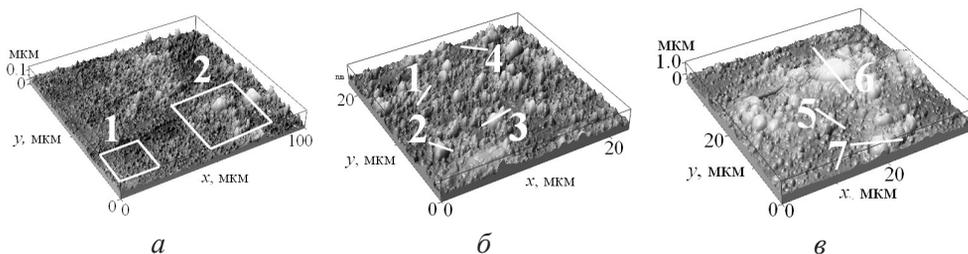


Рис. 5. 3D-изображение поверхности колодки после испытаний в смазке: *а* – область сканирования 100 мкм, *б* – участок 1 (22 мкм), *в* – участок 2 (37 мкм)

Высота частиц на поверхности колодки после испытаний

№ секущей	1	2	3	4	5	6	7
Высота частиц, нм	145	315	415	170	495	680	840

Результаты СЗМ-исследования ролика после испытаний в смазке представлены на рис. 6.

Полученные результаты подтверждают и дополняют данные электронно-микроскопических исследований. На рис. 6, б четко видна новая фаза, появившаяся на поверхности ролика после испытаний, представляющая собой пленку ВС. Для оценки ее толщины была проведена секущая 1 (рис. 6, б) на границе двух фаз. Результаты измерений представлены на рис. 7.

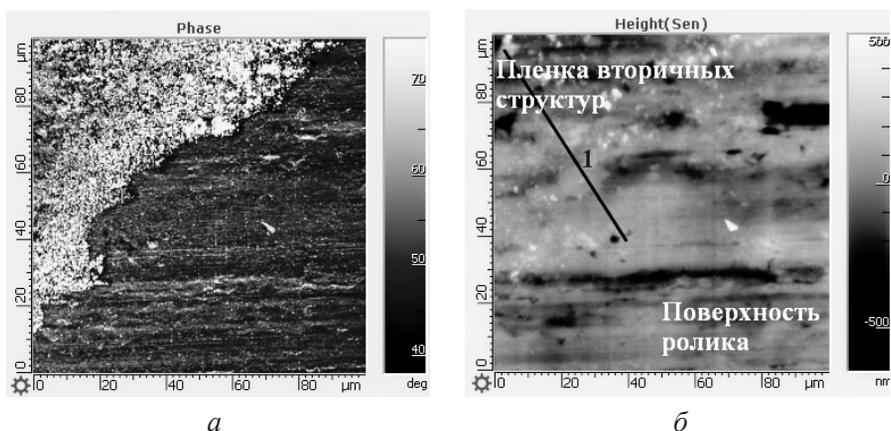


Рис. 6. СЗМ-изображение поверхности ролика после испытаний в смазке: а – фазовый контраст, б – топографический контраст



Рис. 7. Измерение толщины пленки ВС на поверхности ролика после испытаний: профиль секущей на границе фаз

Таким образом, СЗМ-исследования показали, что пленка вторичных структур на поверхности ролика после испытаний в смазке равномерно тонким слоем распределена на поверхности и имеет толщину около 0,1 мкм. Поведение пленки ВС является очень важным при условиях эксплуатации. В проводимых ранее исследованиях без смазки [2] было показано, что образующаяся пленка ВС неравномерно распределяется на поверхности и существенно различается по толщине (при этом ее толщина на порядок больше). В этом случае развитие неоднородности пленки ВС может приводить к задиру.

Заключение. Установлено, что на контактных поверхностях после испытаний в смазке происходит развитие характерного рельефа. На них прослеживаются полосы, ориентированные в направлении трения.

На поверхности колодки обнаружены частицы округлой формы, которые состоят из кремния (Al-Si) и меди (Al₂Cu) и обладают высокой твердостью. Они создают дополнительный каркас, предотвращающий дальнейшее разрушение более мягкой алюминиевой матрицы. Эти частицы имеют неправильную форму – их длина и ширина колеблются от 1 до 10 мкм, а высота – от 0,1 до 1 мкм.

Показано, что на поверхности образуется пленка вторичных структур, которая (при испытаниях в условиях смазочной среды) тонким слоем покрывает ролик и защищает его поверхность от повреждений.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 14-19-01033-П (проведение электронно-микроскопических исследований) и Гранта Президента РФ МК-871.2018.8 (изучение поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии).

Литература

1. Буше, Н. А. Новый алюминиевый сплав, заменяющий традиционные материалы / Н. А. Буше, А. Е. Миронов, Т. Ф. Маркова // Железные дороги мира. – 2003. – № 11. – С. 44–47.
2. Щербакова, О. О. Комплексное микроскопическое исследование антифрикционных алюминиевых сплавов, содержащих железо, до и после триботехнических испытаний / О. О. Щербакова, Т. И. Муравьева, Д. Л. Загорский // Письма о материалах. – 2018. – Т. 8, В. 2. – С. 123–128.
3. Белов, Н. А. Фазовый состав и структура алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Si–Sn–Pb / Н. А. Белов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117, № 6. – С. 600–608.
4. Сачек, Б. Я. Комплексная экспресс-оценка триботехнических свойств антифрикционных алюминиевых сплавов методом склерометрии / Б. Я. Сачек [и др.] // Трение и износ. – 2016. – Т. 37. – № 5. – С. 606–613.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ AlN/SiN, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСМ

Т. А. Кузнецова¹, В. А. Лапицкая¹, С. А. Чижик¹, А. А. Рысик²,
М. Ю. Ловецкий¹, В. В. Углов³, В. И. Шиманский³, Н. Т. Квасов³

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

²Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы многослойные покрытия AlN/SiN толщиной 300 нм с толщинами отдельных слоев 10 и 5 нм, которые подвергались термическому отжигу в воздушной среде при температурах 800 и 1000 °С. Методом атомно-силовой микроскопии исследована микроструктура поверхности данных покрытий и определены трибологические характеристики в режиме многоциклового трения.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия (АСМ), многослойные покрытия, AlN/SiN, отжиг, морфология поверхности, многоцикловое трение.

Введение. Многофункциональность материалов является одним из актуальных направлений современной техники. Покрытия состава Al-Si-N отличаются широким разнообразием свойств, среди которых оптические, механические, теплозащитные, триботехнические [1–4]. Совмещение различных характеристик у одного материала возможно за счет его управляемого наноструктурирования. Для покрытий состава Al-Si-N оно может идти по двум направлениям: с равномерным распределением нанокристаллов AlN в аморфной матрице Si₃N₄; с чередованием наноразмерных слоев AlN и SiN в многослойном покрытии. Для того чтобы оценить морфологию и свойства поверхности покрытия толщиной 300 нм, нанесенного на подложку из полированного кремния, необходим метод АСМ с высоким разрешением и в отношении топографии, и в отношении силовых нагрузок [5–14]. Часто методики определения «макротрения» не могут разделить группу тонких пленок по значениям [4]. Свойства покрытий Al-Si-N в форме нанокристаллитов, распределенных в аморфной матрице, рассмотрены в работах [1–4]. *Целью* данной работы являлись исследование морфологии методом АСМ поверхности многослойных покрытий AlN/SiN с толщинами отдельных слоев 10 и 5 нм и определение коэффициентов и сил трения в процессе многоциклового трения.

Материал и методы исследования. Методом реактивного магнетронного распыления мишеней Al и Si сформированы многослойные покрытия AlN/SiN толщиной 300 нм (см. табл.) с толщинами отдельных слоев 10 и 5 нм. Покрытия

подвергались термическому отжигу в воздушной среде при температурах 800 и 1000 °С.

Исследования морфологии поверхности многослойных покрытий AlN/SiN проводились на атомно-силовом микроскопе Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM (Quantitative Nanoscale Mechanical Mapping) с использованием стандартного кремниевого кантилевера типа NSC-11 (MicroMash, Эстония) с радиусом закругления острия 30 нм, с жесткостью консоли 3 Н/м.

Описание образцов и результаты определения R_a и $K_{тр}$

№	Покрытие, толщина слоев	Температура отжига, °С	Время отжига, час	R_a , нм	$K_{тр}$, среднее значение
1	AlN (300 нм)	–	–	0,28	0,460
2		800	1	2,11	0,385
3		1000	1	2,36	0,120
4	AlN/SiN (10 нм/ 10 нм)	–	–	0,19	0,121
5		800	1	0,11	0,235
6		1000	1	2,89	0,105
7		800	3	0,20	0,085
8	AlN/SiN (5 нм/ 5 нм)	–	–	0,15	0,439
9		800	1	1,14	0,091

Многоцикловое трение на многослойных покрытиях AlN/SiN проводилось на атомно-силовом микроскопе НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) в контактном режиме с использованием стандартного кремниевого кантилевера типа NSC-11 (MicroMash, Эстония) с радиусом закругления острия 50 нм, с жесткостью консоли 3 Н/м [8]. Обработка данных выполнялась с применением специализированной компьютерной программы SpmToFriction, разработанной в БГУИР.

Результаты и обсуждение. Методом АСМ исследована морфология поверхности многослойных покрытий AlN/SiN (рис. 1). Размер кластера на поверхности пленки AN толщиной 300 нм составил 40 нм (рис. 1, а). Поскольку при нанесении пленок и при исследовании в АСМ подложки кремния ориентации [100] были развернуты одинаково, на всех исходных пленках прослеживается линейная направленность цепочек зерен. У покрытий AlN эти цепочки наиболее короткие, чаще состоят из двух-трех зерен, иногда доходят до 10 зерен и длины около 300–500 нм.

Шероховатость R_a поверхности размером 5×5 мкм составляет 0,28 нм. После отжига при температуре 800 °С кластеры существенно укрупняются, мелкие кластеры составляют 50–80 нм, крупные 150–200 нм (рис. 1, б). Шероховатость R_a поверхности размером 5×5 мкм составляет 2,11 нм. После отжига при 1000 °С большая часть поверхности покрыта округлыми образованиями размером 300–500 нм с расплывчатыми границами. Среди них отмечен

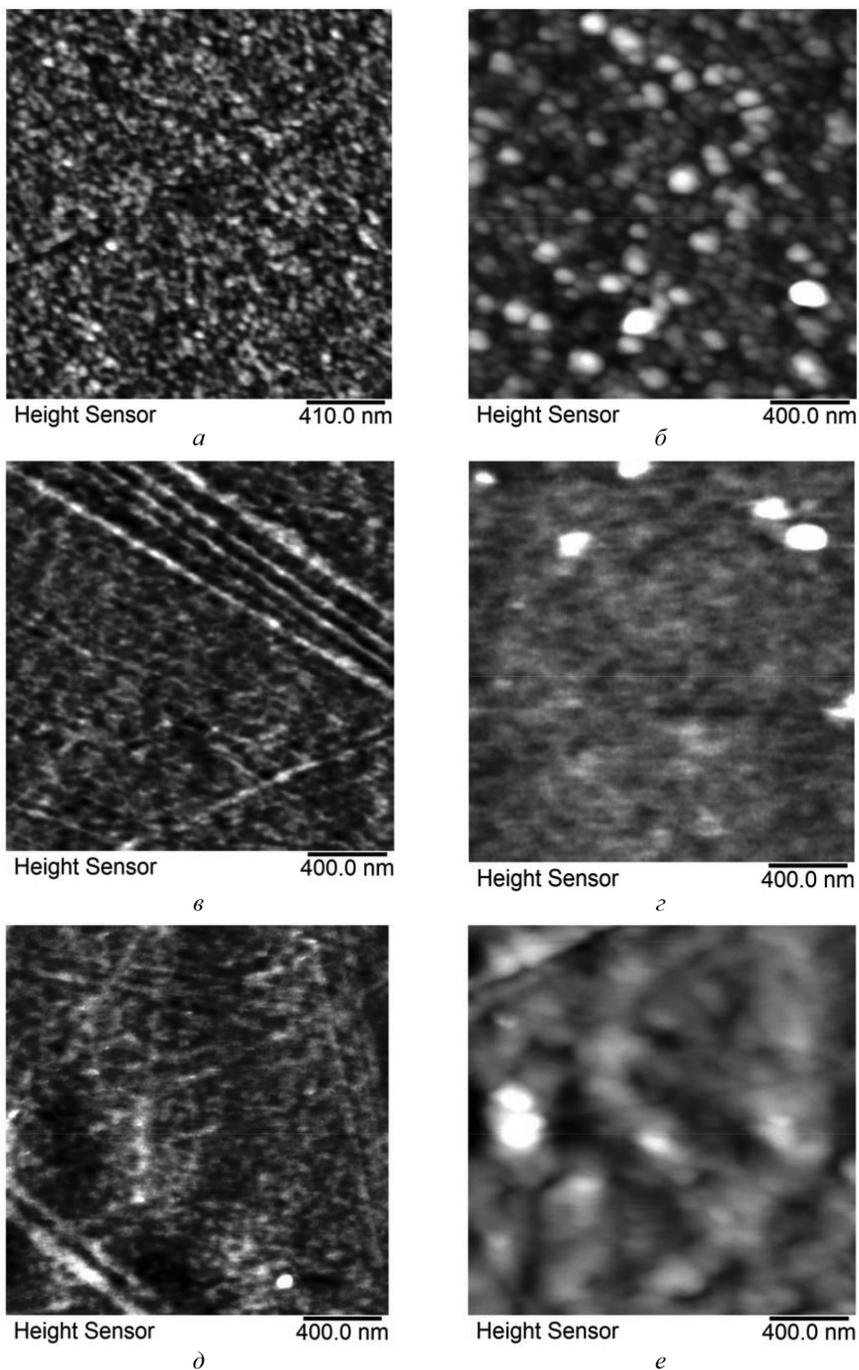


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности многослойных покрытий AlN/SiN, поле сканирования 2×2 мкм: *a* – AlN; *б* – AlN после 800 °С (1 час); *в* – AlN/SiN (10 нм/10 нм); *г* – AlN/SiN (10 нм/10 нм) после 800 °С (1 час); *д* – AlN/SiN (5 нм/5 нм); *е* – AlN/SiN (5 нм/5 нм) после 800 °С (1 час)

небольшой процент кластеров размером 50–80 нм как в покрытии после отжига при 800 °С. R_a после отжига при 1000 °С составляет 2,36 нм. По морфологии поверхности можно предположить, при 800 °С образование окисных фаз происходит в виде кластеров, а при 1000 °С в виде округлых фрагментов пленки.

Поверхность покрытия AlN/SiN (10 нм/10 нм) в наибольшей степени подвержена текстурированию согласно ориентации подложки. Размер отдельных кластеров, выявляемых в покрытии, составляет 20 нм. Границы кластеров нечеткие по сравнению с AlN, что, возможно, связано с аморфностью AlN в слое толщиной 10 нм. Линейные образования составляют от 100 нм до 10 мкм и выше и проходят через всю подложку (рис. 1, в). R_a исходной поверхности составляет 0,2 нм. После отжига при температуре 800 °С линейная направленность пропадает, мелкие кластеры размером 50–80 нм трудно выявлять, т. к. их границы размыты, крупных кластеров размером 200–300 нм до 5 % от площади (рис. 1, б), $R_a = 0,11$ нм. После отжига при 1000 °С вся поверхность покрыта округлыми кластерами – частицами с четкой границей и размером 200–300 нм, $R_a = 2,89$ нм. Исходя из морфологии поверхности можно предположить, что при 800 °С образование окисных фаз происходит в виде тонкой пленки, равномерно покрывающей кластеры исходной пленки и увеличивающей их, а при 1000 °С в виде частиц – кластеров. Поверхность покрытия AlN/SiN (5 нм/5 нм) схожа с покрытием AlN/SiN (10 нм/10 нм) (рис. 1, д), $R_a = 0,15$ нм. После отжига при температуре 800 °С вся поверхность покрыта сплошной пленкой с кластерами размером 200–400 нм с нечеткими границами, $R_a = 1,14$ нм.

Методом атомно-силовой микроскопии на приборе НТ-206 проведено определение коэффициента трения $K_{тр}$ покрытий AlN/SiN в многоцикловом режиме. Средние значения $K_{тр}$ в течение 200 циклов, которые позволяют оценить в целом влияние отжига на триботехнические свойства покрытий AlN/SiN, представлены в табл. Изменение свойств во времени наглядно показывает преимущество многослойных покрытий перед однослойным (рис. 2). В течение первых 75 циклов $K_{тр}$ покрытия AlN составлял 0,25, затем за 3 цикла вырос до 0,65 и последующие циклы увеличивался до 0,7. После отжига при 800 °С вначале был 0,3, за три цикла увеличился до 0,4, затем до 75 цикла возрастал до 0,7, после чего начал резко снижаться до 0,25 и сравнивался со значением исходного покрытия AlN на начальном этапе. Отжиг при 1000 °С повлиял на существенное уменьшение $K_{тр}$ до 0,12 и его стабильное состояние в течение всего испытания. У покрытия AlN/SiN со слоями 10 нм/10 нм $K_{тр}$ составил 0,11–0,12 и был стабилен все время испытаний. Отжиг до температуры 800 °С изменил $K_{тр}$ до 0,15, который держался первые 10 циклов, затем резко возрос до 0,26 и оставался стабильным до конца испытаний. Увеличение продолжительности отжига при температуре 800 °С до 3 часов снизило $K_{тр}$ до 0,07, который оставался стабильным все время испытаний. Наиболее примечательно поведение покрытия AlN/SiN со слоями 10 нм/10 нм после отжига при температуре 1000 °С. Его $K_{тр}$ на начальном этапе (первые 10 циклов) составлял 0,12 и совпадал с $K_{тр}$ исходного

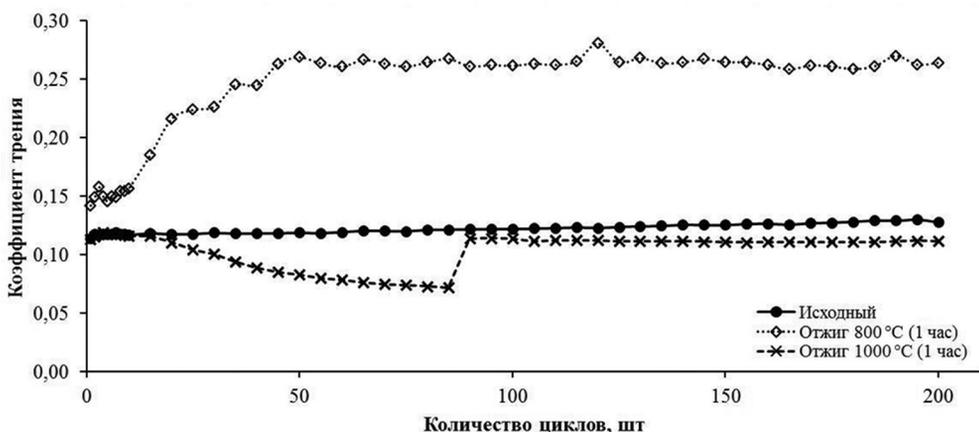


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от количества проходов на поверхности многослойного покрытия AlN/SiN (10 нм/10 нм) в исходном состоянии, после отжига при температуре 800 °C, после отжига при температуре 1000 °C

покрытия. На последующих 90 циклах $K_{тр}$ постепенно снижался до 0,06. На 90 цикле произошел резкий скачок в значениях $K_{тр}$ который опять вернулся к значениям исходного покрытия 0,11 и за оставшиеся 110 циклов понизился до 0,10.

У покрытия AlN/SiN со слоями 5 нм/5 нм $K_{тр}$ первые два цикла составил 0,27, затем до 130 цикла возрастал и составил 0,65, после резко снижался за 4 цикла до 0,20, а к концу испытаний составил 0,10, что полностью совпало со значением, которое на протяжении всего испытания было у покрытия AlN/SiN со слоями 5 нм/5 нм после отжига.

Полностью совпадающие значения $K_{тр}$ у различных покрытий испытанной серии дают основание предположить одинаковые фазы, которые либо изначально есть в покрытии, либо появляются после отжига, либо возникают в процессе трибоиспытаний. Имеющиеся в покрытии фазы, либо новые, возникающие после окисления, располагаются слоями с наноразмерным строением, что способствует однородному стабильному пластическому течению материала. Из-за этого данные многослойные покрытия данного состава имеют преимущества перед однослойными: стабильный $K_{тр}$ в течении всего испытания и снижение $K_{тр}$ после отжига, переход на нижележащий слой приводит к изменению $K_{тр}$ в пределах значений 0,05.

Заключение. Методом АСМ определена микроструктура поверхности однослойного покрытия AlN и многослойных AlN/SiN с толщинами отдельных слоев 10 нм и 5 нм. Установлено влияние многослойного строения и отжига при температурах 800 и 1000 °C на морфологию поверхности покрытий.

Методом микроскопии латеральных сил в многопроходном режиме определены $K_{тр}$ пленок AlN и многослойных AlN/SiN, который после приработки составил 0,05–0,25. Особенностью данных слоистых покрытий являются стабильный $K_{тр}$ в течение всего испытания и снижение $K_{тр}$ после отжига. При

многослойном строении имеющиеся в покрытии фазы либо новые после окисления располагаются слоями с наноразмерным строением, что способствует однородному стабильному пластическому течению материала и низкому $K_{тр}$.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии» 2.б.

Литература

1. Кузнецова, Т. А. Изменение морфологии поверхности нанокристаллических пленок Al-Si-N под действием отжига / Т. А. Кузнецова [и др.] // Методол. аспекты скан. зонд. микроскопии: сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 окт. 2016 г. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 66–70.
2. Кузнецова, Т. А. Механические свойства покрытий AlSiN после термического отжига в вакууме / Т. А. Кузнецова [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ – 2017) : материалы 12-й Междунар. конф., 2017. – С. 256–257.
3. Кузнецова, Т. А. Механические свойства тонких наноконпозиционных покрытий Al-Si-N / Т. А. Кузнецова [и др.] // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017) : тезисы докладов междунар. научно-технич. конф., 2017. – С. 29.
4. Шиманский, В. И. Структура и трибологические свойства покрытий AlSiN после термического отжига на воздухе / В. И. Шиманский, Н. Т. Квасов, Т. А. Кузнецова, Н. А. Кананович // Взаимод. излуч. с тв. телом (ВИТТ – 2017) : материалы 12-й Междунар. конф., 2017. – С. 420–422.
5. Суханова, Т. Е. Исследование влияния модификации мультиблочных (сегментных) сополиэфиримидов кремнийорганическим полисилоксановым полимером с помощью зондовых методов / Т. Е. Суханова [и др.] // Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – № 2. – С. 69–77.
6. Кузнецова, Т. А. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Н. В. Чижик, Т. И. Ширяева // Приборы и методы измерений. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 41–45.
7. Micro-and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces S. A. Chizhik [et al.]. Recent Advances in Mechatronics / Ed.: R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
8. Kuznetsova, T. A. Tribology properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode / T. A. Kuznetsova [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 256. – P. 114–119.
9. Anishchik, V. M. Electron Field Emission and Surface Morphology of a-C and a-C:H Thin Films / V. M. Anishchik [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – Т. 482, № 1–2. – С. 248–252.
10. Углов, В. В. Взаимосвязь микроструктурного состояния поверхности и механических свойств углеродных и металл-углеродных покрытий, формируемых плазменно-усиленным химическим вакуумным осаждением / В. В. Углов [и др.] // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 5–11.
11. Ion-beam coatings based on Ni and Cr with ultradispersed diamonds – structure and properties / M. Andreyev [et al.] // Vacuum, 2005. – Т. 78. – № 2–4. – С. 451–454.
12. Погоцкая, И. В. Определение модуля упругости нанопокровтий методом атомно-силовой микроскопии / И. В. Погоцкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // Механика машин, механизмов и материалов. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 43–48.
13. Кузнецова, Т. А. Методика исследования наноструктурных вакуумных покрытий методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Л. В. Маркова, М. А. Андреев // Методол. аспекты скан. зонд. микроскопии : VIII Междунар. семинар. – Минск : ИТМО НАН Беларуси, 2008. – С. 181–187.
14. Кузнецова, Т. А. Применение атомно-силовой микроскопии при определении микротвердости тонких покрытий методом склерометрии / Т. А. Кузнецова [и др.] // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 3. – С. 276–281.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОСКОПИИ ЛАТЕРАЛЬНЫХ СИЛ И МНОГОПРОХОДНОЙ МЕТОДИКИ

Т. А. Кузнецова¹, В. А. Лапицкая¹, С. А. Чижик¹,
В. В. Рабцевич², В. Завалеев³, О. Лупицка³

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

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

³Кошалинский технологический университет, Кошалин, Польша

Методом вакуумного дугового нанесения получены износостойкие покрытия тетраэдрического аморфного углерода (ta-C). Методом атомно-силовой микроскопии исследована микроструктура поверхности и шероховатость. Микроскопией латеральных сил определены силы трения и коэффициенты трения покрытий. Изучено влияние величины напряжения смещения на подложке при формировании покрытий (ta-C) на их микроструктуру и трибологические характеристики.

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, тетраэдрический аморфный углерод, атомно-силовая микроскопия (АСМ), микроскопия латеральных сил, коэффициент трения.

Введение. Алмазоподобные пленки являются распространенным и эффективным решением для улучшения трибологических характеристик поверхности [1–3]. Среди них центральное место занимает тетраэдрический аморфный углерод (ta-C) [4–6]. Такие покрытия отличаются высокой твердостью, высоким удельным сопротивлением, хорошей оптической прозрачностью, химической инертностью и низким коэффициентом трения. Благодаря своим уникальным свойствам аморфные углеродные пленки пригодны для использования в качестве противоизносных покрытий для увеличения срока службы режущих инструментов, применяемых при обработке алюминия, меди и их сплавов, в качестве покрытия на пластинах жесткого диска и головках жесткого диска [7, 8]. Покрытия ta-C перспективны при миниатюризации устройств, в условиях, где контактные давления могут быть значительны из-за малой площади контакта, а частоты движения – повышенными. Многофункциональным инструментом, позволяющим комплексно оценить характеристики микроконтакта, является атомно-силовая микроскопия (АСМ) [9–12]. Он позволяет определять шероховатость до и во время трибологических испытаний, морфологию неровностей, износ, силы и коэффициент трения [13–16]. Контактные напряжения при трибоиспытаниях с использованием АСМ можно сравнить с напряжением в контакте при макротестах [15, 16].

Целью данной работы является исследование поверхности покрытий ta-C, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом, АСМ с методиками

латеральных сил и многопроходного трения и определение влияния напряжения смещения на подложке при синтезе пленок на трибологические характеристики микроконтакта.

Методика эксперимента. Образцы *ta*-C пленок получали на промышленной вакуумно-дуговой установке C55CT (INOVAR GmbH, Германия). Использовали хромовые и углеродные катоды 70 мм в диаметре. Перед нанесением покрытия *ta*-C для лучшей адгезии создавали хромовый подслоя при постоянном токе 100 А с наложением высокотоковых импульсов в 1500 А [4].

Для осаждения слоя углерода использовали два графитовых катода с током дуги 50 А и наложением высокотоковых импульсов в 1400 А. Длительность импульса составляла 300 мкс, частота пульсации 100 Гц. Для улучшения стабильности работы источников вакуумно-дуговой плазмы использовался аргон (чистота 99,999 %). Использовались подложки из стали HS6-5-2 (аналог P6M5) размером 30 мм × 3 мм и шероховатостью $R_a = 0,02$ мкм и пластины кремния ориентации [100]. Вакуумную камеру откачивали до рабочего давления 1×10^{-3} Па. Температура подложки во время осаждения углерода составляла 40 °С. Данная температура является одним из ключевых параметров, влияющих на свойства покрытий (содержание *sp*³-гибридизованных атомов углерода, уровень сжимающих напряжений, адгезия покрытия к подложке и микротвердость) [6]. Толщина полученных покрытий *ta*-C на стали HS6-5-2 находилась в пределах от 50 до 1000 нм. Покрытия на кремнии имели одинаковую толщину около 500 нм и были получены при различном напряжении смещения на подложке – от 0 В до 250 В.

Исследования морфологии и шероховатости исходной поверхности пленок и поверхностей после трибоиспытаний проводились на АСМ-модели NT-206 (Беларусь) с использованием балочного зонда CSC 38 (MicroMasch, Эстония) с паспортным радиусом острия 10 нм и с жесткостью консоли 0,08 Н/м. Силу и коэффициент трения по многопроходной методике определяли непрерывно на одном поле размером 20 × 20 мкм в течении 200 циклов сканирования при нагрузке 150–300 нН и скорости сканирования 17 мкм/с [12]. Большой массив экспериментальных данных при 200 сканах с записью изображений прямого и обратного хода потребовал специальной компьютерной программы по их обработке SpmToFriction, разработанной в БГУИР. Определение сил и коэффициентов трения пленок выполняли с использованием зонда *V*-образного типа марки NSC11 (MicroMasch) с жесткостью консоли 3 Н/м и специально затупленным острием до диаметра 100 нм [12]. Использовали микроскопию латеральных сил, где угол кручения консоли зонда связан с силами трения на исследуемой поверхности [10–12].

Результаты и обсуждение. Микроструктура поверхности полученных тонких пленок *ta*-C на поле 10 × 10 мкм (рис. 1) представляла собой глобулы диаметром 1–2 мкм, распределенные по поверхности с плотностью «одна крупная глобула-частица на 10 мм² площади» гладкой поверхности. Гладкая поверхность покрыта более мелкими глобулами диаметром 80–300 нм. Размер мелких

глобул снижался от образца, полученного при 0 В (150–300 нм), к образцу, полученному при –100 В (80–250 нм) и далее возрастал до 160–250 нм у образца, полученного при –250 В. Несколько увеличенный размер глобул на поверхности образца, полученного при 0 В, объясняется тем, что при приложении отрицательного напряжения к подложке при формировании остальных образцов усиливается поток ионов углерода, конденсирующихся на ней, центров зародышеобразования становится больше и размер структурных элементов уменьшается. В режиме латеральных сил данные глобулы имеют сходный контраст с остальной поверхностью, что позволяет предполагать в них те же фазы, что и на остальной поверхности. Некоторый темный контраст в режиме латеральных сил был выявлен на гладких участках покрытия, при этом глобулы на нем отсутствовали. Таким образом, возможно предположить на поверхности тонких пленок *ta*-С локальные участки с различными фазами углерода.

Шероховатость поверхности, определенная АСМ у пленок *ta*-С, показала близкие значения. Некоторое отличие наблюдалось у образца, полученного при отсутствии напряжения смещения на подложке – его R_a была наименьшей и на поле 10×10 мкм составила 17 нм. Значения R_a остальных образцов

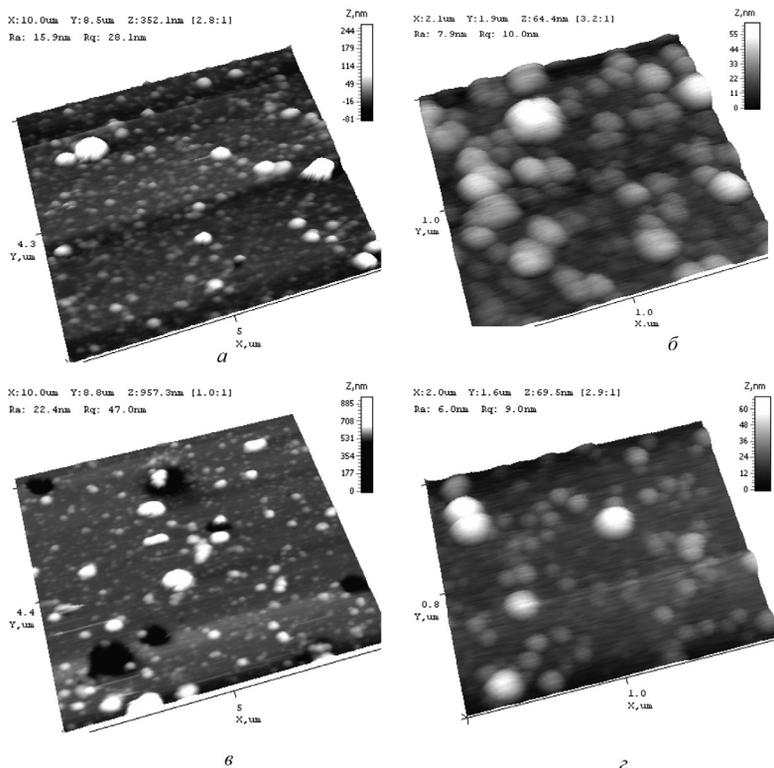


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности покрытий *ta*-С, полученных при различном напряжении смещения на подложке: *a*, *б* – 0 В; *в*, *г* – –100 В; *a*, *в* – поле сканирования 10×10 мкм; *б*, *г* – поле сканирования 2×2 мкм

находились в интервале 20–29 нм и не зависели от напряжения смещения на подложке. Используя для определения сил и $K_{тр}$ АСМ, возможно оценивать R_a не только исходной пленки, но и изменение шероховатости в процессе испытаний. У всех образцов R_a в процессе испытаний оказалась несколько выше исходной, но к 200 циклам снизилась. Эти значения R_a в процессе испытаний лучше коррелировали со средним (по 200 циклам) $K_{тр}$, чем исходная шероховатость.

Возрастание R_a на первых же циклах испытаний и сглаживание ее к 200 циклу объясняется перемещением нанометровых слоев материала под воздействием напряжений при контакте кремниевого зонда и поверхности *ta*-C пленок. Данные напряжения при нагрузке 150–300 нН и диаметре кремниевого острия в 100 нм на поверхности *ta*-C пленок с модулем упругости 284–372 ГПа составляют 4,8–6,4 ГПа [15–17]. Их величина превышает напряжения в макротесте на трение с нагрузкой в 20 Н на шарик диаметром 10 мм в 3,6–4,5 раза. В отличие от макротеста здесь максимум сдвиговых напряжений локализуется на поверхности (на глубине 2 нм), в то время как в макротесте – на глубине десятков микрометров [15–17].

Известно, что основные физико-механические свойства тонких пленок *ta*-C напрямую зависят от процентного содержания гибридных «алмазоподобных» атомов углерода *sp3* [1–3]. При этом есть работы, которые связывают снижение $K_{тр}$ как с количеством *sp3*-связей как прямой [18], так и обратной зависимостью [19]. Экспериментальные результаты, полученные в данной работе на модельных образцах алмаза и углерода, показывают связь количества *sp3* связей со снижением $K_{тр}$ по прямой зависимости. Наименьший $K_{тр}$ оказался у поверхности шлифа природного алмаза А5, а наибольший – у углеродной створки сердечного клапана. Данные поверхности имели близкую шерохова-

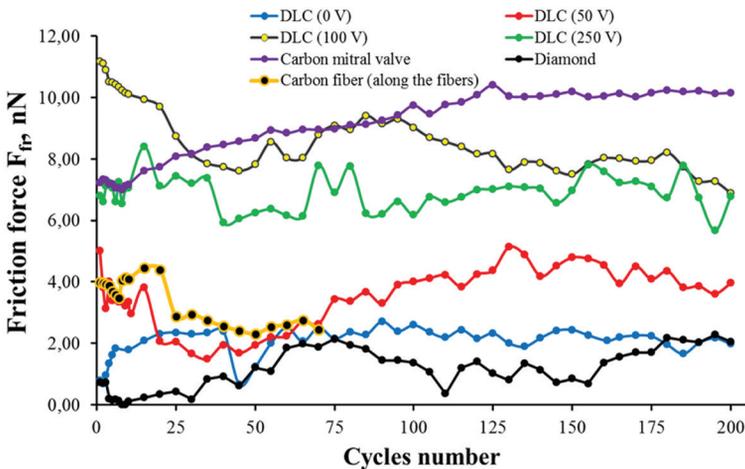


Рис. 2. Зависимость сил трения от количества проходов на поверхности покрытий *ta*-C, полученных при различном напряжении смещения на подложке, алмаза и графита

тость, поэтому различия в $K_{\text{тр}}$ возможно объяснить только различной поверхностной энергией. При этом покрытия, полученные при различном напряжении смещения (-50 В и -250 В), но имеющие согласно определенному в работе [4] Рамановскому спектру одинаковое количество sp^3 -связей, после приработки показали одинаковый $K_{\text{тр}}$. Что же касается пленок ta -C, полученных при 0 В и -100 В, их положение на графике с $K_{\text{тр}}$ было противоположным – пленка, полученная при 0 В, находилась ближе к алмазу, а пленка, полученная при -100 В, находилась ближе к углероду, хотя согласно количеству sp^3 -связей, определенных в работе [4], должно было бы быть наоборот. Объяснение возможно за счет различия механизмов испытания на трение в микро- и макро-масштабе.

Заключение. Методом АСМ определен размер глобул в микроструктуре поверхности ta -C покрытий. Установлена немонотонная зависимость диаметра глобул от напряжения смещения на подложке. Наименьший размер глобул (80 – 250 нм) определен для покрытий, полученных при напряжении смещения на подложке -100 В.

Установлена зависимость размера глобул в ta -C покрытиях от напряжений смещения на подложке. Данная зависимость коррелирует с количеством sp^3 -связей и наименьший размер глобул у покрытия, полученного при напряжении смещения -100 В.

Согласно полученным экспериментальным данным, коэффициент трения пленок ta -C зависит от напряжения смещения на подложке. Зависимость $K_{\text{тр}}$ напряжения смещения на подложке немонотонная, максимальное значение у покрытия, полученного при напряжении смещения на подложке, -100 В. Для покрытий, полученных при различных значениях напряжения смещения на подложке, -50 В и -250 В, после приработки зафиксирован одинаковый коэффициент трения $0,02$. В исследованном диапазоне шероховатостей от 6 до 45 нм коэффициент трения ta -C не зависит от исходной шероховатости поверхности, а в большей мере определяется свойствами поверхности (энергией связи).

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии» 2.26 и гранта 7PR-PEOPLE-2013-IRSES-612593 7-й Рамочной программы, подпрограмма Мариш Кюри.

Литература

1. Кузнецова, Т. А. Наноструктурирование алмазоподобных пленок / Т. А. Кузнецова, А. Л. Худолей, В. В. Акулич // Методологические аспекты скан. зонд. микроскопии : VIII Международного семинара. – Минск : ИТМО НАН Беларуси. – 2008. – С. 56–63.
2. Anishchik, V. M. Electron Field Emission and Surface Morphology of a-C and a-C:H Thin Films / V. M. Anishchik [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 482, № 1–2. – P. 248–252.
3. Углов, В. В. Взаимосвязь микроструктурного состояния поверхности и механических свойств углеродных и металл-углеродных покрытий, формируемых плазменно-усиленным химическим вакуумным осаждением / В. В. Углов [и др.] // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 5–11.

4. Zavaleyev, V. The dependence of the structure and mechanical properties of thin ta-C coatings deposited using electromagnetic Venetian blind plasma filter on their thickness / V. Zavaleyev // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 638, № 1. – P. 153–158.
5. Zavaleyev, V. Influence of the substrate bias potential on the properties of ta-C coatings deposited using Venetian blind plasma filter / V. Zavaleyev, J. Walkowicz // *Thin Solid Films*. – 2015. – P. 32–38.
6. Zavaleyev, V. Effect of substrate temperature on properties of diamond-like films deposited by combined DC impulse vacuum-arc method / V. Zavaleyev, J. Walkowicz, G. Greczynski, L. Hultman // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 444–449.
7. Anders, A. *Cathodic Arcs* / A. Anders // *From Fractal Spots to Energetic Condensation*, Springer : New York, 2008. – P. 544.
8. Аксенов, А. А. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование / А. А. Аксенов [и др.] // Киев : «Наукова думка», 2012. – С. 727.
9. Micro-and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces S. A. Chizhik [et al.]. *Recent Advances in Mechatronics* / Ed.: R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
10. Тарендь, М. В. Исследование методом атомно-силовой микроскопии износа поверхностей микроэлектромеханических систем / М. В. Тарендь, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // *Сборник докладов X Междунар. конф. «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии»*, Минск, 13–16 ноября 2012 г. – Минск : Беларуская навука, 2012. – С. 164–170.
11. Кузнецова, Т. А. Исследование поверхности полимерных термоэластопластов с выявлением различных фаз в режиме латеральных сил АСМ / Т. А. Кузнецова [и др.] // *Сборник докладов XII Междунар. конф. «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии»*, Минск, 18–21 октября 2016 г. – Минск : Беларуская навука. – 2016. – С. 137–143.
12. Kuznetsova, T. A. Tribology properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode / T. A. Kuznetsova [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 2017. – P. 256.
13. Кузнецова, Т. А. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Н. В. Чижик, Т. И. Ширяева // *Приборы и методы измерений*. – 2013. – Т. 6, №1. – С. 41–45.
14. Andreyev, M. Ion-beam coatings based on Ni and Cr with ultradispersed diamonds – structure and properties / M. Andreyev [et al.] // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 78, № 2–4. – P. 451–454.
15. Warcholinski, B. Mechanical properties of Cr-O-N coatings deposited by cathodic arc evaporation / B. Warcholinski [et al.] // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 156. – P. 97–107.
16. Warcholinski, B. Mechanical properties of Mo(C)N coatings deposited using cathodic arc evaporation / B. Warcholinski [et al.] // *Surf. Coatings Technol.* – 2017. – Vol. 319. – P. 117–128.
17. AmesWeb [Электронный ресурс] / Hertzian contact stress calculator. – СА, 2018. – Режим доступа: <http://www.amesweb.info/HertzianContact/HertzianContact.aspx>. – Дата доступа: 06.08.2018.
18. Shi Xu. Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp³ fraction / Shi Xu [et al.] // *Philosophical Magazine Part B*. – Vol. 3, № 76. – P. 351–361.
19. Семенов, А. П. Влияние внешней среды и температуры на трибологические свойства алмазных и алмазоподобных покрытий / А. П. Семенов, М. М. Хрушов // *Трение и износ*. – 2010. – Т. 31, № 2. – С. 195–217.

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ХИМИИ И МЕДИЦИНЕ**

УДК 539.25: 532.6: 614.3

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК
С ПОЛИМЕРНЫМИ МЕМБРАНАМИ**

Х. Х. Валиев¹, А. В. Дирш², Н. С. Снегирева¹

¹*Институт прикладной механики Российской Академии наук, Москва, Россия*

²*«Диарси Центр», Москва, Россия*

*Исследована структура поверхности фильтрационных и иммунохроматографических полимерных мембран с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Визуализированы микро- и наноконгломераты иммунохимических комплексов клеток сальмонелл и *Bacillus Antracis*, иммобилизованных на поверхности иммунохроматографических мембран. Проведен анализ взаимодействия бактерий с пористой структурой мембран.*

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, полимерные мембраны, бактерии.

Введение. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) занимает одно из ведущих мест в ряду современных методов описания наноструктуры материалов, обладающих свойствами, важными для практических приложений [1]. В медицине все шире используются методы изучения биообъектов с помощью СЗМ. Сборники докладов конференций, проводимых ранее, и статьи в ведущих журналах содержат работы, посвященные анализу наноструктуры и функциональных свойств разнообразных клеток и других биологических объектов [2–4]. Изучаемые клетки вступают во взаимодействие с материалами сложного строения, например, с полимерными мембранами, используемыми в медицине и биотехнологиях. Это можно наблюдать, в частности, при анализе бактериальной контаминации до и после фильтрования растворов лекарственных средств и в процессах иммунохроматографического анализа. Важно знать результаты таких взаимодействий бактерий с мембранами, отличающимися по химическому составу и строению. В данной работе с помощью СЗМ проведено исследование структуры поверхности полиамидных мембран, применяемых при фильтровании лечебно-косметологических композиций, к которым предъявляются высокие требования по стерильности, и нитроцеллюлозных иммунохроматографических мембран. Методы СЗМ позволили

визуализировать результаты взаимодействия выбранных родов грамотрицательных и грамположительных патогенных бактерий с иммунохроматографическими мембранами.

Материалы и методика эксперимента. Для исследований выбраны полипропиленовые мембраны ММК («Технофильтр», г. Владимир), обладающие номинальными диаметрами пор от 0,1 до 0,8 мкм, определенные производителем стандартизованным гидродинамическим методом. С помощью СЗМ изучалась также структура поверхности как чистых нитроцеллюлозных иммунохроматографических мембран Hi – Flow Millipore HF 120 (Merk – Millipore, США), так и иммобилизованных на них конгломератов иммунохимических комплексов бактерий. Бактериальными объектами являлись патогенные бактерии брюшного тифа *Salmonella typhimurium* штамм В4836 и сибирской язвы *Bacillus Antracis* [5].

При визуализации структуры поверхности выбранных материалов использовался сканирующий зондовый микроскоп EasyScan (Nanosurf, Швейцария), работающий как в контактном, так и в полуконтактном режимах на воздухе при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение. Известно, что существуют фронтальный и тангенциальный методы организации потоков суспензий, содержащих исследуемые патогены, относительно поверхности мембран. При стерилизующем фильтровании и тонкой очистке растворов лекарственных средств бактерии должны быть устранены и не сохраняются для дальнейшего изучения. При иммунохроматографическом анализе задачей является именно изучение иммобилизованных на мембранах патогенных микроорганизмов. Это выдвигает определенные требования к пористой структуре мембран, используемых при проведении таких процессов.

На рис. 1 представлены характерные СЗМ-изображения структуры поверхности мембраны ММК со средним диаметром пор 0,45 мкм, на рис. 2 – имму-

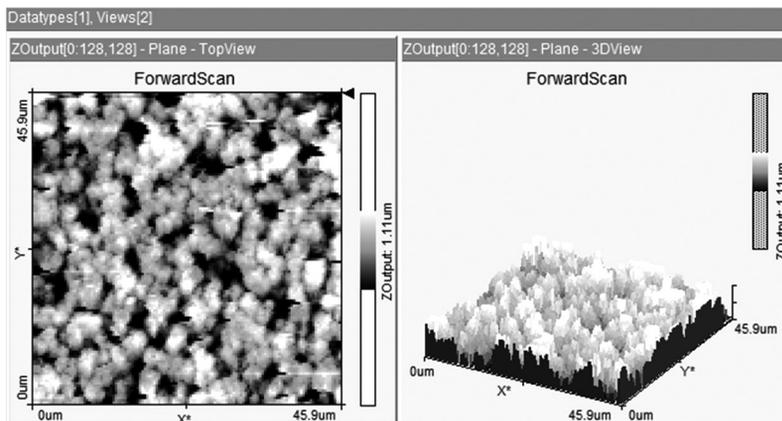


Рис. 1. СЗМ-изображение топографии поверхности мембраны «Владипор» с номинальным диаметром пор 0,45 мкм. Скан 45,9×45,9 мкм

нохроматографической мембраны Millipore HF 120 со средним диаметром пор 5,0 мкм, определенными с помощью вычислительной программы SPIP (Image Metrology, Дания).

На рис. 3 показаны визуализированные с помощью СЗМ конгломераты иммобилизованных на поверхности иммунохроматографической мембраны Millipore HF120 комплексов бактериальных клеток *Salmonella typhimurium*, на рис. 4 – конгломераты бактерий *Bacillus Antracis*, зафиксированных на поверхности такой же мембраны. Сканы $16,7 \times 16,7$ мкм и $12,7 \times 12,7$ мкм соответственно. Размеры индивидуальных клеток сальмонелл и *Bacillus Antracis* в этих комплексах микро- и наноконгломератов составляют по ширине порядка 0,3–0,7 мкм и по длине 1–4 мкм.

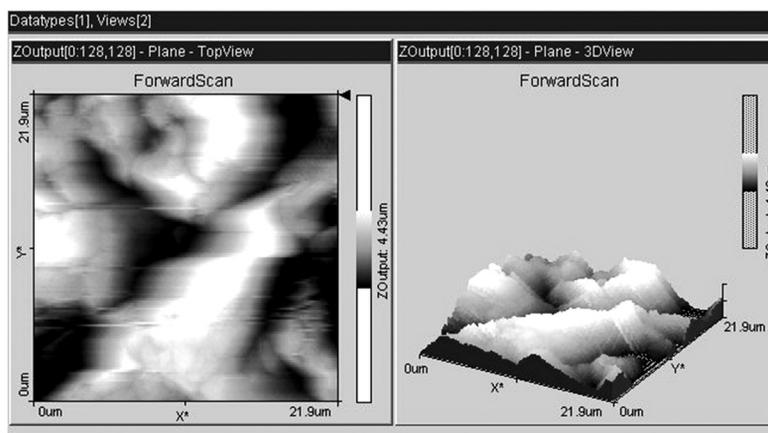


Рис. 2. СЗМ-изображение топографии поверхности иммунохроматографической мембраны Millipore HF 120. Сканы $21,9 \times 21,9$ мкм

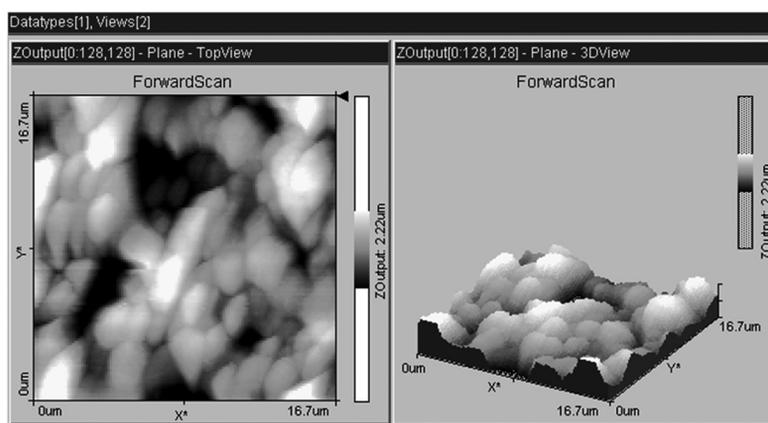


Рис. 3. СЗМ-изображение иммобилизованных на поверхности иммунохроматографической мембраны Millipore HF120 микро- и наноконгломератов иммунохимических комплексов бактериальных клеток *Salmonella typhimurium*. Сканы $16,7 \times 16,7$ мкм

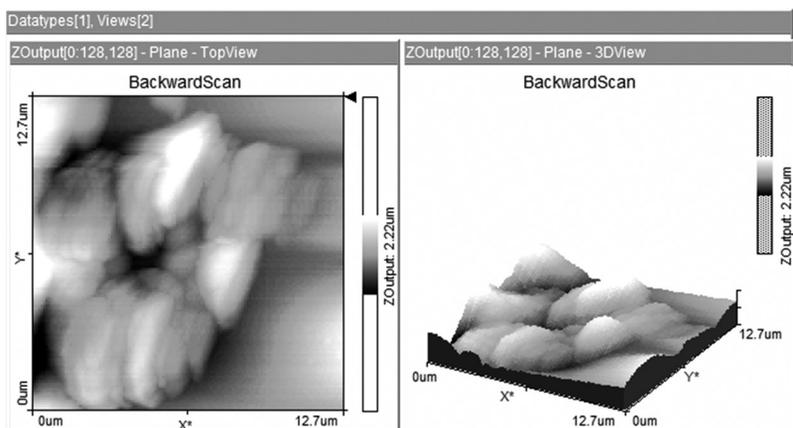


Рис. 4. СЗМ-изображение иммобилизованных на поверхности иммунохроматографической мембраны Millipore HF120 микро- и наноконгломератов иммунохимических комплексов бактериальных клеток *Bacillus Antracis*. Скан 12,7×12,7 мкм

Полученные с помощью СЗМ данные о топографии поверхности и размерах пор фильтрационных мембран «Владипор» позволяют рекомендовать мембраны со средним диаметром пор 0,45 мкм для концентрирования микроорганизмов *Salmonella typhimurium* штамм B4836 и сибирской язвы *Bacillus Antracis*. Соотношение длины этих бактерий с диаметром пор 0,45 мкм благоприятно для блокирования прохождения их через фильтры в связи с ригидностью оболочки клеток данных патогенов и отсутствием способности становиться конгруэнтными размерам проходимых ими пор в пористой структуре мембран. Такая блокировка бактериями пор в мембранах важна как при фронтальном фильтровании, так и при проведении латеральных иммунохроматографических анализов. Это сказывается на скорости фильтрования всего потока или скорости проведения иммунохроматографического анализа. Аналогичный анализ блокировки мембран «Владипор» бактериями *S. Aureus*, *P. Diminuta* и *B. Sereus*, встречающихся в производстве лекарственных препаратов, основывался на данных, полученных ранее при исследованиях с помощью сканирующей электронной микроскопии. В случае анализов на выявление сальмонелл и бацилл сибирской язвы оптимальным соотношением между скоростью процесса и чувствительностью к данным токсинам обладают именно мембраны HF-120.

Заключение. Таким образом, данные СЗМ могут быть основой методики изучения микро- и наномасштабных деталей взаимодействия бактерий с полимерными пористыми мембранами. При этом при стерилизующем фильтровании прогнозируется эффективность удерживания бактерий, а при иммунохроматографии возможна их идентификация, что важно в медицинской диагностике, экологическом и санитарно-гигиеническом контроле.

Авторы признательны доктору биологических наук С. П. Яркову за предоставленные образцы материалов.

Литература

1. Толстихина, А. Л. Чистые боксы с искусственным климатом для атомно-силовой микроскопии: новые возможности для диагностики наноразмерных объектов / А. Л. Толстихина // Микроэлектроника. – 2009. – Том 38, № 2. – С. 122–129.
2. Стародубцева, М. Н. Параметры архитектуры АСМ-карт поверхности эпителиальных клеток карциномы молочной железы MCF-7 / М. Н. Стародубцева // Проблемы здоровья и экологии. – 2017. – № 4 (54). – С. 60–65.
3. Анализ особенностей поверхностных структур лимфоцитов человека с помощью атомно-силовой микроскопии / И. А. Никитина [и др.] // Проблемы здоровья и экологии. – 2007. – № 3 (13). – С. 111–116.
4. Структурно-механические свойства мембран эритроцитов / М. Н. Стародубцева [и др.] // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2008. – Т. 145, № 1. – С. 106–110.
5. Visualization the Surface Structure of Immunochromatography Test – Strips by Dynamic Force Microscopy / S. P. Yarkov [et al.] // J. of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 2009. – Vol. 27, № 2. – P. 839–841.

УДК 539.233+547.917+543.456

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ И ЭЛАСТИЧНЫХ СВОЙСТВ УЛЬТРАТОНКИХ БИОПОЛИМЕРНЫХ LbL-ПЛЕНОК МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Т. М. Жданко, А. Н. Красковский, В. И. Куликовская, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Методом послойного осаждения путем чередующейся адсорбции отрицательно заряженных природных полиэлектролитов (пектин, карбоксиметилцеллюлоза, декстран сульфат) и положительно заряженно-го полисахарида хитозана или синтетического полиэтиленимина сформированы ультратонкие мультислойные пленки. Морфологию полученных покрытий изучали с помощью атомно-силовой микроскопии, а модуль эластичности рассчитывали по силовым кривым. Показано, что ключевым фактором, определяющим морфологию поверхности пленок и их эластичные свойства, является тип входящего в их состав поликатиона. Установлено, что хитозансодержащие пленки являются более однородными и мягкими по сравнению с мультислоями, в состав которых входит полиэтиленимин.

Ключевые слова: мультислойные пленки, полисахариды, морфология, шероховатость, модуль эластичности, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Полиэлектролитные мультислойные ультратонкие пленки представляют практический интерес для фармацевтической промышленности, регенеративной медицины и тканевой инженерии: при разработке биосенсоров и новых средств доставки лекарств, для модификации имплантатов с целью предотвращения адгезии на них клеток, в качестве скаффолдов для культиви-

рования клеток и др. [1, 2]. Ключевыми характеристиками, которые влияют на возможность применения таких тонкопленочных материалов в качестве носителей клеток, являются их модуль эластичности и показатель шероховатости поверхности [1, 3–6]. Современным методом, который позволяет визуализировать морфологию ультратонких пленок и получать трехмерные изображения ее поверхности с высоким (~ десятки ангстрем) разрешением, является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Следует отметить, что с помощью данного метода при проведении измерений в режиме контактной силовой спектроскопии могут быть также оценены локальные упругие свойства поверхности [7, 8]. В основе контактной силовой спектроскопии лежит регистрация силовых кривых, которые отражают отклонение кантилевера при взаимодействии острия зонда с поверхностью. Анализ этой зависимости позволяет получать данные об адгезионных и упругих свойствах поверхности.

В данной работе с помощью метода АСМ установлено влияние числа бислоев в мультислойных биополимерных пленках и типа входящих в их состав компонентов на морфологию их поверхности и эластичные свойства.

Экспериментальная часть. Мультислойные пленки формировали методом послойного осаждения полиэлектролитов, чередуя адсорбцию противоположно заряженных компонентов из их водных растворов с концентрацией 1,0–2,0 мг/мл на поверхности гидрофильного кремния [9, 10]. В качестве поликатиона использовали синтетический полиэлектролит полиэтиленимин (ПЭИ, $M_w \sim 75000$) и природный полисахарид хитозан (Хит, $M_w \sim 800000$), а полианиона – полисахариды: декстран сульфат (Декст, $M_w \sim 500000$), пектин цитрусовый (Пект, $M_w \sim 141000$, степень этерификации 71 %), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ, $M_w \sim 250\ 000$). Полученные пленки высушивали на воздухе в течение 24 ч. Гидрофилизацию и очистку кремниевых подложек перед адсорбцией проводили в растворе «Пирания» ($H_2O_2:H_2SO_4 = 3:7$).

Морфологию поверхности полиэлектролитных пленок изучали атомно-силовой микроскопией в контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode III (Veeco, USA). Условия сканирования: скорость 3–5 Гц, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,06 Н/м. Шероховатость (R_{ms}) поверхности пленок рассчитывали по формуле:

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

где Z_i – высота в данной точке рельефа поверхности, n – число точек на изображении размером 3×3 мкм.

Модуль эластичности сухих полиэлектролитных пленок рассчитывали с использованием модели Герца по силовым кривым подвода/отвода зонда, полученным на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode III (Veeco, USA). При расчете модуля эластичности по модели Герца рассматривается взаимодействие жесткой полусферы (АСМ-зонд) и бесконечной плоскости (поверхность пленок):

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

где F – сила, действующая на образец, Н; E – модуль эластичности, Па; δ – глубина внедрения зонда в образец, м; ν – коэффициент Пуассона (для нитрида кремния принимали равным 0,3); R – радиус кривизны зонда.

При измерениях образцов в режиме силовой спектроскопии использовали кантилеверы из нитрида кремния с константой жесткости 0,27 Н/м, калибровку фотодиода проводили по пластине монокристаллического кремния, помещенной на пьезосканер, модуль эластичности пленок рассчитывали при глубине внедрения зонда в образец 20 нм.

Результаты и обсуждение. Морфология мультислойных пленок на основе синтетического поликатиона ПЭИ зависит от входящего в их состав полианиона (рис. 1).

Так, пленки (ПЭИ/Декст)_{*n*} при $n = 1-4$ являются однородными бездефектными с показателем шероховатости ≤ 4 нм (рис. 1, *a, z*). Последующее увеличение числа бислоев приводит к кардинальному изменению морфологии: пленка (ПЭИ/Декст)₁₀ становится неоднородной, в ней наблюдается наличие «впадин» глубиной до 20–70 нм (рис. 2, *ж*). В то же время бислои ПЭИ/КМЦ и ПЭМ/Пект обладают неоднородной поверхностью: полисахариды адсорбируются на ПЭИ в виде агрегатов округлой формы, высота которых достигает 30 нм (рис. 1, *б, в*). При дальнейшей чередующейся адсорбции компонентов морфология поверхности пленки претерпевает существенные изменения, которые наиболее выражены при использовании пектина в качестве полианиона. Так, четырехбислоенная система (ПЭИ/Пект)₄ характеризуется наличием отдельных выступающих элементов размерами $\sim 1,0 \div 2,0$ мкм и высотой до 80 нм (рис. 1, *e*). Дальнейшая адсорбция компонентов приводит к возрастанию неоднородности: перепады по высоте поверхности пленки достигают 1 мкм (рис. 1, *и*). Для (ПЭИ/КМЦ)_{*n*} морфология поверхности при $n = 1$ и 4 практически идентична: неоднородна с небольшими выступающими элементами, высота которых составляет < 50 нм (рис. 1, *д, з*). Наблюдаемые различия в морфологии поверхности пленок в зависимости от входящего в их состав полианионного компонента могут быть обусловлены различием в плотности заряда его макромолекул. Так, среди всех используемых полианионов декстран является сильным полиэлектролитом ($pK_a < 2$) [11], макромолекулы которого в водных растворах будут стремиться развернуться за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных цепей и перейти в вытянутую конформацию. В то же время пектин (pK_a 2,9–3,3) и карбоксиметилцеллюлоза (pK_a 3,6–4,5) – слабые полиэлектролиты [12, 13], для которых количество заряженных групп и, как следствие, плотность заряда макромолекул при pH 5,5 значительно меньше. Следовательно, макромолекулы этих полианионов могут принимать конформацию статистических клубков, что будет приводить к формированию рыхлых слоев.

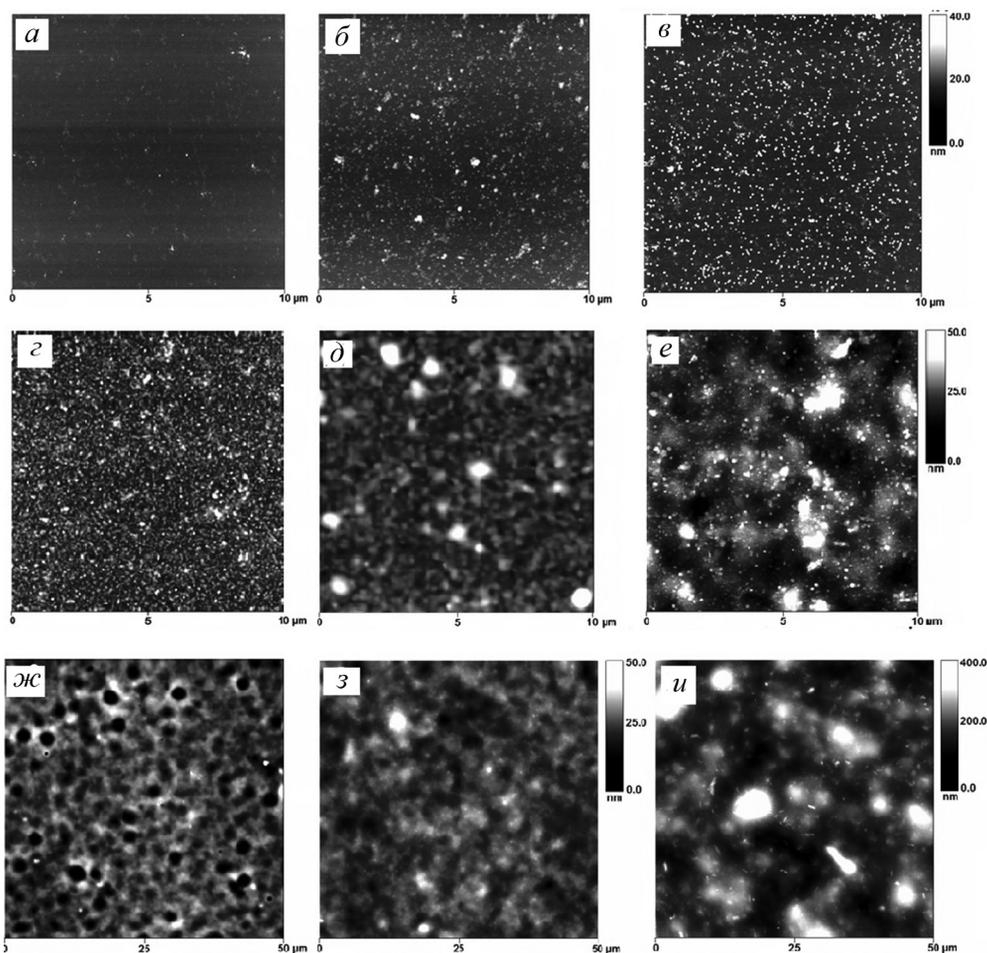


Рис. 1. АСМ-изображения пленок: *a* – (ПЭИ/Декст), *б* – (ПЭИ/КМЦ), *в* – (ПЭИ/Пект), *г* – (ПЭИ/Декст)₄, *д* – (ПЭИ/КМЦ)₄, *е* – (ПЭИ/Пект)₄, *жс* – (ПЭИ/Декст)₁₀, *з* – (ПЭИ/КМЦ)₁₀, *и* – (ПЭИ/Пект)₁₀

В то же время полиэлектролитные пленки, полученные на основе хитозана, являются более гладкими и однородными по сравнению с ПЭИ-содержащими (рис. 2). Так, для всех бислоев $R_{ms} \leq 0,5$ нм, а для четырехбислойных систем – $< 3,0$ нм. При дальнейшем увеличении числа слоев шероховатость поверхности пленок увеличивается только для (Хит/Декст)₁₀ и достигает $30,4 \pm 6,2$ нм, а для (Хит/КМЦ)₁₀ и (Хит/Пект)₁₀ остается неизменной ($R_{ms} < 3,0$ нм).

Таким образом, мультислойные хитозансодержащие пленки имеют однородную бездефектную поверхность вне зависимости от входящего в их состав полианиона, в то время как морфология ПЭИ-содержащих покрытий существенно зависит от типа используемого отрицательно заряженного полисахарида.

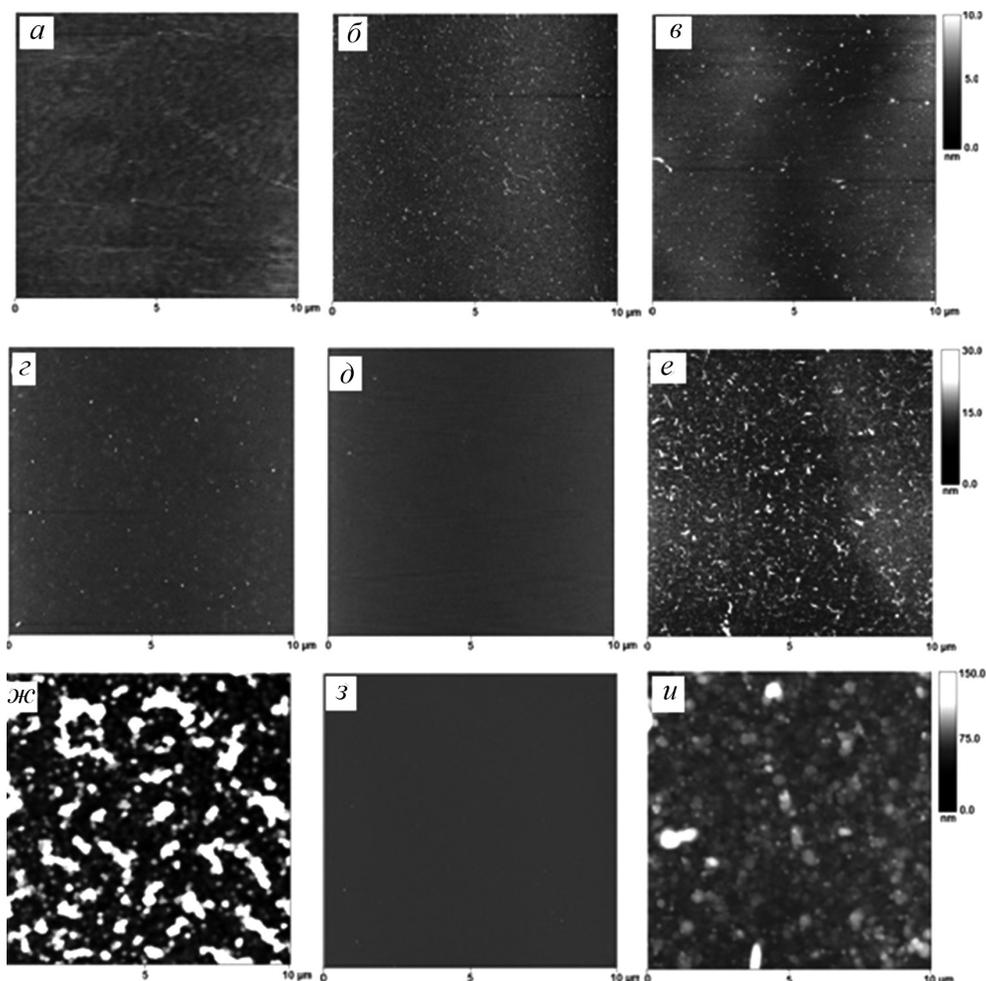


Рис. 2. АСМ-изображения пленок: *a* – (Хит/Декст), *б* – (Хит/КМЦ), *в* – (Хит/Пект), *г* – (Хит/Декст)₄, *д* – (Хит/КМЦ)₄, *е* – (Хит/Пект)₄, *ж* – (Хит/Декст)₁₀, *з* – (Хит/КМЦ)₁₀, *и* – (Хит/Пект)₁₀

Количественным показателем, характеризующим эластичные свойства пленок, является модуль эластичности. Для ультратонких покрытий (< 100 нм), нанесенных на твердую подложку, модуль эластичности (или локальный модуль Юнга) может быть рассчитан по силовым кривым, записанным на сканирующем зондовом микроскопе. В основе этого подхода лежит регистрация кривых подвода/отвода, которые отражают отклонение кантилевера при взаимодействии вершины зонда с поверхностью. Для четырехбислойной пленки (хитозан/пектин)₄ силовая кривая приведена на рис. 3. Как видно, она представляет собой зависимость отклонения кантилевера от перемещения по вертикали пьезосканера. Для расчета модуля эластичности используется кривая отвода кантилевера (рис. 3, кривая 2).

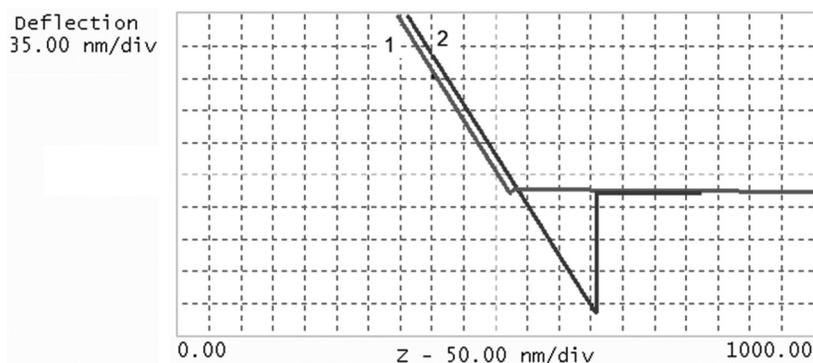


Рис. 3. Силовые кривые для пленки (хитозан/пектин)₄: 1 – подвод, 2 – отвод от поверхности образца

После калибровки данных кривых была рассчитана зависимость модуля эластичности пленок от глубины внедрения зонда в образец (индентирования) (рис. 4). При этом исходили из упрощенной теории Герца для упругого деформирования в контакте сферическое острие – образец, которая не учитывает адгезионные взаимодействия. Из полученных экспериментальных результатов видно, что имеет место сильная зависимость модуля Юнга от глубины индентирования: с увеличением δ модуль Юнга снижается. Следует отметить, что аналогичные зависимости были получены в работах [14–16] при использовании модели Герца. В случае мультислойных пленок снижение модуля эластичности при повышении глубины внедрения зонда в образец с постепенным выходом на плато может быть обусловлено как гидратацией верхнего слоя полисахаридной гидрофильной пленки, так и изменением свойств мультислойной системы с глубиной. Так, известно, что для пленок, полученных методом послойного осаждения полиэлектролитов, механические свойства могут меняться в зависимости от числа бислоев, что объясняется трехзонной теорией их строения [17]. Согласно данной теории в мультислойной пленке можно выделить три зоны, отличающиеся по своим свойствам. Первая (нижняя) зона – это несколько полиэлектролитных слоев, находящихся в контакте с подложкой, третья (диффузионная, верхняя) зона представляет собой поверхностный полиэлектролитный слой, находящийся на границе раздела пленка/окружающая среда, а между ними находится вторая, образующаяся в результате реструктуризации и уплотнения части диффузионной зоны, толщина которой остается постоянной в процессе послойной сборки.

Значения модуля эластичности для четырехбислойных хитозансодержащих пленок находятся в диапазоне 27÷47 МПа (рис. 5). Замена полисахарида хитозана на синтетической поликатион полиэтиленимин в мультислойной системе приводит к возрастанию модуля эластичности в 2,5–3,5 раза до 87 ÷ 120 МПа (рис. 5). Ранее методом кварцевого микровзвешивания нами было показано [18], что вязкоэластичные свойства пленок на основе ПЭИ могут меняться

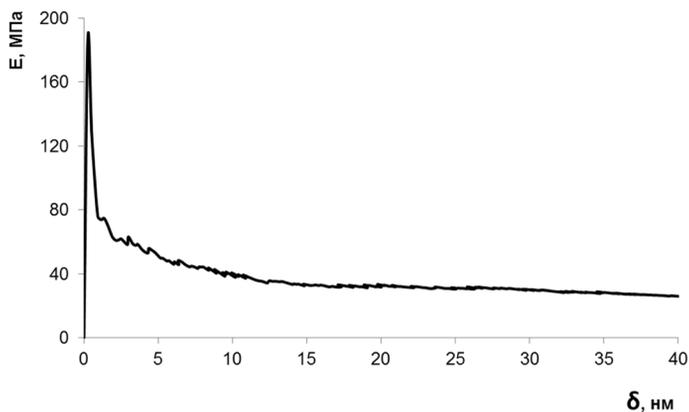


Рис. 4. Зависимость модуля эластичности пленки (хитозан/пектин)₄ от глубины индентирования

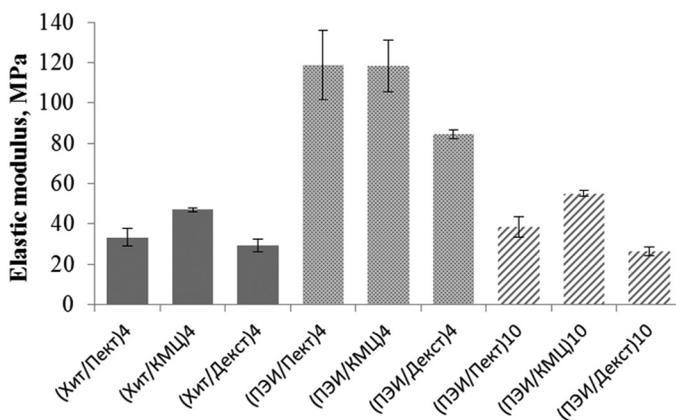


Рис. 5. Модуль эластичности мультислойных пленок

с числом бислоев. Действительно, увеличение числа бислоев с 4 до 10 для ПЭИ-содержащих пленок приводит к снижению модуля до 26÷42 МПа и его значения практически идентичны пленкам на основе хитозана (рис. 5).

Закключение. Показано, что путем чередующейся адсорбции отрицательно заряженных полисахаридов (пектин, декстран сульфат, карбоксиметилцеллюлоза) с поликатионом хитозаном формируются мультислойные пленки, для которых характерна однородная бездефектная поверхность. При замене в мультислойной системе хитозана на синтетический поликатион полиэтиленимин происходит существенное изменение морфологии: значительно повышается шероховатость поверхности пленок. Установлено, что пленки на основе хитозана являются более мягкими по сравнению с ПЭИ-содержащими. При этом морфология покрытий, в состав которых в качестве поликатиона входит ПЭИ, и модуль их эластичности существенно зависят как от числа бислоев, так и от типа используемого отрицательно заряженного полисахарида.

Литература

1. Boudou, T. Multiple Functionalities of Polyelectrolyte Multilayer Films: New Biomedical Applications / T. Boudou [et al.] // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, Is. 4. – P. 441–467.
2. Layer-by-Layer Films for Biomedical Applications / Edited by C. Picart, F. Caruso, J.-C. Voegel. – Germany: Wiley-VCH Verlag & Co, 2015. – 553 p.
3. Picart, C. Polyelectrolyte Multilayer Films: From Physico-Chemical Properties to the Control of Cellular Processes/ C. Picart // *Current Medicinal Chemistry.* – 2008. – V. 15. – P. 685–697.
4. Sergeeva, Yu. N. What is really driving cell–surface interactions? Layer-by-layer assembled films may help to answer questions concerning cell attachment and response to biomaterials // Yu. N. Sergeeva [et al.] // *Biointerphases.* – 2016. – V. 11. – P. 019009.
5. Liu, Zh.-M. Synergistic Effect of Polyelectrolyte Multilayers and Osteogenic Growth Medium on Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells / Zh.-M. Liu [et al.] // *Macromol. Biosci.* – 2010. – V. 10. – P. 1043–1054.
6. Hua, A. Coating and Selective Deposition of Nanofilm on Silicone Rubber for Cell Adhesion and Growth / A. Hua [et al.] // *Cell Biochemistry and Biophysics.* – 2003. – V. 38. – P. 103–114.
7. Picart, C. 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. – V. 303 (1–2). – P. 30–36.
8. Schneider, A. Elasticity, biodegradability and cell adhesive properties of chitosan/hyaluronan multilayer films / A. Schneider [et al.] // *Biomed. Mater.* – 2007. – V. 2. – P. S45–S51.
9. Kulikouskaya, V. I. Formation and Properties of Multilayer Films Based on Polyethyleneimine and Bovine Serum Albumin / V. I. Kulikouskaya [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2018. – V. 92, № 1. – P. 146–152.
10. Hileuskaya, K. S. Formation and Properties of Protamine/Pectin LbL-Coatings / K. S. Hileuskaya, V. E. Agabekov // *Physics Procedia.* – 2013. – V. 40. – P. 84–92.
11. Sacco, D. Interaction of a macromolecular polyanion, dextran sulfate, with human hemoglobin / D. Sacco, E. Dellacherie // *FEBS Lett.* – 1986. – V. 199. – P. 254–258.
12. Wustenberg, T. Cellulose and Cellulose Derivatives in the food industry: Fundamentals and Applications. Chapter 10. Sodium carboxymethylcellulose – Weinheim: Wiley-VCH, 2015. – P. 387 S. 478.
13. Dogsa, I. Amorphous Supramolecular Structure of Carboxymethyl Cellulose in Aqueous Solution at Different pH Values as determined by Rheology, Small Angle X-ray and Light Scattering / I. Dogsa [et al.] // *Carbohydrate polymers.* – 2014. – V. 111. – P. 492–504.
14. Погочкая, И. В. Определения модуля упругости нанопокровтий методом атомно-силовой микроскопии / И. В. Погочкая [и др.] // *Механика машин, механизмов и материалов.* – 2011. – № 3 (16). – С. 43–48.
15. Richert, L. Elasticity of Native and Cross-Linked Polyelectrolyte Multilayer Films / L. Richert [et al.] // *Biomacromolecules.* – 2004. – V. 5. – P. 1908–1916.
16. Новые способы обработки результатов наноиндентирования методом атомно-силовой микроскопии А. А. Моххамед Салем [и др.] // *Наука и техника.* – 2016. – № 1. – С. 52–60.
17. Гилевская, К. С. Формирование и свойства LbL-пленок на основе пектина и нанокм-позита пектин-Ag / К. С. Гилевская [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2018. – № 1. – С. 30–37.
18. Kraskouski, A. N. Effect of the sterilization method on the morphology of polyelectrolyte films / A. N. Kraskouski [et al.] // *Proceedings of international conference «Nanomeeting-2015: Physics, chemistry and applications of nanostructures».* 26–29 May 2015, Minsk, Belarus. – P. 499–502.

**ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDY OF STRUCTURAL
AND SURFACE MORPHOLOGICAL CHANGES OF FANCONI ANEMIA
PATIENT FIBROBLASTS AND HEALTHY DONOR FIBROBLASTS
OCCURRING AFTER EXPOSURE TO γ -RADIATION**

**L. V. Kukharenski¹, Th. Schimmel², H. Fuchs³, M. Barczewski²,
T. V. Shman⁴, A. V. Tarasova⁴**

¹*Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus*

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

³*University of Munster, Munster, Germany*

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

Here the fibroblasts of Fanconi anemia patients and healthy donors were studied. The repair kinetics of fibroblasts cytoskeleton structure was investigated before (untreated) and at different times after exposure to γ -radiation (30 min, 24 hours) using atomic force and fluorescence microscopies.

Keywords: *AFM, fibroblasts, Fanconi anemia, γ -radiation.*

Introduction. Fanconi anemia (FA) is rare autosomal recessive disorder characterized by chromosomal instability, progressive bone marrow failure and a predisposition to cancer. FA patients demonstrate a high level of chromatid-type damage in their fibroblasts. The AFM has a great potential for cells study because of the combination of high resolution imaging and the ability to obtain information about the mechanical properties [1–3]. AFM offers great promise as a tool to investigate the surface morphology changes of FA fibroblasts occurring after exposure of fibroblasts to γ -radiation with high spatial resolution on a submicron scale. The use of force modulation mode (FMM) of AFM provides information on the mechanical properties of FA fibroblasts surface before and after exposure of the cells to γ -radiation. The repair kinetics of fibroblasts cytoskeleton structure was studied before (untreated) and at different times after exposure to γ -radiation (30 min, 24 hours) using AFM and fluorescence microscopy.

Experimental. Two strains of skin fibroblasts isolated from an FA patient and from an apparently healthy donor were evaluated for their in vitro radiosensitivity using AFM and foci immunofluorescence staining. While one set of cells (both from an FA patient and healthy donor) left untreated (control cells), the other one was exposed to γ -radiation at 5 Gy. Both FA fibroblasts and healthy donor fibroblasts (before and after exposure to γ -radiation in 30 minutes and 24 hours) were studied by AFM and foci immunofluorescence staining. Cells were fixed with 2 % glutaraldehyde for 30 min.

All data were obtained on a Nanoscope (R) IIIa MultiMode atomic force microscope (Digital Instruments/Veeco). FMM was used to study mechanical properties

(local stiffness and adhesion) of the fibroblasts. The FMM is a non-resonant, intermedicate contact mode of AFM. When working in FMM, an additional sinusoidal modulation to the cantilever with user-selectable frequency, which is far below the resonance frequency of the cantilever is applied while the tip scans the surface. FMM enables to obtain information about relative difference in cell surface elasticity with nanometer-scale resolution. The images were acquired by using silicon nitride cantilevers (NSC12/50) with a nominal force constant of 0.65 N/m (NT-MDT, Zelenograd, Russia). The measurements were performed in air at room temperature. SFM images were processed with the Nanoscope software (Digital Instruments/ Veeco).

Results and Discussion. The changes in fibroblast cytoskeletal organization after exposure to γ -radiation were reflected in the cellular mechanical properties. The topographic, adhesion and stiffness images of the FA fibroblasts and healthy donor ones are presented in fig. 1, 2.

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. 1) their nuclei are more adhesive and less rigid than the surround-

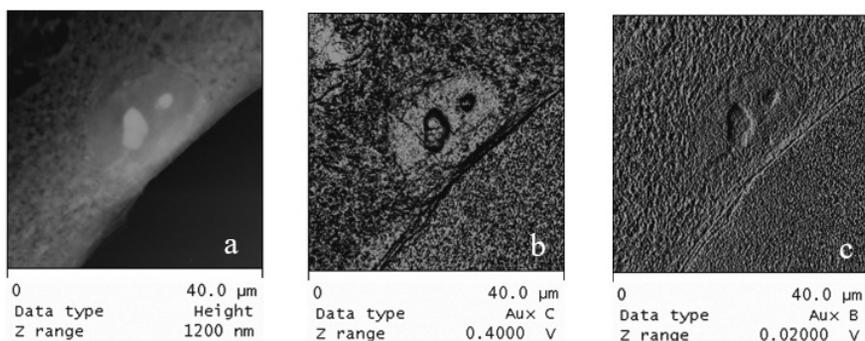


Fig. 1. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of control

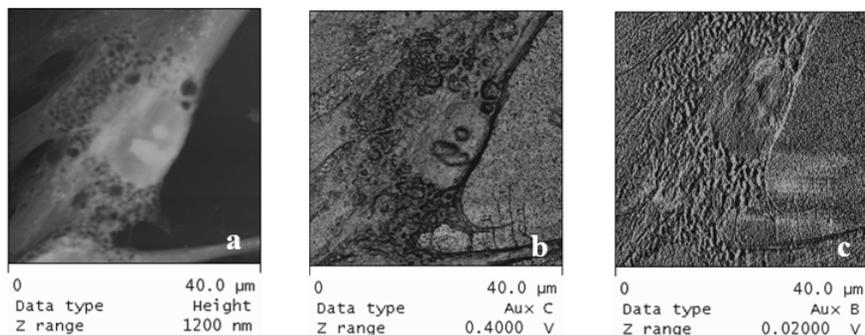


Fig. 2. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of FA

ing 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 affects the fibroblast stiffness. The topographic, adhesion and stiffness images of the FA fibroblasts and healthy donor ones in 30 minutes after exposure to γ -radiation at 5 Gy are given in fig. 3, 4. The rearrangement of the actin cytoskeleton was observed for fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation. FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation have less adhesive nucleus region and the lamellipodial regions due to reorganization of the actin cytoskeleton. On the contrary, nucleus region and the lamellipodial regions are more adhesive for donor fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation.

The topographic, adhesion and stiffness images of healthy donor fibroblasts and FA ones in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy are given in fig. 5, 6. In 24 hours after irradiation in donor fibroblasts and FA ones a reorganization of the actin cytoskeleton occurs, resulting in reduction of the cell membrane stiffness and adhesion increase in nuclear and lamellipodial regions of the cell. As seen from the AFM images the FA fibroblasts appear less stiff even in thinner lamellipodial regions.

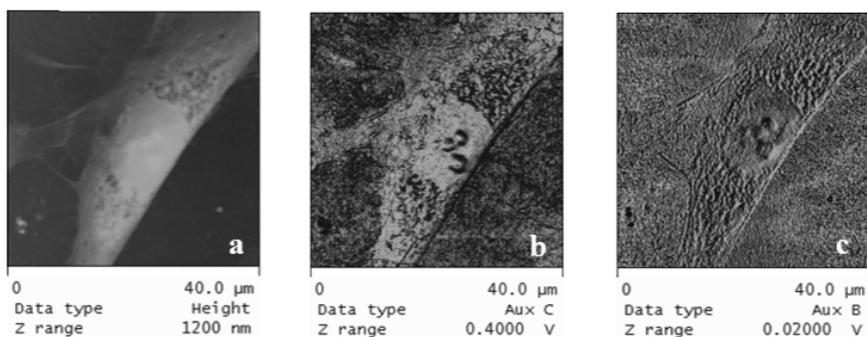


Fig. 3. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of control fibroblast in 30 minutes

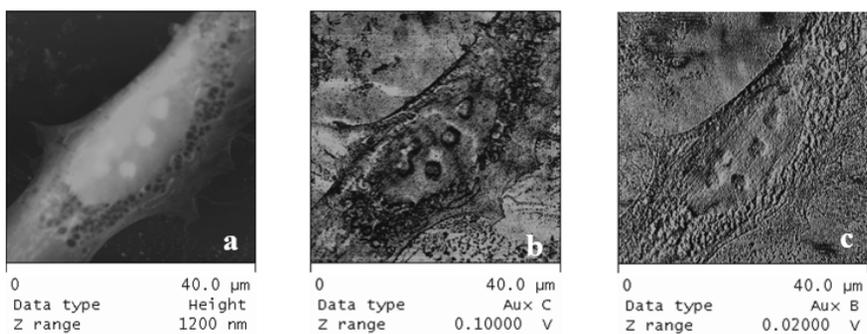


Fig. 4. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of FA fibroblast in 30 minutes after exposure to γ -radiation at 5 Gy

AFM images of skin fibroblasts isolated from an FA patient and from an apparently healthy donor exhibited the characteristic spindle shaped cells with a well-developed cytoskeleton, comprising mainly arrays of parallel actin stress fibers extending the long axis of the cells and irregularly shaped flat lamellipods. The lateral size of densely packed parallel arrays of actin stress fibers varies from 30 to 150 nm for donor fibroblasts, whereas for FA fibroblasts the size varies from 30 to 200 nm. Zooming in on the nucleus the granular structure of elongated bundles of actin filament with minimum measured granule size of 30 nm is visualized. The structure of actin stress fibers appears better defined in the error signal image. A rearrangement of the actin cytoskeleton was observed for FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation. Many thick parallel actin stress fibers with the lateral size from 90 to 320 nm extending throughout the nucleus were visualized for FA fibroblasts in 30 minutes after exposure to γ -radiation. AFM images showed the actin filaments breaks, fragmented and disorganized actin stress fibers in irradiated FA fibroblasts. In contrast, irradiated healthy donor fibroblasts had fewer thick parallel actin stress fibers with lateral size of 200 nm and showed, predominantly, thin

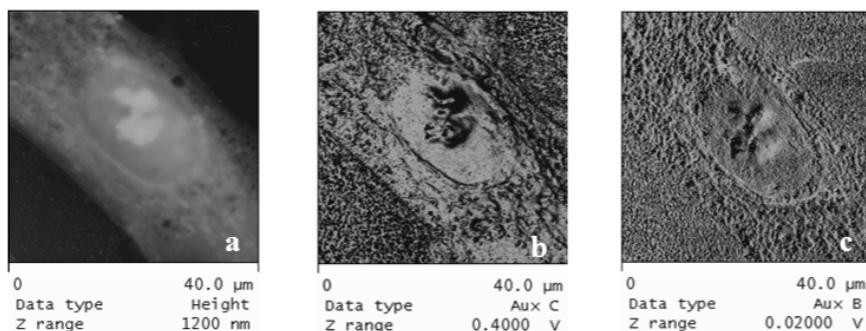


Fig. 5. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of control fibroblast in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy

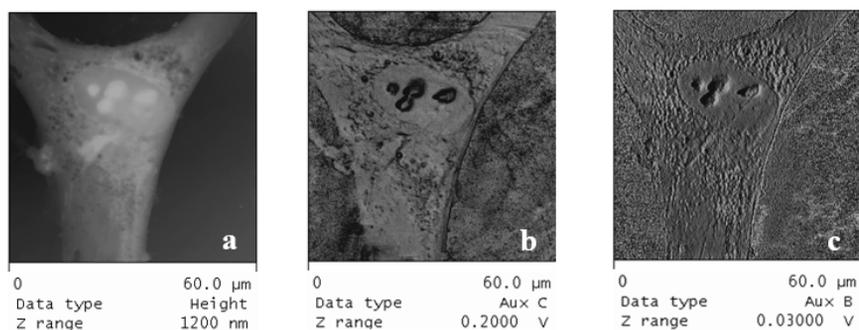


Fig. 6. AFM images (*a* – height, *b* – adhesion, *c* – stiffness) of FA fibroblast in 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy

densely packed parallel actin stress fibers with the lateral size from 50 to 70 nm. The AFM images of the control fibroblasts from an FA patient and from an apparently healthy donor in 24 hours shows thin densely packed parallel actin stress fiber with the lateral size from 30 to 90 nm extending throughout the nucleus. In 24 hours after exposure to γ -radiation at 5 Gy both FA fibroblasts and healthy donor ones 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 for both FA fibroblasts and healthy donor ones in 24 hours after exposure to γ -radiation. The AFM study also showed a decreased height of nucleoli in the FA fibroblasts nucleus as compared to healthy donor nucleus.

Mechanical properties of fibroblasts most likely are regulated by the actin cytoskeleton structure. According to the fluorescent images of FA fibroblasts in 24 hours after irradiation microtubules originated from the center and formed a radiating network near the nucleus. Disrupting actin filaments and changing spatial organization of the actin cytoskeleton in 24 hours after exposure to γ -radiation lead to a softening of the FA fibroblasts membrane.

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

References

1. Dufrene, Y. F. Imaging modes of atomic force microscopy for application in molecular and cell biology / Y. F. Dufrene, T. Ando, R. Garcia, D. Alsteens, D. Martinez-Martin, A. Engel, Ch. Gerber and D. J. Müller // *Nature nanotechnology*. – 2017. – Vol. 12. – P. 295–307.
2. Muller, D. J. Atomic force microscopy: a nanoscopic window on the cell surface / D. J. Müller and Y. F. Dufrene // *Trends Cell Biol.* – 2011. – Vol. 21, № 8. – P. 461–469.
3. Haga, H. Time-lapse viscoelastic imaging of living fibroblasts using force modulation mode in AFM / H. Haga, M. Nagayama, K. Kawabata, E. Ito, T. Ushiki, T. Sambongi // *Journal of Electron Microscopy.* – 2000. – Vol. 49. – P. 473–481.

СТРУКТУРА И ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛБ-ПЛЕНКАМИ НАФИОНА

Г. Б. Мельникова¹, О. Г. Ледвиг², А. Л. Козловский^{3,4}, М. В. Здоровец^{3,4},
Е. Е. Шумская⁵, Е. Ю. Канюков⁵

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Беларусь

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

³Институт ядерной физики, Астана, Казахстан

⁴Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

⁵Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, Минск, Беларусь

*Методом атомно-силовой микроскопии изучена структура моно-
слойных ЛБ-пленок нафiona и композиционных, содержащих наночасти-
цы оксида кремния, на поверхностях полисульфоновых ультрафильтра-
ционных и полиэтилентерефталатных трековых мембранах. Установ-
лен различный характер изменения гидрофильных свойств поверхно-
стей после модифицирования мембран.*

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, гидрофильные свой-
ства, наночастицы оксида кремния, нафion, пленки Ленгмюра–Блод-
жетт.

Введение. Одним из перспективных и широко используемых методов фор-
мирования ультратонких монослоев является технология Ленгмюра–Блод-
жетт (ЛБ) [1]. Суть ЛБ-метода – получение моно- и полимолекулярных плен-
нок путем переноса на поверхность подложки монослоев амфифильных сое-
динений, образующихся на поверхности жидкости. Подобные пленки могут
использоваться в нанoeлектронике, биотехнологиях, робототехнике, медици-
не, химии, оптике [2]. ЛБ-метод позволяет встраивать в монослой различные
молекулы и молекулярные комплексы, в т. ч. и биологически активные [3].
С использованием данного метода возможны изменение свойств поверхности
монослоя и, как результат, формирование качественных пленочных покрытий
за счет точного контроля толщины получаемой пленки, однородности покры-
тия, низкой шероховатости и высокой, при подборе правильных условий, ад-
гезии пленки к поверхности. Свойства пленок можно также легко варьировать,
изменяя структуру полярной головки амфифильной молекулы, состав монос-
лоя, а также условия выделения – состав субфазы и поверхностное давление.
Формирование тонких нанометровой толщины покрытий позволяет придать
поверхности макрообъектов требуемые гидрофильные свойства.

ЛБ-метод применяется для создания ионообменных мембран, например, на основе нафiona [4]. Мембраны типа «Nafion» позволяют создавать ионоselectивные электроды, сенсоры, широко используются при электродиализе, и в системах очистки воды [5]. Мембраны, модифицированные нафionом, также используются в разработке топливных элементов [6]. В работе [7] было показано, что включение наночастиц оксида кремния в структуру нафiona позволяет улучшить вольтамперные характеристики, повысить термостабильность материала и уменьшить коэффициент теплового расширения.

Цель работы – модифицирование поверхности полисульфоновых ультрафильтрационных и гидрофобных трековых мембран пленками нафiona для изменения гидрофильных свойств поверхности.

Материалы и методы исследования. В работе для формирования монослойных пленок на поверхности мембран использовали горизонтальный тип формирования при сжатии монослоя, достигаемом одновременным движением двух барьеров на установке «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями» (Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь).

В работе был использован коммерческий продукт «Nafion» (Sigma-Aldrich), который представляет собой 5 %-ную суспензию (плотность 0,874 г/см³, эквивалентный вес (EW) 1100 г на 1 г сульфокислоты) полимера в низших алифатических спиртах и воде.

Суспензию наночастиц оксида кремния диаметром 10–30 нм (Sigma-Aldrich) готовили в этиловом спирте с концентрацией 1 мг/мл. Были сформированы пленки из суспензий следующих составов: исходный коммерческий нафion; нафion, разбавленный этиловым спиртом (в объемном соотношении 1:1); нафion и суспензия наночастиц SiO₂ в этиловом спирте в соотношении 1 : 1,15 г соответственно.

Монослои формировали на полисульфоновых (ПС) ультрафильтрационных (МИФИЛ-ПС, Беларусь) и полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембранах, полученных в Институте ядерной физики (г. Астана, Казахстан).

Ультрафильтрационные ПС-мембраны представляют собой пористые анизотропные пленки с тонким (0,5–5 мкм) активным слоем на крупнопористой основе из того же полимерного материала. Мембрана нанесена на армирующую подложку из нетканого полиэфира, обеспечивающего требуемые механические характеристики.

Исследование структуры сформированных пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе NT-206 (ОДО «Микротест-машины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилверов NSC 11 А («Mickromasch», Эстония), жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны не более 10 нм.

Изучение гидрофобно-гидрофильных свойств поверхностей осуществляли методом лежащей капли на основании краевых углов смачивания, рассчитанных по геометрическим параметрам, капли с использованием программного

обеспечения «SurfaceEnergyMeasuring» [8]. Изображения профилей капель на поверхности образцов фиксировали с помощью оптической системы, оснащенной видеокамерой (НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО, Беларусь).

Результаты исследования. Ранее [9] на основании АСМ-исследований было показано, что для ПС-мембран характерна асимметричная структура, благодаря которой достигается высокая производительность фильтрации и задерживание растворенных веществ. Поверхность ПС-мембраны состоит из системы переплетенных волокон, образующих поры диаметром 100–200 нм (рассматриваются поры, расположенные на исследуемой поверхности АСМ-методом).

В результате нанесения на ПС-мембрану пленки нафiona (поверхностное давление формирования 5 и 9 мН/м) можно предположить о формировании однородного слоя, структура которого повторяет рельеф поверхности исходной мембраны (рис. 1).

В случае использования суспензии нафiona в этиловом спирте формирование плотного монослоя (рис. 2) происходит при более высоких поверхностных давлениях – 23 мН/м. Значение среднеквадратичной шероховатости меньше, чем для исходной мембраны, и оставляет 3,7 нм.

Значение краевого угла смачивания поверхности модифицированных мембран соответствует исходным подложкам и составляет $72^\circ \pm 2^\circ$. Следует отметить, что краевой угол смачивания монослоя нафiona на предварительно гидрофилизированной пластине кремния также составляет 70° не зависимо от поверхностного давления формирования пленки.

В случае композиционных пленок нафiona с наночастицами оксида кремния формирование монослоя определяется направлением структурирования наночастиц оксида кремния на пористой подложке, а также характерно огибание наночастиц полимерной составляющей пленки (рис. 1, в). При давлении формирования монослоя (нафion + SiO_2) 9 мН/м поверхность характеризуется более гидрофильными свойствами (краевой угол смачивания составил 37°) по сравнению с исходной мембраной. В случае формирования данного типа пленки при более высоком давлении (16 мН/м) значения краевого угла смачивания

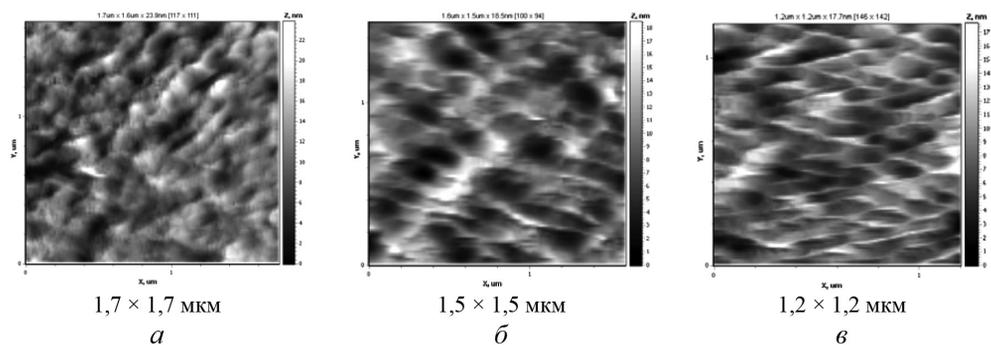


Рис. 1. АСМ-изображения структуры ЛБ-пленок на ПС-мембране:
a – Nafion; *б* – Nafion + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; *в* – Nafion + SiO_2 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

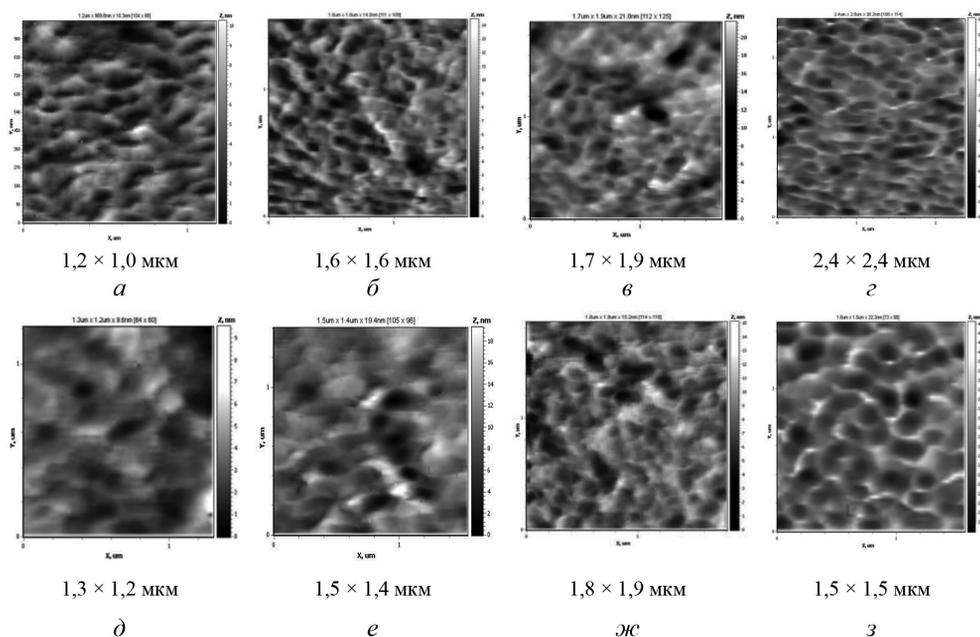


Рис. 2. АСМ-изображения структуры: *a* – ПЭТФ (100); *б* – ПЭТФ (100) / нафийон; *в* – ПЭТФ (100) / (нафийон + этиловый спирт); *г* – ПЭТФ (100) / (нафийон + SiO₂); *д* – ПЭТФ (200); *е* – ПЭТФ (200) / нафийон; *ж* – ПЭТФ (200) / (нафийон + этиловый спирт); *з* – ПЭТФ (200) / (нафийон + SiO₂)

соответствуют исходной ПС-мембране. Можно сделать вывод, что в первом случае определяющими гидрофильные свойства будут наночастицы оксида кремния, в случае более плотной пленки – нафийон.

Для трековых ПЭТФ-мембран характерна система сквозных пор диаметром 100 и 200 нм (рис. 2, *a*, *д*). Краевой угол смачивания исходных трековых мембран составляет 93,85°, что указывает на их умеренно гидрофобные свойства.

На поверхности трековых мембран, по сравнению с ПС, была сформирована более плотная пленка при давлении 30 мН/м (рис. 2, *б*, *е*). Согласно АСМ-данным плотный слой полиэлектролита огибают поры исходной мембраны, тем самым уменьшая их диаметр на 10–20 нм. По сравнению с исходными образцами установлено присутствие утолщенных образований вокруг пор мембраны. Монослой нафийона, полученный из разбавленного спиртового раствора, более тонкий и менее плотный по сравнению с пленкой, сформированной из коммерческого продукта Nafion (рис. 2, *в*, *ж*). Структура модифицированных мембран подобна исходной поверхности, значение среднеквадратичной шероховатости соответствует таковому для исходных образцов. Диаметр пор равен значениям для исходных мембран.

В случае формирования композиционных структур нафийона с наночастицами оксида кремния на поверхности гидрофобных трековых мембран с диаметром пор 100 нм образуется две области – островковая и однородная пленка (рис. 2, *г*). Образование данных структур может быть объяснено высокими

поверхностными давлениями формирования композиционных монослоев, близкими к коллапсу монослоя. При формировании пленки на трековой мембране с диаметром пор 200 нм наночастицы оксида кремния структурируются вокруг пор мембраны, образуя характерные кольца (рис. 2, з).

В результате модификации для трековых, по сравнению с ультрафильтрационными мембранами, установлен принципиально иной характер изменения гидрофильных свойств поверхности. Нанесение пленки нафiona на мембрану с диаметром пор 100 позволяет увеличить гидрофильные свойства поверхности и уменьшить краевой угол смачивания до 23°. В случае модифицирования мембраны ПЭТФ (200) – до 62°. Аналогичная тенденция уменьшения краевого угла смачивания наблюдается после формирования пленки из разбавленной суспензии нафiona на трековых мембранах: для модифицированных ПЭТФ (100)-мембран значения составили 28°, образцов ПЭТФ (200) – 77,3°. Для поверхностей, модифицированных пленкой нафiona с наночастицами оксида кремния, характерна умеренная гидрофилизация поверхности (значения краевого угла смачивания снижаются до 70°).

Предполагаем, что различный характер изменения гидрофильных свойств поверхности для используемых мембран связан не только с природой модифицирующего вещества, но и с плотностью распределения пор по площади исследуемой поверхности. Учесть вклад неоднородностей в значения краевого угла смачивания можно с помощью уравнения Вентеля–Дерягина [10].

Заключение. В результате проведенных исследований методом АСМ изучена структура поверхности исходных и модифицированных ПС ультрафильтрационных и ПЭТФ трековых мембран. Модификация поверхности позволила уменьшить диаметр пор исходных мембран. Показан также различный характер изменения гидрофильных свойств поверхности двух типов мембран в результате модифицирования монослойными пленками нафiona и композиционными, содержащими наночастицы оксида кремния. Полученные образцы позволят расширить область применения мембран, а также увеличить срок их службы за счет уменьшения загрязнения в процессе фильтрации.

Литература

1. Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – № 3. – С. 443–444.
2. Блинов, Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских пленок / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152. – № 3. – С. 701–702.
3. Lin Hsiu-Li Effect of Triton-X on the preparation of Nafion / PTFE composite membranes / Lin Hsiu-Li [et al.] // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 237, № 1–2. – P. 1–7.
4. Bertoncello, P. Fabrication and physico-chemical properties of Nafion Langmuir–Schaefer films / P. Bertoncello [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Vol. 4. – P. 4036–4043.
5. Jakubik, W. P. Investigations of the polyaniline and nation bilayer sensor structure in SAW system / W. P. Jakubik, M. Urbańczyk, E. Maciak, M. Urbanczyk // J. De Physicue. – 2006. – Vol. 137. – P. 99–102.

6. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K. D. Kreuer // J. Membrane Sci. – 2001. – Vol. 185. – P. 29–39.
7. Jinjun Shi, Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: / Dissertation Doctor of Philosophy: 27.02.2008 / Jinjun Shi – Dayton, United States – 2008. – P. 127.
8. Сергейченко, А. В. Программное обеспечение для определения свободной поверхностной энергии твердых тел / А. В. Сергейченко, Г. Б. Мельникова, С. А. Чижик // Приборостроение-2009 : материалы 2-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 11–13 нояб. 2009 г. / БНТУ ; редкол. : О. К. Гусев [и др.]. – Минск, 2009. – С. 225–226.
9. Melnikova, G. B. Structure and mechanical properties of ultrafiltration membranes modified with Langmuir–Blodgett films / G. B. Melnikova [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 55, Is. 5. – P. 406–412.
10. Должникова, В. Д. О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор – твердое тело / В. Д. Должникова, Б. Д. Сумм // Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1998. – Т. 39. – № 6. – С. 408–412.

УДК [576.31+539.31]:539.25

КОМПЛЕКСНОЕ ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА СВОЙСТВА МЕМБРАН КЛЕТОК КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ 2 ТИПА

Г. Б. Мельникова¹, А. С. Петровская¹, Т. Н. Толстая¹,
Е. Э. Константинова¹, О. Н. Шишко², С. А. Чижик¹

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

²Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования влияния комплексных воздействий различных температур и наночастиц оксида кремния на механические свойства эритроцитов и тромбоцитов методом атомно-силовой микроскопии. Установлено изменение агрегационных свойств клеток после инкубирования при повышенных температурах и с наночастицами.

Ключевые слова: структура мембран, эритроциты, тромбоциты, наночастицы оксида кремния, атомно-силовая микроскопия, модуль упругости, сила адгезии, скорость оседания эритроцитов.

Введение. На основании выявленных положительных эффектов наночастицы в современной медицине широко используются для направленной адресной доставки физиологически активных веществ, для обеспечения непосредственного усвоения гидрофобных веществ тканями организма. С целью защиты наночастиц от иммунных реакций применяют эритроциты в качестве транспортеров. Однако современными исследователями показано возможное негативное воздействие нанообъектов на функции организма [1]. Токсический эффект искусственных нанообъектов на биологические системы определяется

особыми физико-химическими свойствами, структурными особенностями и размерами наночастиц [2]. Установлено, что возможно проявление токсического эффекта при воздействии металлическими и оксидными наночастицами, величина которого зависит от их размеров и концентрации: большую токсичность проявляют частицы меньшего размера [3] и при более высоких концентрациях [4], экспериментально подтверждено разрушение молекул ДНК наночастицами оксида титана [5, 6]. На основании экспериментальных исследований изменения свойств тканей биологических моделей после перорального введения наночастиц оксида кремния сделаны выводы о возможных рисках для организма человека при использовании аморфных частиц (площадь поверхности $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше) в качестве пищевой добавки, вспомогательного компонента в фармацевтических препаратах [7]. Внутримышечное введение наночастиц меди, железа и кобальта приводит к увеличению числа лейкоцитов, эритроцитов, концентрации гемоглобина и его среднего содержания в эритроците [8]. В исследованиях по изучению свойств эритроцитов в суспензии под действием нанодисперсного шунгитового углерода показано, что изменения формы эритроцитов имели необратимый характер, тогда как изменения степени агрегации клеток были обратимыми и наблюдались только в присутствии наноуглерода, что объясняется образованием комплексов наночастиц углерода с белками мембраны эритроцитов [9].

На основании сказанного выше, считаем, что проведение исследований по установлению механизмов взаимодействия и изменений свойств мембран клеток крови является актуальной задачей. Важным является установление изменений и закономерностей, происходящих с биологическими объектами на наноуровне. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) – один из перспективных и достаточно широко используемый метод для исследования биологических объектов.

Материалы и методы. В работе использованы клетки крови пациентов с сахарным диабетом 2 типа (СД2). Средний возраст пациентов среди женщин составил $53,6 \pm 4,7$ лет, среди мужчин – $56,8 \pm 3,4$ года.

Эритроциты для исследований выделяли из стабилизированной венозной крови пациентов этилендиаминтриацетатом калия $\text{K}_3\text{ЭДТА}$ (Sigma-Aldrich), фиксировали 0,5 %-ным раствором глутарового альдегида и наносили на подложки из слюды при температуре $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Для выделения тромбоцитов венозную кровь стабилизировали 3,8 %-ным раствором цитрата натрия. Образцы крови также инкубировали с наночастицами диоксида кремния (Sigma-Aldrich, $d = 10\text{--}30 \text{ нм}$) в физиологическом растворе с концентрацией частиц 0,2 и 1 мг/мл при температуре $41\text{--}47 \text{ }^\circ\text{C}$ с интервалом $2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 и 60 мин. После окончания каждого из периодов выделяли эритроциты и тромбоциты, фиксировали 0,5 %-ным раствором глутарового альдегида на подложках из слюды для дальнейших проведенных исследований методом атомно-силовой микроскопии. Более подробно методика выделения и фиксации клеток описана в работе [10].

Изменение упругих характеристик клеточных мембран оценивали путем расчета модуля упругости по модели Джонсона–Кенделла–Робертса на основании полученных кривых «подвода – отвода» кантилевера от поверхности образца на атомно-силовом микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых зондов NSC 11, жесткость 3 Н/м («MikroMacsh»), радиус кривизны 50 нм.

Относительное изменение (δ_E) параметров E после комплексного воздействия наночастиц и температуры рассчитывали по формуле:

$$\delta_E = \frac{(E - E_{\text{исх}})}{E_{\text{исх}}},$$

где E – модуль упругости мембраны клетки после комплексного воздействия температур и наночастиц; $E_{\text{исх}}$ – модуль упругости исходных клеток.

Степень оседания эритроцитов (СОЭ) определяли по скорости их оседания в стандартизованных стеклянных капиллярах диаметром 3 и длиной 200 мм («Drager & Heerhorst GmbH & Co. ЛП», Германия) в течение 2 ч наблюдения [11].

Результаты и обсуждение. Методом атомно-силовой микроскопии оценено комплексное влияние наночастиц оксида кремния и температур на изменение структурных и механических свойств эритроцитов и тромбоцитов условно здоровых пациентов и с сахарным диабетом 2 типа (СД2). Учитываем значения, превышающие 20 %-ный порог изменения от исходных параметров, включающий 15 %-ную экспериментальную ошибку и 5 %-ный разброс значений локальных механических свойств мембран клетки, связанных с неоднородностью распределения свойств по поверхности.

Методом АСМ не установлено изменений структуры мембран клеток как здоровых пациентов, так и с СД2. Локальные механические свойства мембран эритроцитов и тромбоцитов условно здоровых пациентов после инкубирования с наночастицами и комплексного воздействия температуры и оксида кремния не изменяются в пределах 20 %.

Однако отмечается увеличение значений модуля упругости выше 20 % (рис. 1) мембран эритроцитов пациентов с СД2 после воздействия температуры 41 °С в течение 40 и 60 мин (концентрация $\text{SiO}_2 = 0,2$ мг/мл), а для тромбоцитов – в течение 60 мин (концентрация $\text{SiO}_2 = 1,0$ мг/мл), что подтверждает полученный нами ранее результат о более высокой термостабильности тромбоцитов по сравнению с красными клетками [12].

Полученные результаты по оседанию эритроцитов свидетельствуют об изменении скорости агрегации эритроцитов на второй стадии в случае инкубирования эритроцитов с наночастицами оксида кремния. С увеличением концентрации возрастают изменения данного параметра. В ряде случаев значения увеличивались в три раза. При этом на первой стадии характер изменения времени и скорости оседания эритроцитов пациентов с СД2 различен и зависит от биохимического состава крови.

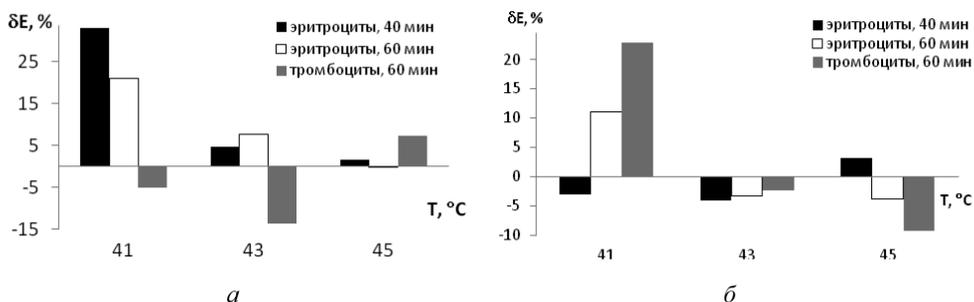


Рис. 1. Изменение значений модуля упругости (в % от относительно среднего значения E мембран клеток пациентов с СД2) после комплексного влияния температур и наночастиц оксида кремния: *а* – 0,2 мг/мл наночастиц оксида кремния в физиологическом растворе; *б* – 1,0 мг/мл

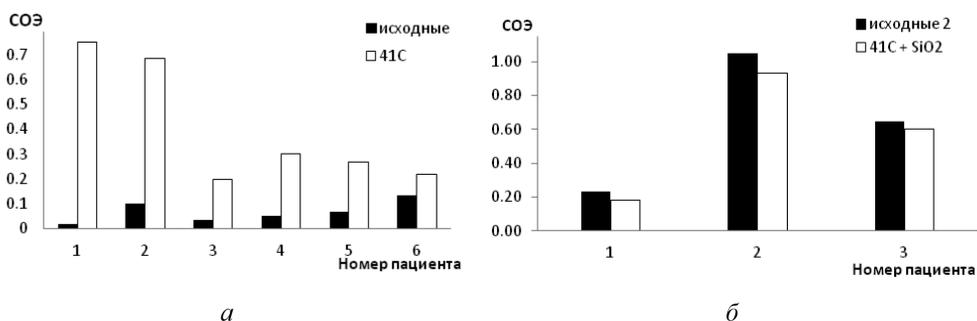


Рис. 2. Изменение скорости оседания эритроцитов после инкубирования при температуре 41 °С (*а*) и комплексного воздействия температур и наночастиц оксида кремния (*б*)

После инкубирования клеток при повышенных температурах показатель СОЭ увеличивался в 4–5 раз, что связано с понижением вязкости крови в данных условиях. Дополнительное введение раствора наночастиц оксида кремния привело к компенсации данных изменений и, как результат, – незначительному уменьшению значений скорости оседания эритроцитов по сравнению с исходными показателями. Предполагаем, что наблюдаемые эффекты связаны с взаимодействием наночастиц с мембраной клетки, возможно, встраиванием их в структуру мембраны клетки, и, как следствие, изменение поверхностного заряда, что является основным фактором в процессе агрегации эритроцитов. После инкубирования при температуре 45 °С наблюдается увеличение времени начального периода и резкий рост агрегации клеток на 80 мин наблюдения. Наиболее характерные изменения СОЭ после комплексного воздействия температур и наночастиц диоксида кремния представлены на диаграмме (рис. 2).

На основании данных АСМ и агрегации эритроцитов можно предположить о стабилизирующем действии наночастиц оксида кремния на изменения свойств мембран клеток после воздействия высоких температуры.

Заключение. Установленные закономерности могут быть использованы при установлении биохимических механизмов взаимодействия компонентов клеточной мембраны с функциональными группами химических соединений, а также процессов, протекающих при различных клеточных патологиях.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии», задание Энергетические системы, процессы и технологии – 2.2.

Литература

1. Chambers, E. Long circulating nanoparticles via adhesion on red blood cells: mechanism and extended circulation / E. Chambers, S. Mitragotri // *Exper. Biology and medicine*. – 2007. – V. 232. – P. 958–966.
2. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage / N. Li [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 2003. – V. 11, № 4. – P. 455–460.
3. Андреев, Г. Б. Материалы, производимые по нанотехнологиям: потенциальный риск при получении и использовании / Г. Б. Андреев [и др.] // *Рос. хим. жур. им. Д. И. Менделеева*. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 32–38.
4. Cytotoxicities of oxides, phosphates and sulfides of metal [Text] / T. Hanava [et al.] // *Biomaterials*. – 1992. – V. 13. – P. 20–24.
5. Interaction between ultrafine particles and transition metals in vivo and in vitro / M. R. Wilson [et al.] // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2002. – V. 184. – P. 172–179.
6. Влияние наночастиц железа на дыхательную функцию крови / М. Ю. Скоркина [и др.] // *Ярославский педагогический вестник*. – 2010. – № 3. – С. 75–78.
7. Impact of silica dioxide nanoparticles on the morphology of internal organs in rats by oral supplementation / N. V. Zaitseva [et al.] // *Health Risk Analysis*. – 2016. – N. 4. – P. 74–87.
8. Яушева, Е. В. Оценка влияния наночастиц металлов на морфологические показатели периферической крови животных / Е. В. Яушева, С. А. Мирошников, О. В. Кван // *Вестник ОГУ*. – 2013. – № 12 (161). – С. 203–207.
9. Морфология и агрегация эритроцитов в нанодисперсиях углерода / А. С. Горюнов [и др.] // *Труды Карельского научного центра РАН*. – 2009. – № 3. – С. 30–37.
10. Influence of polyacrylic acid nanoparticles on the elastic properties of RBCs membranes in patients with diabetes mellitus type 2 / G. B. Melnikova [et al.] // *Series on Biomechanics*. – 2015. – V. 29, № 4. – P. 12–19.
11. ISCH recommendation for measurements of erythrocyte sedimentation rate // *J. Clin. Pathol.* – 1993. – 46 (3). – P. 198–203.
12. Исследование влияния температуры на структурно-механические свойства мембраны эритроцитов и тромбоцитов методом атомно-силовой микроскопии / Г. Б. Мельникова [и др.] // *Сборник докладов XII Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии»*: Минск, 18–21 октября 2016 г. – С. 206–210.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЭРИТРОЦИТОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

В. А. Лапицкая¹, Т. А. Кузнецова¹, Г. Б. Мельникова¹, Т. Н. Толстая¹,
С. А. Чижик¹, Д. А. Котов², С. А. Никитюк², Т. Г. Кузнецова³

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

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

³Российский национальный исследовательский медицинский университет
имени Н. И. Пирогова, Москва, Россия

Проведены исследования поверхности эритроцитов методом атомно-силовой микроскопии после обработки низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда в течение 1 мин. Оценивались морфологические характеристики как нативных эритроцитов, так и фиксированных глутаровым альдегидом. Выявлены структурные изменения поверхности эритроцитарной мембраны после обработки плазмой.

Ключевые слова: эритроциты, низкотемпературная плазма диэлектрического барьерного разряда (ДБР), атомно-силовая микроскопия (АСМ), мембрана, морфология поверхности.

Введение. В последнее десятилетие активно исследуются биологические эффекты низкотемпературной газоразрядной плазмы [1–3], основанные на совместном воздействии активных частиц, электрического поля и ультрафиолетового излучения. Активные частицы при этом остаются относительно холодными и не оказывают термического воздействия на обрабатываемые объекты. С другой стороны, установлена высокая стерилизационная эффективность плазмы в отношении различных микроорганизмов [1]. Это делает перспективным использование плазмы для обработки поврежденных эпителиальных поверхностей, в стоматологии и других областях медицины. Однако, механизмы влияния газоразрядной плазмы на ткани и клетки человека исследованы недостаточно. В экспериментах на эритроцитах было установлено, что при 15-минутном воздействии изменяется форма клеток, а после 30 мин снижается объем гемоглобина [2, 3]. Но для бактерицидного действия низкотемпературной плазмы достаточна обработка в течение 1–2 мин [1, 3], когда последствия для эукариотических клеток еще не будут столь катастрофичны.

Перспективным инструментом для изучения эффектов плазмы ДБР является атомно-силовая микроскопия с ее возможностями оценивать не только морфологию, но и широкий спектр физических свойств клеточных мембран

[4–6], которые вовлечены в механизмы патогенеза самых различных заболеваний человека [7–9].

Целью данной работы являлось изучение свойств поверхности эритроцитов до и после кратковременной (1 мин) обработки в низкотемпературной плазме диэлектрического барьерного разряда методами АСМ.

Материалы и методы исследований. В работе использованы образцы эритроцитов, фиксированные на пластинах слюды. Эритроциты для исследований выделяли из стабилизированной КЗЭДТА венозной крови пациентов. Венозную кровь центрифугировали 3 мин при 90g. Отделяли плазму, а полученный осадок трехкратно отмывали PbS (Phosphate Buffered Saline, «SIGMA», США). Одну часть эритроцитарной массы наносили на пластины слюды и высушивали, вторую (3 мкл суспензии эритроцитов) фиксировали в 700 мкл 0,5 %-ного буферного раствора глутарового альдегида в течение 30 мин. После фиксации отделяли эритроциты центрифугированием в течение 3 мин при 90g. К полученному осадку добавляли 700 мкл PbS, ресуспендировали и центрифугировали 3 мин при 90g, процедуру повторяли два раза, затем отмывали в 700 мкл дистиллированной воды, ресуспендировали и центрифугировали 3 мин при 90g, процедуру повторяли два раза. Осадок с эритроцитами наносили на пластинки слюды размером 1 × 1 см.

Образцы обрабатывали в течение 1 мин в низкотемпературной плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР). Мощность источника плазмы: 10–30 Вт. Расстояние от источника до образца – 20 мм.

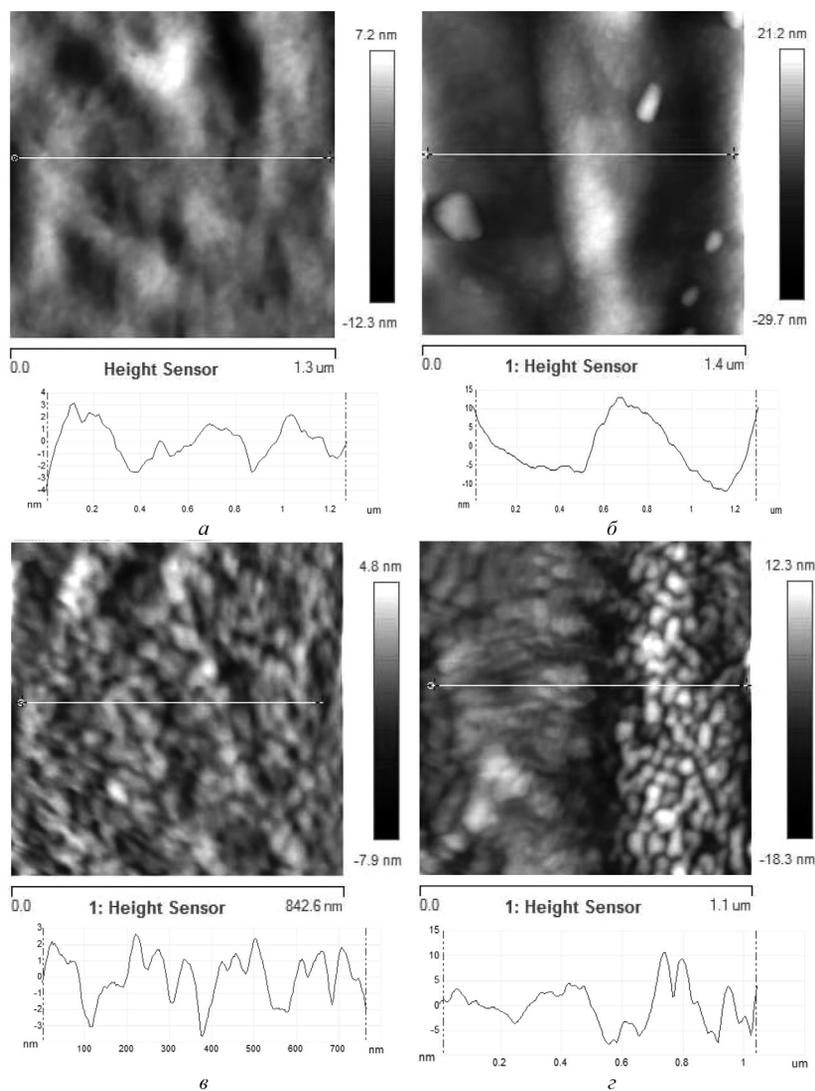
Исследования структуры проводились на АСМ Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа MPP-12120-10 (производство Bruker, США) с радиусом закругления острия 42 нм, с жесткостью консоли 5,8 Н/м.

Результаты и обсуждение. Форма эритроцитов в виде двояковогнутого диска сохранялась во всех образцах и не отличалась от контроля. Морфологические параметры эритроцитарной поверхности, напротив, изменялись под воздействием низкотемпературной плазмы, а также зависели от способа подготовки образцов.

Результаты эксперимента представлены в виде АСМ-изображений небольших участков мембраны (около 1 мкм²) на верхней поверхности эритроцитарного тора (см. рис.).

Рельеф мембранной поверхности нативных эритроцитов (см. рис., а) более сглаженный, чем у клеток с химической фиксацией (см. рис., в). После воздействия плазмы ДБР поверхность мембраны нативных эритроцитов в целом сохраняла свою структуру. Однако, встречались отдельные эритроциты, у которых вдоль верхней линии тора появлялся складчатый прогиб глубиной 5–10 нм.

Поверхность клеток в контрольных образцах с использованием химической фиксации демонстрирует более сложную структурную организацию. Мембрана формирует плотно расположенные округлые выпячивания диаметром около 50 нм и высотой 2–3 нм (профильная кривая на рис., в). Эти структуры



АСМ-изображения поверхности мембраны эритроцитов: *a*, *б* – эритроциты в кровяной плазме (незафиксированные), до и после обработки низкотемпературной плазмой ДБР соответственно; *в*, *г* – фиксированные в глютаровом альдегиде до и после обработки низкотемпературной плазмой ДБР соответственно, поле 1×1 мкм

предположительно являются результатом молекулярных сшивок между глютаровым альдегидом и аминок группами белков, входящих в состав мембранного цитоскелета. Таким образом, регулярность глобул, выявляемых АСМ-зондом, может отражать строго упорядоченное расположение структурных элементов эритроцитарного цитоскелета. После воздействия низкотемпературной плазмой на поверхности эритроцитов выявляются две зоны, четко различающиеся на АСМ-изображениях топографии. В области наружной окружности

тора границы между глобулами сглаживаются и профили регистрируют незначительные перепады высот (см. рис., 2, слева). В зоне внутренней половины эритроцитарного тора (см. рис., 2, справа) «грануляция» поверхности, напротив, становилась более контрастной, поскольку глубина борозд между выпячиваниями возрастала, достигая 10 нм и более. Эти две зоны разделяются узкой впадиной, глубиной около 15 нм.

Выявленные изменения эритроцитарной поверхности позволяют предположить, что плазма ДБР оказывает существенное влияние на эритроцитарную мембрану, связанное с реорганизацией ее цитоскелета.

Заключение. Кратковременное (1 мин) действие низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда на нативные эритроциты провоцирует формирование отдельных мембранных складок, не вызывая видимых изменений в тонкой структурной организации мембранной поверхности. Химическая фиксация глутаровым альдегидом усложняет рельеф клеточной поверхности и позволяет выявить и оценить изменения, вызванные действием плазмы ДБР. Эти изменения имеют разнонаправленный характер в разных участках эритроцитах и предположительно связаны с реорганизацией эритроцитарного цитоскелета.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ № Ф17-118.

Литература

1. Семенов, А. П. Воздействие низкотемпературной аргоновой плазмы слаботочных высоковольтных разрядов на микроорганизмы / А. П. Семенов [и др.] // Прикладная физика. – 2014. – № 3. – С. 47–50.
2. Трофимова, С. В. Анализ структурных изменений прокариотических и эукариотических клеток под воздействием излучения плазмы искрового разряда / С. В. Трофимова, И. П. Иванова, М. Л. Бугрова // Биол. науки. – 2013. – Т. 4. – С. 130–133.
3. Иванова, И. П. Исследование механизмов биоцидного действия излучения плазмы искрового разряда / И. П. Иванова, С. В. Трофимова, И. М. Пискарев // Современные технологии в медицине. – 2012. – № 2. – С. 20–30.
4. Погоцкая, И. В. Определение модуля упругости нанопокрывтий методом атомно-силовой микроскопии / И. В. Погоцкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // Механика машин, механизмов и материалов. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 43–48.
5. Кузнецова, Т. А. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова, Н. В. Чижик, Т. И. Ширяева // Приборы и методы измерений. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 41–45.
6. Micro-and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces S. A. Chizhik [et al.]. Recent Advances in Mechatronics / Ed.: R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
7. Матюхина, Т. Г. Атомно-силовая микроскопия эритроцитарных мембран / Т. Г. Матюхина, С. О. Пантелей, Т. А. Кузнецова // 6-й Бел. семинар по скан. зондовой микроскопии : сб. докл., Минск, 12–15 октября 2004 г. / ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. – 2004. – С. 97–101.
8. Стародубцева, М. Н. Пероксинитрит-индуцированные структурные перестройки в эритроцитарных мембранах / М. Н. Стародубцева, Т. Г. Кузнецова, Т. А. Кузнецова // Весці НАН Беларусі. Серія біолаг. навук. – 2006. – № 3. – С. 96–99.
9. Стародубцева, М. Н. Особенности пойкилоцитоза, вызванного действием активных форм азота / М. Н. Стародубцева [и др.] // Проблемы здоровья и экологии. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 117–121.

ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ БИСЛОЯ ЛЕНГМЮРА– БЛОДЖЕТТ БЕГЕНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ

А. Е. Соломянский, Т. М. Жданко, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

На кремниевой подложке за счет синхронного сжатия ленгмюровских слоев бегеновой (БК) и олеиновой (ОК) кислот сформирован бислой Ленгмюра–Блоджетт БК/ОК с гладкой однородной поверхностью (показатель шероховатости $R_{ms} \sim 0,15$ нм), причем его износоустойчивость в 1,6 и 4,4 раза выше, чем у покрытий БК и ОК соответственно.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, бегеновая кислота, олеиновая кислота, атомно-силовая микроскопия, морфология, микро-трибометр.

Введение. Моно- и мультимолекулярные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) жирных кислот, формирование которых не требует вакуумирования и высоких температур, представляют интерес для создания защитных покрытий в узлах трения микроэлектромеханических устройств (МЭМС) [1, 2]. Ограничения метода ЛБ связаны с конструкционными особенностями коммерческих установок ЛБ, не позволяющих синхронно формировать на твердой поверхности и гибкой полимерной основе чередующиеся монослои двух различных амфифильных соединений [2, 3]. Для устранения данного недостатка разработано устройство, позволяющее получать покрытия с помощью «рулонных» технологий за счет согласованного движения вращающегося цилиндра, разделяющего ванну ЛБ на два отсека, и линейных барьеров [2, 4].

Цель работы – формирование бислоя ЛБ, содержащего бегеновую и олеиновую кислоты, установление морфологии его поверхности и трибологических свойств.

Экспериментальная часть. Монослои БК, ОК и бислои БК/ОК получали на кремниевых подложках прямоугольной формы площадью ~ 2 см², которые предварительно гидрофилизировали при 320 К в течение 15 мин в смеси $H_2O_2:H_2SO_4$ в объемном соотношении 1:3 соответственно. Затем подложку промывали дистиллированной водой и высушивали в токе азота. Для регистрации изотерм «поверхностное давление (π) – площадь на молекулу (A)» ленгмюровских слоев жирных кислот, а также получения покрытий методом горизонтального осаждения (ГО) [4] при $\pi \sim 45$ и 25 мН/м для БК и ОК соответственно использовали установку LT-103 [2].

Получение бислоя БК/ОК с помощью «рулонных» технологий осуществляли на установке LT 201 [2, 4] следующим образом: на вращающийся цилиндр – барьер (ВБ), который одновременно служит для разделения ванны ЛБ

на два отсека, закрепляли кремниевую подложку, фиксировали ВБ между линейно перемещающимися барьерами, заполняли рабочий объем ванны дистиллированной водой и на ее поверхность в отсеки слева (отсек А) и справа (отсек Б) от ВБ наносили пипет-дозатором по 100 мкл 0,5ММ растворов БК в хлороформе и ОК в гексане [2]. Затем лентгмюровские слои БК и ОК сжимали при помощи линейных барьеров до $p \sim 30$ и 25 мН/м и запускали ВБ. В процессе его вращения происходило формирование покрытия БК/ОК на кремниевой подложке, при этом датчики поверхностного натяжения контролировали поверхностное давление, которое поддерживалось в диапазонах от 28 до 32 мН/м и от 27 до 29 мН/м за счет сжатия лентгмюровских слоев БК и ОК соответственно линейными барьерами [4]. Скорость вращения ВБ 0,1 об/мин. Направление движения ВБ – против часовой стрелки. Скорость сжатия лентгмюровских слоев БК и ОК составляла 0,4 мм/с. Бислой БК/ОК формируется за один оборот ВБ [2, 4].

Триботехнические испытания образцов проводили на микротрибометре возвратно-поступательного типа РРТ-02 (Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси) [5]. Условия тестирования: приложенная нагрузка 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм, длина хода индентора 3 мм, его линейная скорость 4 мм/с. Разрушение оксидного слоя кремниевой подложки при коэффициенте трения $\sim 0,4$ являлось граничным условием проведения эксперимента [3].

Морфологию монослоев БК, ОК и бислоя БК/ОК исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIA (Veeco, США). Условия сканирования: контактный режим, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,32 Н/м, скорость сканирования – 1–5 Гц, опорное значение силы взаимодействия – 1–10 нН, плотность информации составляла 512×512 точек. Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения «Nanoscope 5.31r1». Шероховатость поверхности образца (R_{ms}) рассчитывали по формуле:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{n}}, \quad (1)$$

где Z_i – высота по оси Z в данной точке, n – число точек на изображении размером 5×5 мкм.

Результаты и их обсуждение. Минимальная площадь, приходящаяся на молекулу в лентгмюровском слое, вычисленная путем экстраполяции линейных участков изотерм к нулевому поверхностному давлению, составляет 0,43 и 0,20 нм² для ОК и БК соответственно (рис. 1). Шероховатость (R_{ms}) монослоев БК и ОК, полученных методом ГО, составляет 0,13 и 0,11 нм соответственно, что свидетельствует о формировании однородных и упорядоченных мономолекулярных пленок [3].

О переносе БК и ОК на кремний из обоих отсеков при формировании бислоя БК/ОК свидетельствует изменение в них поверхностных давлений (рис. 2), которое обусловлено, с одной стороны, расходом веществ за счет переноса на подложку, с другой – поддержанием поверхностного давления в диапазонах, соответствующих фазовому состоянию ленгмюровских слоев БК и ОК «твердая пленка» при их сжатии линейными барьерами.

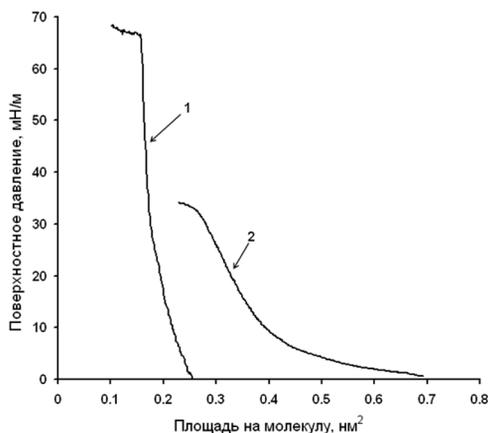
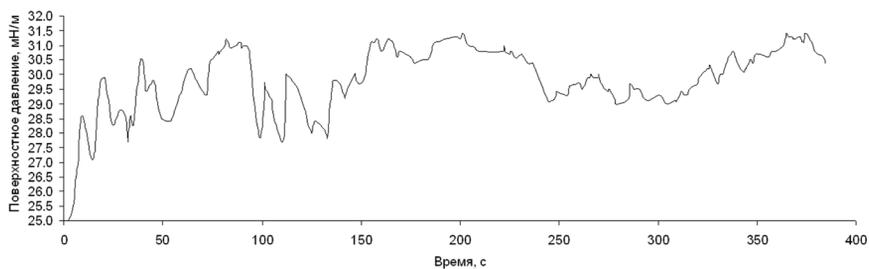
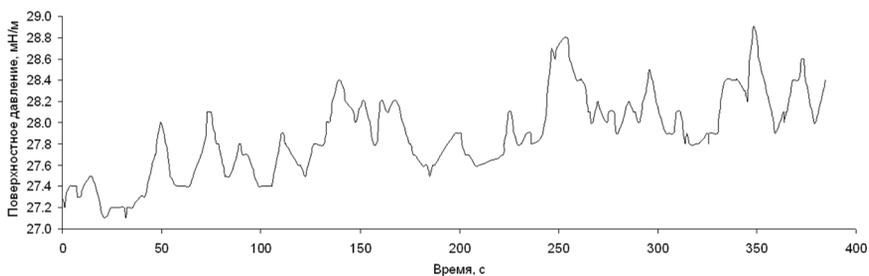


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев на водной поверхности – зависимость поверхностного давления от площади на молекулу для: 1 – БК, 2 – ОК



a



б

Рис. 2. Изменение поверхностных давлений в процессе переноса ленгмюровских слоев БК и ОК на кремниевые подложки из отсека А (*a*) и Б (*б*) при формировании бислоя БК/ОК

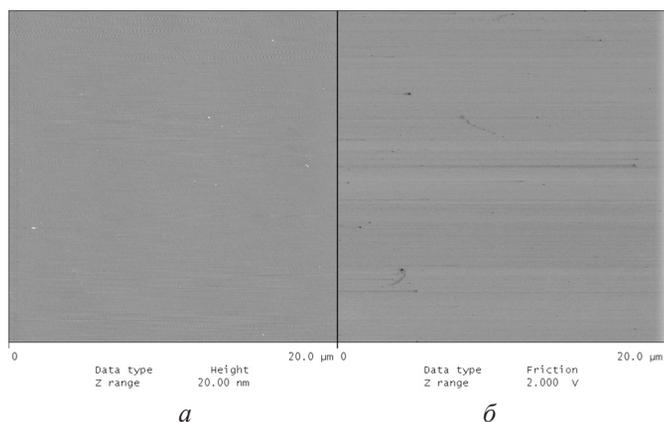


Рис. 3. АСМ-изображения топографии (а) и фазового контраста (б) бислоя БК/ОК, сформированного на кремниевой поверхности с помощью «рулонных» технологий

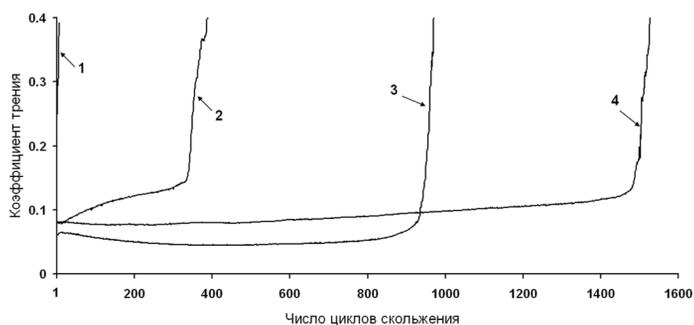


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная кремниевая поверхность; 2 – монослой ОК; 3 – монослой БК; 4 – бислоя БК/ОК

Показатель шероховатости поверхности бислоя БК/ОК составляет 0,15 нм, что также подтверждает формирование гладкой и однородной бислоистой пленки с помощью «рулонных» технологий (рис. 3).

При нагрузке 0,5 Н монослои ОК, БК и бислоя БК/ОК удаляются из зоны контакта поверхностей после ~340, 945 и 1490 циклов скольжения соответственно (рис. 4), при этом немодифицированная кремниевая подложка изнашивается после первого цикла скольжения (рис. 4, кривая 1). Износоустойчивость покрытия БК выше, чем у ОК, что обусловлено более плотной упаковкой молекул БК в слое [3]. Увеличение износоустойчивости бислоя БК/ОК, возможно, связано с большим количеством вещества в узле трения по сравнению с монослоями БК и ОК [2].

Заключение. Показана возможность получения бислоя Ленгмюра–Блоджетт БК/ОК за счет синхронного сжатия ленгмюровских слоев БК и ОК и их переноса на кремниевую подложку. Разработанный способ формирования мультислойных пленок ЛБ может быть использован для создания защитных и смазочных покрытий в микроэлектромеханических устройствах.

Литература

1. Martin, J. M. Nanolubricants / J. M. Martin, N. Ohmae – New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2008. – 234 p.
2. Соломянский, А. Е. Формирование и морфология бислоя Ленгмюра–Блоджетт стеариновой кислоты и медного комплекса 2,4-геныкозандион / А. Е. Соломянский, Е. И. Дубатовка, В. Е. Агабеков // сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 октября 2016 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. – Минск, 2016. – С. 183–188.
3. Соломянский, А. Е. Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт дикетонов и жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, Вып. 9. – С. 1539–1544.
4. Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений : МПК (2006) B05C 3/00 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский, С. А. Чижик, А. А. Сулов, В. В. Чукунов ; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» – № 15411; заявл. 04.12.2008 ; опубл. 28.02.2012 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнаці. – 2012. – № 1 (84) – С. 74.
5. Комков, О. Ю. Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // Трение и износ. – 2003. – Т. 24. – № 6. – С. 642–648.

УДК 616.155.15-008.851-056.7

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОБРАЗЫ ПОВЕРХНОСТИ ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ НАСЛЕДСТВЕННЫХ ГЕМОЛИТИЧЕСКИХ АНЕМИЯХ

**М. Н. Стародубцева^{1,2}, Е. Ф. Мицура³, И. Е. Стародубцев⁴,
И. А. Челнокова¹, Н. И. Егоренков¹**

¹Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

²Институт радиобиологии НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

³РНПЦ радиационной медицины и экологии человека, Гомель, Беларусь

⁴Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

В ходе исследования происходило изучение различий, полученных с помощью атомно-силового микроскопа «НТ-206» («Микротестмашины», Беларусь) физико-механических образов поверхности эритроцитов разных морфологических форм (дискоциты, сфероциты и эхиноциты) у пациентов с наследственным сфероцитозом. В физико-механический образ включали параметры: силы трения, шероховатость карт сил трения, модуль Юнга, фрактальную размерность, лакунарность, спектральные параметры карт латеральных сил поверхности клеток. Установлено различие параметров механических свойств поверхности клеток разных морфологических типов при наследственном сфероцитозе на микро- и наномасштабных уровнях и их взаимосвязь.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, эритроциты, модуль Юнга, силы трения, Фурье-преобразование, фрактальная размерность, шероховатость.

Введение. Физико-механический образ поверхности клеток создается на основе полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) комплекса параметров, характеризующих ее механические свойства на нано- и микро-масштабах. Физико-механический образ поверхности клеток может являться не только инструментом классификации разных типов клеток с помощью АСМ, но и основой для углубленного понимания механизмов механического поведения клеток на разномасштабных уровнях. Наследственные гемолитические анемии – группа анемий, развивающихся в результате разрушения (гемолиза) эритроцитов с нарушениями в структуре и составе клеточных компонентов (белков и липидов). Наследственный сфероцитоз (НС) является гемолитической анемией, связанной с нарушением мембраны эритроцитов. Для НС характерны дефекты структуры белков мембраны и цитоскелета и соответствующих им генов. Чаще всего имеет место нарушение структуры анкирина, спектрина (α или β), белка полос 3 и 4.2. При наследственных гемолитических анемиях изменяются форма и механические свойства эритроцитов. Дискоидная форма эритроцитов изменяется в основном на сфероидную. Осмотическая резистентность эритроцитов при гемолитических анемиях снижена. Эффективным методом для одновременного исследования структуры и механических свойств поверхности клеток, включая эритроциты при гемолитических анемиях, является АСМ. С помощью АСМ изучены особенности поверхности эритроцитов при дефиците глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы [1], выявлены существенные изменения мембран эритроцитов при НС после выполненной спленэктомии [2], установлено увеличение модуля Юнга поверхности эритроцитов при наследственном сфероцитозе и талассемии [3].

Целью исследования являлось изучение с помощью АСМ различий физико-механических образов поверхности эритроцитов разных морфологических форм у пациентов с НС.

Материалы и методы. В работе исследованы эритроциты периферической крови 6 пациентов Государственного учреждения «Республиканский научно-практический центр радиационной медицины и экологии человека» с НС с различными вариантами клинического течения. Эритроциты фиксировали глутаровым альдегидом (1 %-ный раствор) в течение 15 мин ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$), отмывали два-три раза раствором Хэнкса и два раза дистиллированной водой, затем помещали на стеклянные пластины и высушивали на воздухе при комнатной температуре. АСМ-исследования поверхности клеток проводили на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» («Микротестмашины», Беларусь) в режимах силовой спектроскопии в точке, записи карт рельефа и карт латеральных сил при контактном методе сканирования иглой-зондом CSC38 («MikroMasch», Эстония): уровень В, коэффициент жесткости $0,03\text{ Н/м}$ ($22 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, влажность $55 \pm 10\text{ }\%$). Сканировали участки поверхности клеток размером от $1,5\text{ мкм} \times 1,5\text{ мкм}$ до $10\text{ мкм} \times 10\text{ мкм}$ с разрешением 256×256 пикселей и 128×128 пикселей на воздухе. Обработку АСМ-данных осуществляли с помощью програм-

мы «SurfaceExplore 1.3.11» («Микротестмашины», Беларусь) и разработанного нами программного комплекса. Оценивали силы трения (скольжения) (F_f) и шероховатость (R_q) карт сил трения на участках поверхности размером 2,5 мкм × 2,5 мкм, модуль Юнга (E) (глубина индентирования 10 нм). Силы трения рассчитывали, как полуразность латеральных сил при прямом и обратном проходе иглы-зонда по исследуемой поверхности [4]. Для карт латеральных сил рассчитывали фрактальную размерность (D_f) методом подсчета кубов, параметры ее зависимости от коэффициента масштабирования (t) по оси Z ($D_f = f(t)$) [5], лакунарность (λ), параметры спектрограммы, полученной с помощью дискретного преобразования Фурье [6]. В зависимости от типа распределения данные представляли, как среднее выборочное (M) и границы 95 % доверительного интервала (ДИ) или медиана (Me) и границы интерквартильного интервала (IQR). Для сравнения параметров выборок использовали t -тест или Манна-Уитни U тест. Размер выборок – $n = 25-90$. Количество клеток разных морфологических типов в выборках: дискоцитов – 15, сфероцитов – 25, эхиноцитов – 8.

Результаты и обсуждение. В крови пациентов с НС значительно снижено содержание дискоцитов-нормоцитов (ниже 60 %, а при средней и тяжелой степени протекания болезни ниже 70 %) и увеличено содержание сфероцитов (свыше 20 %). По данным световой микроскопии в образцах крови пациентов с НС увеличено также содержание стоматоцитов и эхиноцитов.

С помощью АСМ исследовали три морфологических типа эритроцитов пациентов с НС: дискоциты, сфероциты и эхиноциты, латеральные карты микромасштабных участков поверхности которых представлены на рис. 1.

В физико-механический образ клеточной поверхности включали параметры, характеризующие механические свойства поверхности клеток как на микро-, так и на наноуровнях: E , F_f , R_q , D_f , λ и спектральные параметры карт механических свойств клеточной поверхности. На рис. 2 и 3 представлены соотношения параметров для разных типов клеток. Усредненные на микромасштабе

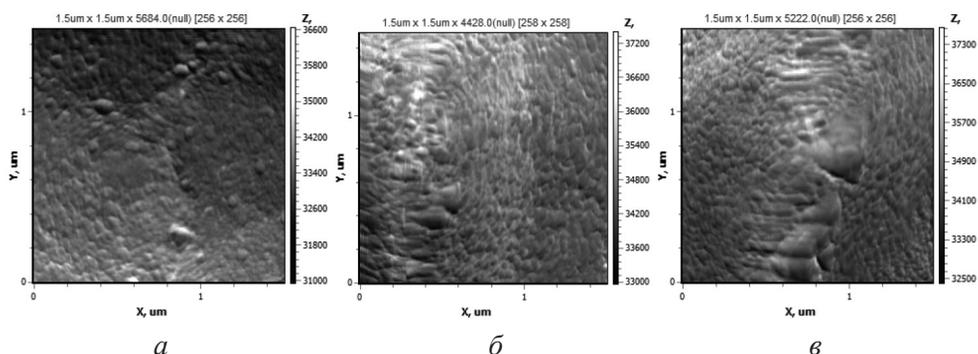


Рис. 1. Типичные карты латеральных сил участков поверхности дискоцита (а), сфероцита (б) и эхиноцита (в) при наследственном сфероцитозе

силы трения и модуль Юнга для поверхности недискоидных форм эритроцитов были существенно ($p < 0,05$) выше этих параметров для дискоцитов (рис. 2, *a* и *б*). Статистически значимые различия в параметре шероховатости для карт сил трения были установлены только между выборками дискоцитов и сфероцитов (рис. 2, *б*).

Анализ фрактальных характеристик карт латеральных сил выявляет особенности распределения этих свойств по клеточной поверхности как на микро-, так и наноуровнях.

Введенная нами фрактальная характеристика ($D_F = f(t)$) позволяет более полно характеризовать фрактальные свойства АСМ-изображений [4]. Два характерных для этой зависимости максимума соотносятся с двумя ограничениями, налагаемыми на поверхность при изучении числовых изображений ее участка и связанными с шагом сканирования и размерами области сканирования. Первый и второй максимумы (D_{F1} и D_{F2}) зависимости $D_F = f(t)$ характеризуют фрактальные свойства АСМ-изображения поверхности на мелком и более крупном масштабах соответственно. Параметры D_{F1} и D_{F2} для разных морфологических типов эритроцитов различаются (рис. 3, *a* и *б*). Фрактальная размерность карт латеральных сил поверхности эхиноцитов для обоих максимумов явно меньше в сравнении с фрактальной размерностью карт дискоцитов. Более сложный характер соотношения фрактальных размерностей обнаруживается при сравнении параметров D_{F1} и D_{F2} для дискоцитов и сфероцитов (рис. 3, *a* и *б*).

Лакунарность (λ) – параметр, который в последнее время часто используется совместно с параметром фрактальной размерности, является мерой неоднородности заполнения поверхностью пространства. Лакунарность оценивается квадратом коэффициента вариации, рассчитанного как отношение стан-

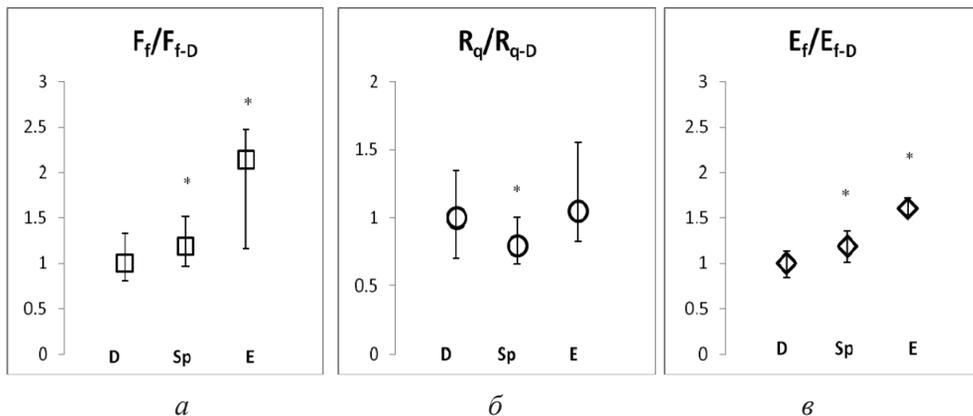


Рис. 2. Средние силы трения (F_f), шероховатости карт сил трения (R_q) и модули Юнга (E_f), рассчитанные относительно средних параметров для дискоцитов. *D* – дискоциты, *Sp* – сфероциты, *E* – эхиноциты. (Данные представлены в виде Me и границ IQR.)

Примечание: * $p < 0,05$ в сравнении с выборкой *D*.

дартного отклонения на среднее значение. В нашем исследовании лакуарность оценивали как квадрат отношения шероховатости к среднему значению латеральных сил на участках поверхности клетки размером $2,5 \text{ мкм} \times 2,5 \text{ мкм}$. Лакуарность карт латеральных сил поверхности недискоидных форм эритроцитов была существенно ниже этого параметра для дискоцитов (рис. 3, в). Этот факт свидетельствует о том, что в структуре карт механических свойств поверхности дискоцитов «лакуны» имеются в большем количестве в сравнении с картами свойств для недискоидных форм.

Размеры характерных структур пространственного распределения параметров механических свойств поверхности клеток были оценены по параметрам оценок спектральной плотности, полученных с использованием дискретного преобразования Фурье. Для дискриминации дискоидных и недискоидных форм по спектральным характеристикам было выбрано пороговое значение $100\text{--}104 \text{ нм}$, полученное в результате ROC-анализа. В структуре карт механических свойств у дискоцитов преобладают элементы с характерными размерами до 100 нм (58%), в то время как для карт свойств недискоидных форм характерно приблизительно равное соотношение элементов с малыми (до 100 нм , 49% и 50% для сфероцитов и эхиноцитов соответственно) и большими (свыше 104 нм) размерами. Сравнение форм спектрограмм для разных морфологических типов эритроцитов показывает, что распределение механических свойств по поверхности недискоидных форм эритроцитов более однородно в сравнении с распределением свойств по поверхности дискоцитов, хотя средние размеры структурных элементов недискоидных форм больше в сравнении с размерами средних элементов структуры дискоцитов.

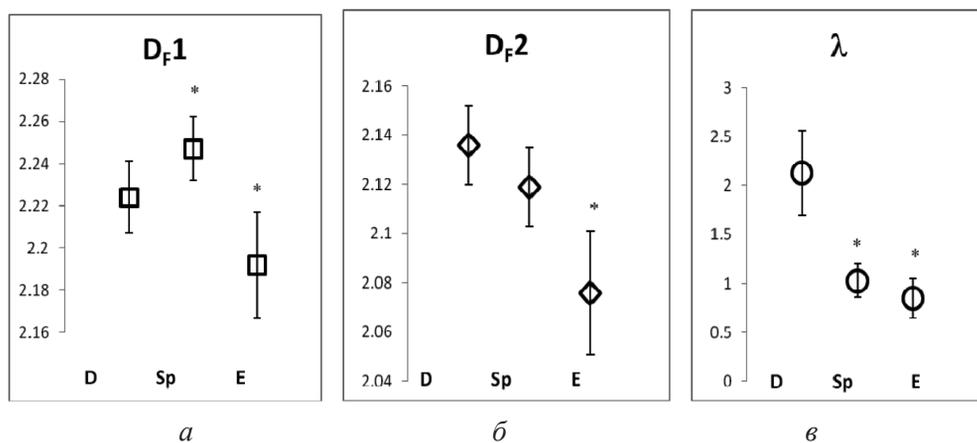


Рис. 3. Фрактальные характеристики карт латеральных сил участков поверхности разных морфологических типов эритроцитов: *D* – дискоциты, *Sp* – сфероциты, *E* – эхиноциты. (Данные представлены в виде *M* и границ 95% ДИ.)

Примечание: * $p < 0,05$ в сравнении с выборкой *D*.

Заключение. Усредненные микромасштабные параметры карт механических свойств поверхности клеток (увеличение F_f и E) свидетельствуют об увеличении жесткости клеточной поверхности недискоидных форм эритроцитов в сравнении с поверхностью дискоцитов при НС. При этом размеры средних структурных элементов карт механических свойств увеличиваются, а доля мелкомасштабных элементов уменьшается при переходе от дискоидной к недискоидной формам эритроцита. Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены упрощением структуры карт механических свойств несфероидных форм эритроцитов, т. е. уменьшением степени их гетерогенности. На наномасштабном уровне распределение механических свойств по поверхности клеток различается для всех морфологических типов клеток. Но вероятнее всего при усреднении в пределах микромасштабных участков только структурные элементы с размерами более 100 нм вносят основной вклад в параметры механических свойств поверхности клеток на микроуровне. В любом случае характер изменения механических свойств поверхности клеток разных морфологических типов при НС на микро- и наномасштабных уровнях различен. При этом прослеживается сложная взаимосвязь параметров механических свойств поверхности клеток на нано- и микромасштабных уровнях. Комплекс параметров механических свойств, оцененный с помощью АСМ-данных и входящих в понятие физико-механического образа поверхности клеток, позволяет углубить понимание поведения клеток и причины развития осложнений при такой врожденной патологии эритроцитов, как НС.

Литература

1. Changes in red blood cell membrane structure in G6PD deficiency: An atomic force microscopy study / J. Tang [et al.] // *Clinica Chimica Acta* – 2015. – Vol. 444. – P. 264–270.
2. Li, Y. Topological structures and membrane nanostructures of erythrocytes after splenectomy in hereditary spherocytosis patients via atomic force microscopy / Y. Li, L. Lu, J. Li // *Cell Biochem Biophys*. – 2016. – Vol. 74. – P. 365–371.
3. Stiffness of normal and pathological erythrocytes studied by means of atomic force microscopy. / I. Dulińska [et al.] // *J. Biochem. Biophys. Methods*. – 2006. – Vol. 66 (1–3). – P. 1–11.
4. Starodubtseva, M. N. Thermo-mechanical properties of the cell surface assessed by atomic force microscopy / M. N. Starodubtseva [et al.] // *Micron*. – 2012. – Vol. 43, № 12. – P. 1232–1238.
5. Starodubtseva, M. N. Novel fractal characteristic of atomic force microscopy images / M. N. Starodubtseva, I. E. Starodubtsev, E. G. Starodubtsev // *Micron*. – 2017. – Vol. 96. – P. 96–102.
6. Стародубцев, И. Е. Классификация эритроцитов с помощью спектральных оценок АСМ-изображений их поверхностей / И. Е. Стародубцев, Ю. С. Харин // *BIG DATA Advanced Analytics: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 3 – 4 мая. 2018 г. / BSUIR ; редкол.: М. Батура [и др.]. – Минск, 2018. – С. 212–215.*

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОМБООБРАЗОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕОЛОГИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Н. Антонова¹, А. Александрова¹, Е. Э. Константинова², Г. Б. Мельникова²,
Е. Цветкова³, И. Иванов¹, А. С. Петровская²

¹Институт механики Болгарской академии наук, София, Болгария

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Болгарское общество по биореологии, София, Болгария

*В статье представлено сравнительное исследование механических свойств индуцированного *in vitro* кровяного сгустка с помощью реологических, электрореологических методов и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Приводятся данные динамической вязкости и специфической электропроводимости, а также их анализ на основании морфологических характеристик тромба.*

Ключевые слова: *тромбообразование *in vitro*, реологический метод, электрореологический метод, атомно-силовая микроскопия.*

Введение. Агрегация эритроцитов и тромбоцитов наряду с деформируемостью клеток в значительной степени определяет параметры микроциркуляции крови. Этот процесс в связи с его клинической значимостью изучается в последнее время при многих заболеваниях, таких как гипертензия, диабет, тромбообразование, сердечно-сосудистые болезни (например, тромбодинамические свойства кровяного сгустка у больных с ишемической болезнью сердца). Исследование тромбодинамических и реологических свойств сгустка является перспективным методом для медицины, т. к. отражает состояние тромбоопасности для больного.

Благодаря активно развивающемуся методу АСМ к настоящему времени получены важные результаты в различных областях физики, биофизики и биологии, успешно проведен анализ локальных механических характеристик кровяных клеток и реологических свойств крови у пациентов. Преимущество АСМ – возможность изучения структуры (морфологии) и физико-механических свойств кровяных клеток – эритроцитов и тромбоцитов, которые являются основными участниками в образовании кровяного сгустка.

*Цель исследования – изучить механизмы формирования и тромбодинамические свойства кровяного сгустка при тромбообразовании *in vitro*, с помощью реологических, электрореологических и АСМ-методов.*

Материалы и методы исследования. Вязкость и специфическую электропроводимость нормальной и консервированной с CPD-адениновым раствором

крови (Национальный центр гематологии и переливания крови, София) измеряли ротационным вискозиметром Low Shear 30 Contraves (LS30) с коаксиальными цилиндрами и копии измерительной системы MS1/1 со встроенными электродами (разработана на базе LS30) и программным обеспечением. Соотношение крови/консервирующий раствор CPD-A1: 450 мл крови/63 мл хранили при 4 °С. Для инициирования коагуляции к образцу добавляли 2 %-ный водный раствор хлорида кальция CaCl_2 (0,1 мл раствора на 1 мл крови). После его добавления образец сразу же помещали в зазор между цилиндрами и измерения проводили в условиях постоянного сдвигового течения при скоростях сдвига $0,0237 \text{ с}^{-1}$ и $0,0596 \text{ с}^{-1}$. Контроль процесса коагуляции осуществляли путем мониторинга изменений вязкости крови одновременно с измерением специфической проводимости крови при температуре 37 °С [1–2].

В другом эксперименте измерения проводили через 30 мин после добавления раствора хлорида кальция к крови и формирования сгустка. Сгусток подвергали синусоидальному сдвиговому течению при различных частотах от 0,000222 Гц до 1,663 Гц и при максимальной скорости сдвига от $0,00911 \text{ с}^{-1}$ до 67 с^{-1} . Оценивали динамическую вязкость η_v и упругость сгустка, определяя вязкоэластический модуль G (storage modulus) [3]. Анализ данных выполняли программными пакетами Jandel science и Sigma Plot, а также с использованием программного обеспечения, разработанного в Институте механики Болгарской академии наук.

Исследования структуры сгустка проводили в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси на атомно-силовом микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Использовали стандартные кремниевые зонды NSC11 («MikroMasch», Эстония) с радиусом кривизны не более 30 нм и коэффициентом жесткости 3 Н/м (согласно спецификации производителя зондов). Образцы для исследований готовили согласно описанной ранее методике [4]. Из каждого образовавшегося кровяного сгустка (после 17-минутного нагружения сдвигом в зазоре между концентрическими цилиндрами реометра LS30) отбирали небольшую нефиксированную пробу, которую нанесли на покровное стекло, высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение. В условиях вискозиметрического течения крови мы установили, что процесс коагуляции до образования тромба можно разделить на два этапа: начальный процесс коагуляции и интенсивная коагуляция. В начальном периоде наблюдалось постепенное увеличение кажущейся вязкости и уменьшение электропроводимости крови. Во время интенсивной коагуляции определена функция экспоненциального роста вязкости (вязкости от времени) при постоянной скорости сдвига. Было установлено, что при скоростях сдвига от $0,0175 \text{ с}^{-1}$ до $1,25 \text{ с}^{-1}$ после добавления раствора хлорида кальция вязкость увеличивается с 16 000 мПа до 60 000 мПа. Оба этапа характеризуются параллельным уменьшением электропроводимости исследуемого образца [1–3]. Установлено, что образование кровяного сгустка зависит от интенсивности реометрического потока [1–3].

В работах [2, 5] показано, что существует температурная зависимость в процессе коагуляции. Временные параметры, характеризующие коагуляцию при 25 °С, характеризуются более высокими значениями, чем при 37 °С. Это означает, что при высоких температурах свертывание крови происходит быстрее. В полученных ранее наших результатах было показано [2], что относительное изменение $\sigma - \Delta\sigma$ также увеличивается с повышением температуры до 37 °С. С повышением значений гематокрита относительное изменение электропроводимости ($\Delta\sigma$) уменьшается [1, 2].

В условиях вискозиметрического синусоидального течения крови установлено, что сформированный сгусток обладает вязкоэластическими свойствами и упругостью – вплоть до нарушения его внутренней структуры [1, 3]. При больших нагрузках начинается пластическое течение и предел упругости меняется порядка $3 \cdot 10^3$ Н/м² [1, 5, 6].

Время свертывания t_c в вискозиметрических приборах зависит от условий процесса и коррелирует с реологическими параметрами сгустка. В частности, t_c тоже увеличивается с ростом температуры [5].

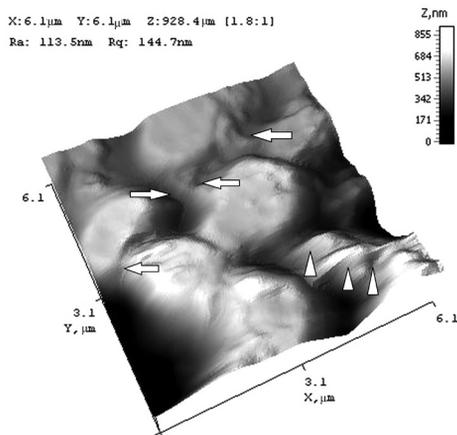


Рис. 1. 3D АСМ-изображение топографии сгустка, образованного при сдвиговом потоке при $\gamma = 0,0237$ с⁻¹ (→ – псевдоподии, формирующие «мостики» между тромбоцитами; Δ – толстые фибриновые нити в периферии сгустка)

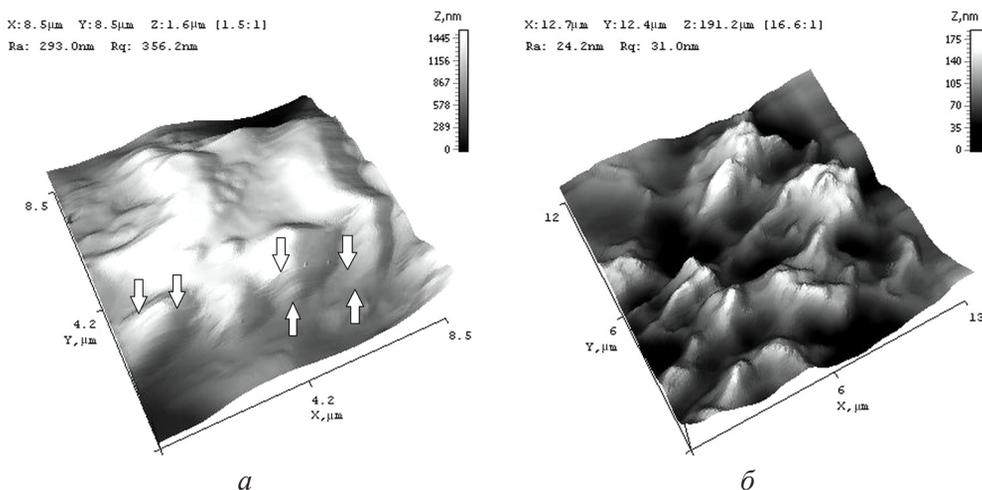


Рис. 2. 3D-топография поверхности сгустка, образованного при сдвиговом потоке при $\gamma = 0,0237$ с⁻¹. Тонкие параллельные нити фибрина (а) обозначены стрелками (↓)

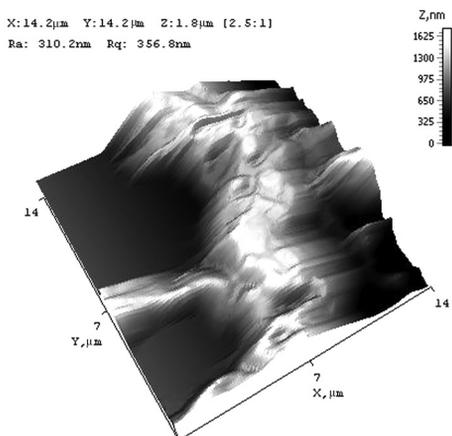


Рис. 3 АСМ-изображение эритроцитов, формирующих монетные столбики в сгустке, образованного при сдвиговом потоке $\gamma = 0,0237 \text{ с}^{-1}$

На основании проведенного изучения структуры тромба (рис. 1, 2) методом АСМ показано формирование цитоплазматических псевдоподий, образующих межклеточные «мостики» и осуществляющие «мостиковые» взаимодействия при агрегации тромбоцитов и образовании тромбов на ранней и поздней стадии клеточной активации [7–10]. На изображении представлено скопление (кластеры) из активированных тромбоцитов, формирующих сгусток. Подобную модель «мостикового» взаимодействия за счет образования «мостиков» между эритроцитами описывают Li и соавторы [7]. Эти наблюдения подтверждают наличие «мостикового» взаимодействия при одновремен-

ной агрегации тромбоцитов и эритроцитов в процессах микроциркуляции и коагуляции крови. Межклеточные «мостики» соединяют клетки и состоят из белков, участвующих в взаимодействии эритроцитов и тромбоцитов [7].

На основании изученной ультраструктуры установлено наличие фибриновых нитей в сгустках (см. рис. 2). Предполагаем, что в образовании кровяного сгустка участвуют тонкие и толстые нити.

Методом АСМ также проведено изучение морфологических характеристик эритроцитов в кровяном сгустке, включая формирование монетных столбиков («gouleaux») (рис. 3).

В последнее время эти процессы привлекают все больший интерес и в связи с их клинической значимостью при многих заболеваниях, таких как сахарный диабет, гипертензия и многие другие. Для будущих исследований интересным является также измерение модуля упругости тромбоцитов и эритроцитов в кровяном сгустке.

Закключение. Сравнительное исследование образования кровяного сгустка реологическими и электрореологическими методами [1–3] отражает состояние тромбоопасности для больных и является клинически важным. Введение реологических и электрореологических методов для изучения процесса коагуляции и тромбогенезиса может быть использовано как дополнительный метод исследования в гемореологии.

Применение АСМ для количественного и качественного исследования физико-механических и морфологических свойств кровяных клеток (тромбоцитов и эритроцитов) в сгустке имеет важное значение при клинических исследованиях больных тромбоэмболической болезнью сердца и сосудов [4, 14, 15, 17]. Сравнение полученных методом АСМ локальных механических характеристик

эритроцитов и тромбоцитов с реологическими свойствами крови у пациентов с высоким уровнем агрегации эритроцитов и тромбоцитов свидетельствует об изменении микрореологических характеристик клеток, участвующих в процессе формирования кровяного сгустка [14, 16, 17]. Комплексный подход при использовании современных методов исследования роли факторов риска в развитии тромбозов и тромбоземболических осложнений имеет клиническое значение для использования стандартных схем фармако-тромбопрофилактики [15, 17].

Исследование было проведено в рамках совместного исследовательского проекта между Институтом механики Болгарской академии наук и Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси: «Механические и электрические свойства крови и экспериментальная оценка локальных упругих характеристик биологических клеток методами контактной механики. Сравнительное исследование». Работа выполнена также в рамках проекта двустороннего сотрудничества 2016 – Болгария – Австрия (№ ДНТС 01/10): «Сравнительное изучение кинетики образования тромбов» («A comparative study of the kinetic of clot (thrombus) formation»), финансируемого Болгарским национальным научным фондом.

Литература

1. Antonova, N. Rheological coagulation test of blood and viscoelasticity of blood clots / N. Antonova // In: Proceedings of the 9th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics, Varna, Bulgaria, 19-22 Sept. 2001. – Varna, Bulgaria, 2001. – P. 136–141.
2. Ivanov, I. Observations on the blood electrical conductivity changes at coagulation and under flow / I. Ivanov // In: Antonova, N. (Ed.), Proceedings of the 2nd Eurosummer School on Bio rheology and Symposium on Micro Mechanobiology of Cells, Tissues and Systems, Varna, Bulgaria, 17–20 Sept. 2006. – Varna, Bulgaria, 2006. – P. 77–80.
3. Антонова, Н. Реологические аспекты свертывания и времязависящие свойства крови в процессе консервации / Н. Антонова // Тромбоз, гемостаз и реология. – 2002. – № 3 (11). – С. 46–49.
4. Investigation of the kinetics of coagulation and morphological observations of blood clot formation / A. Alexandrova [et al.] // J. Series on Biomech. – 2017. – Vol. 31, № 4. – P. 34–42.
5. Левтов, В. А. Реология крови / В.А. Левтов, С.А. Регирер, Н.Х. Шадрина // – Москва, Медицина, 1982.
6. Elasticity and fracture strain of whole blood clots / P. Riha [et al.] // Clinical Hemorheology and Microcirculation. – 1999. – Vol. 21. – P. 45–49.
7. К доказательству «мостикового» взаимодействия при агрегации эритроцитов / К. Ли [и др.] // Тромбоз, гемостаз и реология : тезисы 3-го Всемирного конгресса «Controversis in Thrombosis and Hemostasis» (CiTH) совместно с 8-ой Всероссийской конференцией по клинической гемостазиологии и гемореологии, 20–22 окт. 2016 г., Москва. – 2016. – № 3. – С. 251.
8. Atomic force microscopy-based molecular recognition of a fibrinogen receptor on human erythrocytes / F. A. Carvalho [et al.] // ACS NANO. – 2010. – Vol. 4, № 8. – P. 4609–4620.
9. Guangyong, L. Probing membrane proteins using atomic force microscopy / L. Guangyong, X. Ning, D. J. Wang // Cell. Biochem. – 2006. – Vol. 97. – P. 1191–1197.
10. The melding of nanomedicine in thrombosis imaging and treatment: a review. / V. Karagkiozaki [et al.] // Logothetidis Future Sci. – 2016. – OA, 2(2). – FSO113.
11. Atomic force microscopy of fibrin networks and plasma clots during fibrinolysis / A. Blinc [et al.] // Fibrinolysis & Proteolysis. – 2000. – Vol. 14 (5). – P. 288–299.

12. Fibrinogen-induced erythrocyte aggregation: erythrocyte-binding site in the fibrinogen molecule / N. Maeda [et al.] // Biochim. Biophys. Acta. – 1987. – Vol. 904. – P. 81–91.
13. Rampling, M. W. The binding of fibrinogen and fibrinogen degradation products to the erythrocyte membrane and its relationship to haemorheology / M. W. Rampling // Acta Biol. Med. Ger. – 1981. – Vol. 40. – P. 373–378.
14. Platelet response heterogeneity in thrombus formation / I. C. Munnix [et al.] // Thromb. Haemost. – 2009. – Vol. 102. – P. 1149–1156.
15. Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope / M. Radmacher [et al.] // Biophysical Journal. – 1996. – Vol. 70. – P. 556–567.
16. Белова, Н. И. Маркеры активации сосудисто-тромбоцитарного гемостаза популяции коренного населения ненецкого автономного округа / Н. И. Белова, Н. А. Воробева // Тромбоз, гемостаз и реология, тезисы 3-го Всемирного конгресса «Controversis in Thrombosis and Hemostasis» (СiТН) совместно с 8-ой Всероссийской конференцией по клинической гемостазиологии и гемореологии, 20–22 окт. 2016 г., Москва. – 2016. – № 3. – С. 57.
17. Structure and mechanical properties of erythrocytes and platelets with acute coronary syndrome / E. Konstantinova [et al.] // In: Book of abstract of the 5th Eurosummer School on Biorheology and Symposium on Micro and Nanomechanics and Mechanobiology of Cells, Tissues and Systems, Varna, Bulgaria, 1-5 Sept. 2015. – Varna, Bulgaria, 2015. – P. 42.

УДК 576.32/36

ВКЛАД ДЛИНЫ ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА В ЗНАЧЕНИЯ КАЖУЩЕГОСЯ МОДУЛЯ ЮНГА НАТИВНЫХ НЕЙРОНОВ

**А. В. Анкудинов^{1,2}, М. М. Халисов^{2,3}, В. А. Пеннийнен³,
С. А. Подзорова³, К. И. Тимошук^{2,3}, Б. В. Крылов³**

¹*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информаци-
онных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*

³*ФГБУН Институт физиологии им. И. П. Павлова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия*

Исследованы нативные сенсорные нейроны. Обнаружена зависимость измеряемого в атомно-силовом микроскопе кажущегося модуля Юнга клеток от отношения высоты зонда к длине консоли используемого кантилевера. Для объяснения результата анализируются деформации консоли в двух крайних случаях: скользящий и защемленный контакт зонда с поверхностью.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, физиология, модуль Юнга, клетки.

Введение. В последнее время перспективными считаются исследования модуля Юнга нативных клеток методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1, 2]. Большой интерес представляет определение степени влияния различных фармакологических препаратов на клетку [3–5]. Недавно нам удалось выявить воздействие на сенсорные нейроны веществ с анальгетическим эффектом.

С помощью АСМ был обнаружен примерно полуторакратный рост модуля Юнга у этих клеток [6, 7], вызванный введением в культуральную среду уабаина. У нейронов, культивируемых на поли-L-лизиновой и коллаген-фибронектиновой подложках с помощью различных кантилеверов наблюдалась одинаковая реакция на уабаин. Однако абсолютные значения средних модулей Юнга однотипных клеток различались в этих двух случаях почти в 4 раза, что связывалось с зависимостью механических свойств клеток от химического состава подложки [7, 8]. В этой работе рассматривается роль характеристик используемого кантилевера в таком расхождении.

Результаты и обсуждение. Нативные сенсорные нейроны куриных эмбрионов в возрасте 10–12 дней, извлеченные из L5-S1 областей ганглии спинного мозга, пипетировались в растворе Хенкса для получения суспензии клеток. Культивирование осуществлялось в питательной среде: раствор Хенкса – 45 %, среда «Игла» – 40 %, фетальная бычья сыворотка – 15 %, инсулин – 0,5 U/ml, глюкоза – 0,6 %, глутамин – 2 mM, гентамицин – 100 U/ml, фактор роста нервов 7S – 10 ng/ml (Sigma, США). Питательная среда добавлялась к полученной клеточной суспензии для получения желаемой плотности клеток в пластиковой чашке Петри. Клетки, не являющиеся нейрональными, удаляли, позволяя им оседать на поверхности пластика 90-мм чашки Петри в течение 25 мин при 37 °C в CO₂-инкубаторе (Sanyo, Япония), в то время как оставшиеся клетки (в основном нейроны) культивировали на покрытых поли-L-лизином поверхностях 40-мм чашек Петри в течение 3 суток при 37 °C и 5 % CO₂.

Сенсорные нейроны в питательной среде исследовали с помощью атомно-силового микроскопа BioScope Catalyst (Bruker, США) при температуре 37 °C. Применяли три типа кантилеверов: SNL-(D) и DNP-(C) (Bruker, США), NITRATALL-V-G-(A) (AppNano, США). Сканирование велось в режиме PeakForce QNM со следующими параметрами сканирования: частота строчной развертки – 0,10–0,15 Hz, пиковая сила – 1 nN, частота и амплитуда вертикального зондирования – 0,25 kHz и 1 μm. Особенность режима заключается в поточечном измерении массива силовых кривых. Силовые кривые автоматически анализировались, используя соотношение Снеддона [10]:

$$F = E \frac{2 \tan \alpha}{\pi(1 - \nu^2)} \delta^2$$

где F – сила взаимодействия зонд–образец, коэффициент Пуассона $\nu = 0,5$, $\alpha = 18$ – половина угла скругления зонда, аппроксимирующего пирамидальную форму зонда, δ – глубина деформации. Значение E является подгоночным параметром теории к эксперименту и соответствует кажущемуся модулю Юнга [11]. На рис. 1, а дана 2D-карта значений E на участке подложки с нейроном. Из областей кадра, соответствующих соме клетки, извлекали массив данных для преобразования в частотное распределение параметра E с шагом 5 kPa .

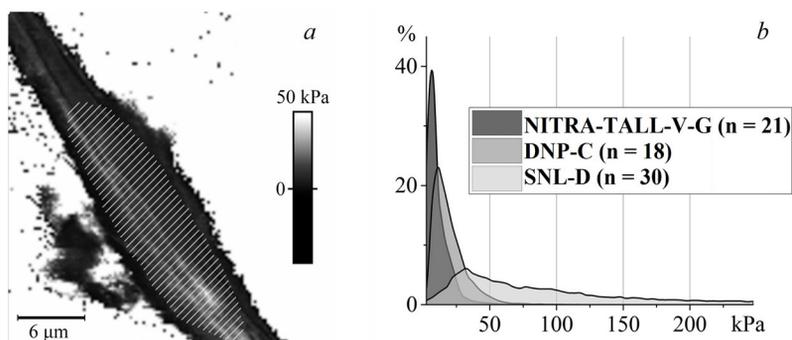


Рис. 1. *a* – АСМ-карта параметра E на участке подложки с нативным нейроном, область выборки – сома клетки – заштрихована; *b* – гистограммы средних значений E по соматм клеткам при применении трех разных кантилевров; n – число исследованных клеток

Результаты, полученные разными кантилеверами, сравнивались по средним гистограммам E по выборкам клеток (см. табл.).

Результаты применения кантилевров разных типов анализируются на рис. 1, *b*. Положения пиков распределения параметра E для кантилевров Bruker SNL-(D), DNP-(C) и AppNano NITRA-TALL-V-G-(A) приходятся на 32 kPa , 12 kPa и 7 kPa ; средние значения $115 \pm 90 \text{ kPa}$, $22 \pm 10 \text{ kPa}$ и $11 \pm 7 \text{ kPa}$ соответственно (см. табл.). Данные рис. 1 достоверно демонстрируют несовпадение средних значений. U -критерий Манна-Уитни подтверждает значимость различий (статистическая разница $p < 0,01$).

Характеристики кантилевров [9], использованных в измерениях, и кажущиеся средние модули Юнга E сенсорных нейронов на поли-L-лизиновой подложке
(k_c – жесткость консоли, l_c – длина консоли, l_T – высота зонда, r – радиус острия зонда)

Марка	SNL-(D)	SNL-(C)	DNP-(C)	Nitra-Tall-V-G-(A)
$k_c, N/m$	0,03–0,12 (0,07*)	0,12–0,48 (0,32*)	0,12–0,48 (0,25*)	0,08–0,32 (0,21*)
$l_c, \mu m$	200–210	115–125	115–125	95–115
$l_T, \mu m$	2,5–8,0 (4**)	2,5–8,0 (4**)	2,5–8,0 (5**)	14–16 (15**)
r, nm	2–12	2–12	20	< 30
материал зонда	Si	Si	SiN	SiN
E, kPa	115	31***	22	11

П р и м е ч а н и е: * данные калибровки методом тепловых шумов; ** данные измерений в оптическом микроскопе ($N_A = 0,9$); *** данные на коллаген-фибронектиновой подложке [6].

В табл. сопоставлены характеристики использованного кантилевера и полученный результат. Нет явной корреляции величины E с материалом зонда, с жесткостью консоли. Значение E больше у острых зондов является незначительным, т. к. индентирование проводилось на глубину во много раз больше радиуса кривизны. Наиболее важна зависимость величины E от отношения высоты зонда к длине консоли.

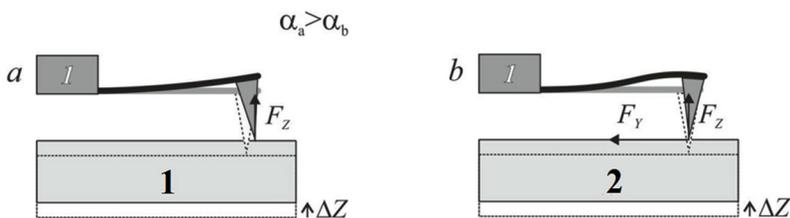


Рис. 2. Интерпретация результатов. Деформация консоли при смещении образца на высоту ΔZ : *a* – в условиях скользящего контакта (трения нет, действует только F_z), угол изгиба на конце консоли α_a ; *b* – заостренный зонд защемился на образце (добавилось трение и F_y), угол прогиба на конце консоли α_b . 1 – чип с кантилевером, 2 – образец

В нашем приборе использована система оптического рычага [12], следящая не за смещениями зонда, а за углами отклонения (изгиба, кручения) консоли, несущей зонд. По двум углам три компоненты вектора смещения зонда или силы взаимодействия однозначно не определить [13, 14]. На рис. 2 иллюстрируются два крайних варианта реакции кантилевера на поднятие образца: зонд скользит по образцу, консоль изгибается (угол отклонения монотонно растет от точки закрепления к концу консоли), рис. 2, *a*; зонд находится в защемленном состоянии на образце, консоль прогибается (угол отклонения в начале растет, а в конце убывает), рис. 2, *b*. Защемленное состояние зонда приводит к меньшим углам отклонения конца консоли, чем его скольжение при таком же поднятии образца. Из-за этого регулируемый системой обратной связи АСМ угол отклонения консоли будет при защемлении зонда достигаться при большем перемещении и, как следствие, большей деформации образца, чем при скольжении. Поэтому при защемлении образец будет казаться мягче, чем при скольжении.

Сила в плоскости (см. рис. 2) вызывает следующий угол отклонения конца консоли [15]:

$$\alpha = \frac{3}{2l_c k_c} (F_z - 2\lambda F_y) = \frac{3F_z}{2l_c k_c} (1 - 2\mu\lambda),$$

где $\lambda = l_r/l_c$ – отношение высоты зонда к длине консоли, k_c – коэффициент жесткости консоли, μ – отношение латеральной компоненты силы к нормальной. Если зонд не скользит по поверхности образца ($\mu > 0$), то α падает с ростом λ . Как следствие, падает контактная жесткость и кажущийся модуль Юнга-образца. Это и наблюдается в эксперименте (см. табл.).

Таким образом, измеряемый в АСМ-режиме PeakForce QNM кажущийся модуль Юнга E нативных клеток может зависеть от параметра λ – отношения высоты зонда к длине консоли кантилевера. У сенсорных нейронов E падает с ростом λ , что указывает на залипание зонда на нейроне при измерении силовых кривых. Если зонд скользит по клетке, вклад от λ мал, и E может служить количественным параметром. Если нет, изучая с помощью АСМ механические свойства нативных клеток, стоит не менять марки кантилевера. Наконец,

важно подчеркнуть, что наличие (отсутствие) зависимости E от λ позволяет провести дихотомию клеток по признаку адгезивности по отношению к материалу зонда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий на 2014–2020 годы (ГП-14, раздел 64), а также гранта РФФИ № 18-015-00079.

Литература

1. Atomic force microscopy of cell elasticity / T. G. Kuznetsova [et al.] // Micron. – 2007. – Vol. 38. – № 8. – P. 824–833.
2. Atomic Force Microscopy in Characterizing Cell Mechanics for Biomedical Applications: A Review / M. Li [et al.] // IEEE Trans Nanobioscience. – 2017. – Vol. 16. – № 6. – P. 523–540.
3. Rotsch, C. Drug-induced changes of cytoskeletal structure and mechanics in fibroblasts: an atomic force microscopy study / C. Rotsch, M. Radmacher // Biophys. J. – 2000. – Vol. 78. – № 1. – P. 520–535.
4. Nanoscale monitoring of drug actions on cell membrane using atomic force microscopy / M. Li [et al.] // Acta Pharmacol. Sin. – 2015. – Vol. 36. – № 7. – P. 769–782.
5. Hung M.-Sh. Investigating the Influence of Anti-Cancer Drugs on the Mechanics of Cells Using AFM / Hung M.-Sh., Tsai M.-F. // BioNanoSci. – 2015. – Vol. 5. – № 3. – P. 156–161.
6. Применение атомно-силовой микроскопии для исследования процессов внутриклеточной сигнализации в нейронах / А. В. Анкудинов [и др.] // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 10. – С. 126–130.
7. Особенности рецептор- и трансдуктор-опосредованной активации внутриклеточных сигнальных каскадов в сенсорном нейроне, выявленные с помощью атомно-силовой микроскопии / М. М. Халисов [и др.] // Письма в Журнал Технической Физики. – 2017. – Т. 43. – № 1. – С. 89–94.
8. Osteoblast elastic modulus measured by atomic force microscopy is substrate dependent / E. Takai [et al.] // Ann. Biomed. Eng. – 2005. – Vol. 33. – № 7. – P. 963–971.
9. AFM probes, tips and cantilevers [Электронный ресурс] / Bruker Nano Inc. – Camarillo, California, 2018. – Режим доступа: <https://www.brukerafmprobes.com>. – Дата доступа: 20.05.2018.
10. Sneddon, I. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile / I. Sneddon // Int. J. Engng. Sci. – 1965. – Vol. 3. – № 1. – P. 47–57.
11. Costa, K.D. Analysis of indentation: implications for measuring mechanical properties with atomic force microscopy / K. D. Costa, F. C. Yin // J. Biomech. Eng. – 1999. – Vol. 121. – № 5. – P. 462–471.
12. Meyer, G. Novel optical approach to atomic force microscopy / G. Meyer, N. M. Amer // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 53. – № 12. – P. 1045–1047.
13. Contact and non-contact mode imaging by atomic force microscopy / Fujisawa S. [et al.] // Rev. Sci. Instr. – 1994. – Vol. 65. – № 3. – P. 644–647.
14. Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope / Kawakatsu H. [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 34. – № 6B. – P. 3400–3402.
15. Sarid, D. Exploring Scanning Probe Microscopy with Mathematica / D. Sarid / Weinheim. – Wiley-VCH. – 2007. – Second ed. – Ch.2 Uniform Cantilevers. – P. 46.

**НОВЫЕ МЕТОДИКИ СЗМ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО-
И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ**

УДК 621.382

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНО-ОПТИЧЕСКОГО
МЕТОДА В СОСТАВЕ МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Ю. Е. Высоких, В. И. Шевяков

Московский институт электронной техники, Москва, Россия

В работе приведены результаты исследования особенностей применения магнитооптического метода в составе магнитно-силовой микроскопии. Показано, что магнитооптический метод позволяет осуществить предварительную верификацию магнитной структуры образца, при этом обеспечивает минимизацию погрешностей, характерных для МСМ. Предложены конструктивные варианты для применения магнитооптического метода в составе МСМ.

Ключевые слова: *магнитно-силовая микроскопия, магнитооптический эффект, кантилевер, верификация.*

Введение. Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) в настоящее время является одним из эффективных методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и предназначена для исследования структуры и магнитных свойств твердых материалов [1, 2].

Одной из основных задач в МСМ является получение истинного магнитного изображения исследуемой поверхности образца, зависящего как от конструктивных параметров, используемых кантилеверов, так и методик проведения измерений [1, 3].

В настоящее время усилия исследователей направлены как на совершенствование конструктивных параметров магнитных кантилеверов, так и на разработку более эффективных методик проведения измерений в МСМ [1, 3–5].

В данной работе представлены результаты исследования особенностей применения магнитооптического метода в составе магнитно-силовой микроскопии, потенциально позволяющего повысить эффективность процедуры исследования магнитных микро- и наноразмерных образцов.

Магнитооптический метод и особенности его применение в составе МСМ. Известны магнитооптические методы визуализации магнитной структуры образцов на основе эффектов Фарадея и Керра, где в общем случае реги-

стрируется вращение плоскости поляризации света в магнитном поле образца [6–8]. Данные методы позволяют визуализировать доменную структуру образцов без прямого взаимодействия образца с тем или иным магнитным датчиком (в т. ч. с магнитным кантилевером). Отсутствие непосредственного контакта магнитного датчика с образцом решает проблему возможного взаимного влияния и перемагничивания, существующую в системе магнитный кантилевер–образец, нет необходимости также контролирования множества параметров магнитного покрытия и материала кантилевера. Кроме того, исключается действие электростатических сил на результаты, так же, как и влияния адгезионного слоя на поверхности.

Существенным ограничением магнитооптических методов является пространственное разрешение метода, связанное с дифракцией света, т. к. одним из основополагающих законов оптики является существование так называемого дифракционного предела, который устанавливает минимальный размер (R) объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании источника света с длиной волны λ :

$$R \approx \lambda/2 n,$$

где n – показатель преломления среды. Для оптического диапазона длин волн предельный размер составляет величину порядка ~ 300 нм.

В данной работе приведены результаты исследования возможностей магнитооптического метода для предварительной оптической оценки магнитной структуры образца в составе магнитно-силового микроскопа, что позволяет увидеть магнитную структуру образца (например, неизвестного образца, содержащего локальные магнитные включения) до его взаимодействия с магнитным кантилевером, выбрать область сканирования на образце и в дальнейшем на основе МСМ провести детальное исследование выделенной области образца. Данный подход позволяет минимизировать ряд погрешностей, характерных для МСМ-измерений и осуществить предварительную верификацию магнитной структуры образца.

Одной из ветвей развития СЗМ является сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ), в которой в качестве зонда используется оптическое волокно с металлизированным острием, закрепленное на кварцевом резонаторе. СБОМ позволяет одновременно получать информацию о топографии образца с пространственным разрешением ниже дифракционного предела (на уровне 50–150 нм). В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 100 нм и лучше.

Известны работы [9], в которых показана возможность использования СБОМ для сбора оптической информации в поляризованном свете для наблюдения доменной структуры образца. Однако, отмечают, что получаемое изображение отличается от искомого, полученного в дальнепольном режиме. Это

связано, прежде всего, с возможным изменением поляризации в оптическом волокне, которое, безусловно, влияет на поляризационный контраст и, в конечном счете, на изображение магнитной доменной структуры. Нами предложено использование вместо оптического волокна специализированного кремниевое кантилевера, где сфокусированным ионным пучком сделано сквозное отверстие в игле для реализации ближнепольного режима. Данный кантилевер далее будем обозначать как апертурный. Его использование позволит существенно улучшить пространственное оптическое разрешение и разрешение в топологии в режиме АСМ. Применение его также позволит существенно улучшить эксплуатационные свойства в сравнение с хрупким металлизированным оптическим волокном.

Таким образом, апертурный зонд в сочетании со специализированной для поляризационных методов исследования схемой засветки и сбора сигнала позволяет в режиме АСМ одновременно с построением изображения топографии исследуемого участка получить изображение доменной структуры за счет магнитооптического эффекта, при этом минимизировать ряд погрешностей, характерных для МСМ-измерений. По сути, данная процедура позволяет осуществить предварительную верификацию магнитной структуры образца. Заключительным шагом исследования является детальное исследование выделенной области магнитным кантилевером.

Возможны два варианта реализации конструктивных составляющих для применения магнитооптического метода в составе магнитно-силовой микроскопии. В первом – оптический сигнал проходит сквозь исследуемый образец, во втором – сигнал отражается от поверхности исследуемого образца. Оба варианта поясняют блок-схемы, приведенные на рис. 1.

Ограничение в применении магнитооптического метода в первом варианте связано с возможностью исследования только прозрачных образцов. Однако

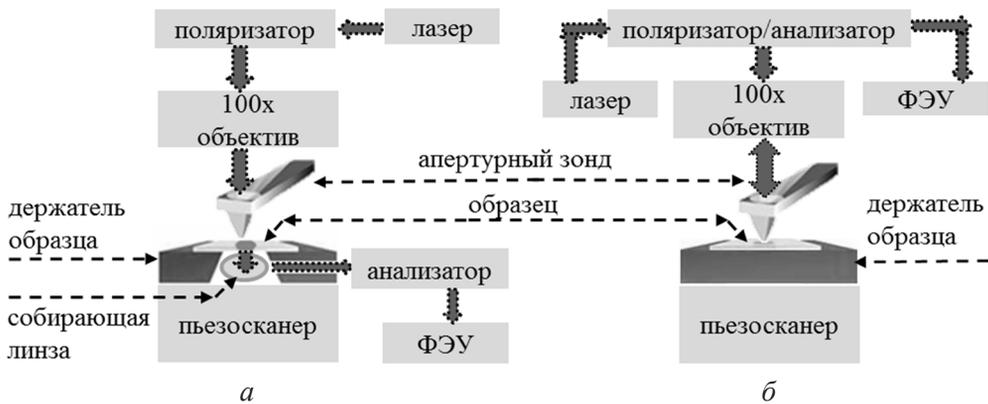


Рис. 1. Блок-схемы измерений магнитооптическим методом в составе МСМ, где *а* – случай на просвет исследуемого образца, *б* – на отражение оптического сигнала от образца

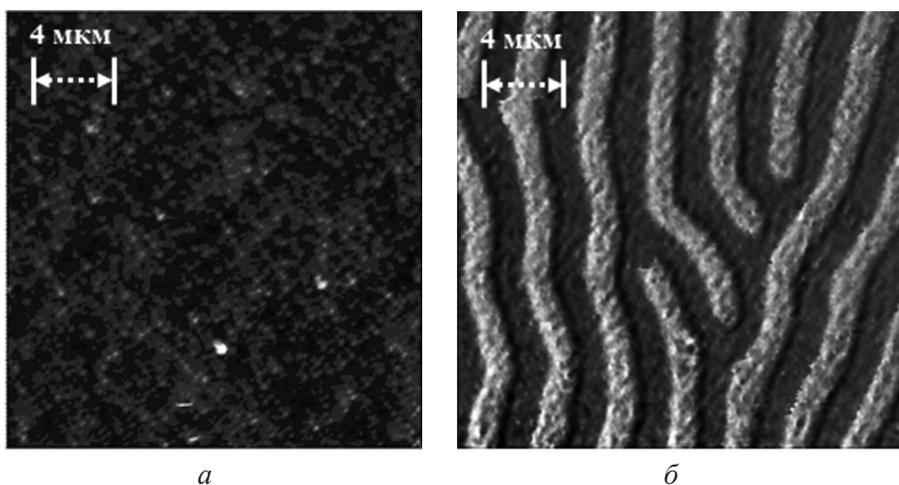


Рис. 2. АСМ-изображение топографии участка пленки феррит-граната (*a*) и магнитной доменной структуры, полученной измерением на основе СБОМ (*б*), разрешение ~ 150 нм

второй вариант характеризуется более низкой контрастностью доменной структуры образца из-за потери большей части интенсивности света при двукратном прохождении апертуры кантилевера (при засветке образца и второй раз при сборе отраженного сигнала).

Для проведения измерений магнитооптическим методом в качестве исследуемых образцов для визуализации доменной структуры использовали широко известный материал – пленки феррит-граната [10]. В качестве источника света использовали лазер с длиной волны 473 нм. Конфокальность обеспечивал серийно производимый спектральный модуль компании ЗАО «НТ-МДТ» (г. Москва), в котором была модифицирована линия засветки образца, был установлен поляризатор и линия сбора сигнала, а также установлен анализатор. Фокусировка оптического сигнала на образце осуществлялась посредством специализированной оптической АСМ-головки с объективом $100N_A = 0,74$. Оптический сигнал, проходящий через пленку феррит-граната, собирался в схеме со скрещенными поляроидами.

Ниже приведены данные экспериментального исследования пленок феррит-граната устройством в составе МСМ, в котором реализован 1-й конструктивный вариант магнитооптического метода. На рис. 2 представлены результаты исследования одного и того же участка пленки феррит-граната, полученной жидкофазной эпитаксией (период доменной структуры ~ 4 мкм), методами АСМ и СБОМ.

Закключение. Таким образом, в настоящей работе продемонстрированы возможности магнитооптического метода для предварительной оптической оценки магнитной структуры образца в составе магнитно-силового микроскопа, что позволяет увидеть магнитную структуру образца до его взаимодей-

ствия с магнитным кантилевером, выбрать область сканирования на образце и в дальнейшем на основе МСМ провести детальное исследование выделенной области образца. Данный подход позволяет минимизировать ряд погрешностей, характерных для МСМ-измерений, и осуществить предварительную верификацию магнитной структуры образца. Применение апертурного зонда в сочетании со специализированной для поляризационных методов исследования схемой засветки и сбора сигнала позволяет в режиме АСМ одновременно с построением изображения топографии исследуемого участка, получить изображение доменной структуры за счет магнитооптического эффекта.

Литература

1. Нанотехнологии в электронике : вып. 3 / Ю. А. Чаплыгин [и др.]. – М. : Техносфера, 2015. – 480 с.
2. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 143 с.
3. Чаплыгин, Ю. А. Исследование влияния конструктивных параметров кантилеверов на чувствительность метода магнитно-силовой микроскопии / Ю. А. Чаплыгин, В. И. Шевяков // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 3–4. – С. 71–75.
4. Krasnoborod'ko, S. Yu. Peculiarities of Three Passage Measurements in Magnetic Force Microscopy / S. Yu. Krasnoborod'ko [et al.] // Russian Microelectronics. – 2011. – Vol. 40. – № 7. – P. 93–96.
5. Krasnoborodko, S. Yu. Modification of cantilevers for atomic-force microscopy using the method of exposure defocused ion beam /S. Yu. Krasnoborodko, S. A. Smagulova, Yu. A. Chaplygin, V. I. Shevyakov // Proceedings of SPIE. – 2014. – Vol. 9440. – P. 944000.
6. Пурий, А. В. Количественная калибровка кантилевера магнитно-силового микроскопа с использованием проводов с током /А. В. Пурий, А. С. Батурин, Е. П. Шешин, П. В. Шерстнев // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 84. – С. 70–74.
7. Звездин, А. К. Магнитооптика тонких пленок / А. К. Звездин, В. А. Котов. – М. : Наука, 1988. – 192 с.
8. Азам, Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Азам, Н. М. Башара. – М. : Мир, 1991. – 584 с.
9. Dickson, W. SNOM imaging of thick ferromagnetic films: Image formation mechanisms and limitation / W. Dickson // Optics Communications. – 2005. – Vol. 250. – P. 126–136.
10. Шкарь, В. Ф. Проявление магнетизма висмута в пленках феррита-граната // Физика твердого тела / В. Ф. Шкарь [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 12. – С. 2227–2229.

КОНФОКАЛЬНО-ЗОНДОВАЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СОЗДАНИЕ ЗОНДОВЫХ ДАТЧИКОВ НА БАЗЕ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ И АЛМАЗЕ

А. Н. Анисимов, А. В. Анкудинов, П. Г. Баранов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

Метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), совмещенный с конфокальной оптической и зондовой микроскопией, открывающий интересные возможности исследования структуры и свойств живых и неживых объектов по отклику спиновых центров в карбиде кремния и в алмазе на слабые вариации магнитных полей и температур.

Ключевые слова: *оптическое детектирование магнитного резонанса, карбид кремния, SiC, спиновые центры.*

Введение. Перед современной научной приборной базой стоит задача по изучению пространственного распределения магнитных, электрических, температурных полей, оптических свойств с микронным и субмикронным разрешением. Такие измерения становятся возможными с использованием квантовых сенсоров на основе вакансионных спиновых центров окраски (ВСЦО) в нанокристаллах карбида кремния или алмаза. Эти центры являются датчиками, в основе которых лежит метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР).

Развитие методов диагностики распределений магнитных и температурных полей с нанометровым пространственным разрешением актуально в исследованиях конденсированных сред, в т. ч. и биологических систем. Например, изменение температуры окружающей структуры белка проявляется по взаимодействию с парамагнитными центрами в алмазе [1], нейрон при возбуждении создает вокруг себя меняющиеся электрические и магнитные поля – все это можно регистрировать по изменению сигнала ОДМР в спиновой метке [2].

Нанометровое пространственное разрешение обеспечивается методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Чувствительность СЗМ, однако, все еще недостаточно высока для регистрации слабых магнитных и температурных полей. Поэтому для измерений распределений магнитных и температурных полей весьма перспективным может оказаться метод ОДМР, совмещенный с атомно-силовой микроскопией. С его помощью можно детектировать магнитные поля с чувствительностью ~ 100 нТл, что открывает доступ к информации о наличии неспаренных электронных спинов (радикалов, оборванных связей, парамагнитных примесей и т. д.) в изучаемых объектах. На текущий момент имеется много свидетельств о продуктивности метода при использовании NV-центров в алмазе [3].

Альтернативный подход состоит в эксплуатации аналогичных центров в карбиде кремния (SiC), которые, по сравнению с NV-центрами, обладают рядом преимуществ [4, 5], возбуждение и люминесценция центров в SiC лежит в области прозрачности волоконной оптики и большинства биологических объектов (800–1000 нм). Ввиду того что карбид кремния кристаллизуется в структуры различного политипа, в нем существует целое семейство вакансионных спиновых центров окраски центров. В одной кристаллической матрице сосуществуют как центры с параметрами, не зависящими от температуры, актуальные для магнитометрии, так и температурно-чувствительные центры, которые можно использовать для термометрии [5].

Результаты и обсуждение. В основе работы датчиков лежит природный механизм выстраивания населенностей уровней вакансионных спиновых центров окраски в SiC, представляющих собой комбинацию вакансии кремния с вакансией углерода, под действием оптического возбуждения. Осуществлять изменение этих населенностей можно: воздействуя резонансным радиочастотным излучением; создавая условия для ВСЦО, которые приводят к антипересечению уровней (АПУ) или кросс-резонансу (КР). Изменение населенностей оказывает сильное воздействие на интенсивность фотолюминесценции (ФЛ). Изменения в локальном поле в области нахождения спиновых центров регистрируются оптическим методом по изменению ФЛ, в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне.

Сенсоры на основе микро- или нанокристаллов SiC с ансамблем высоколокализованных спиновых центров окраски, помещенные на зонд атомно-силового микроскопа могут быть размещены в непосредственной близости от внешних источников магнитного поля. Для исследований использовался радиоспектроскопический комплекс, включающий сканирующий спектрометр магнитного резонанса, созданный с использованием совмещенного АСМ и конфокального микроскопов компании НТ-МДТ Спектрум Инструментс. В качестве реализации метода массив спиновых центров окраски (вплоть до одиночного центра) вводится в наноразмерный кристалл SiC, закрепленный на острие зонда, который можно приблизить к источнику магнитного поля или к источнику температуры вплоть до расстояния в несколько нанометров. На рис. 1 (слева) приведена схема эксперимента. На рис. 1 (справа) приведено изображение кантилевера, полученное с помощью электронного микроскопа с нанесенными на него наночастицами карбида кремния.

На рис. 2. продемонстрированы манипуляция и захват на кончик зонда наночешуйки SiC. В ряду показаны АСМ-изображения агломерата SiC (рис. 2, *a*) чешуек на Si-подложке: до манипуляции (рис. 2, *a*), в ходе манипуляции (рис. 2, *b*) и после закрепления на острие зонда (рис. 2, *c*).

На рис. 3 приведены результаты сканирования острия кремниевого кантилевера с помощью конфокального микроскопа в плоскостях XZ и XY . Сверху показано цветом изображение интенсивности сигнала люминесценции спино-

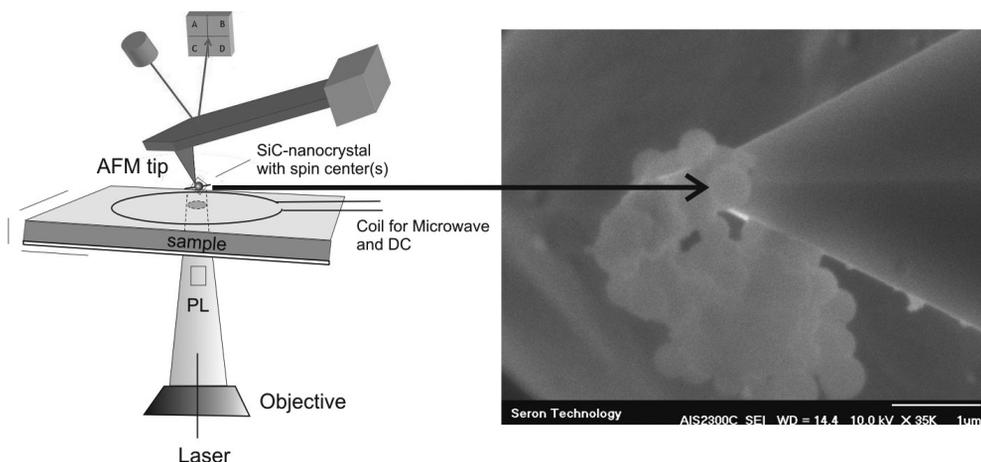


Рис. 1. Схема эксперимента (слева). Изображение кантилевера, полученное с помощью электронного микроскопа (справа)

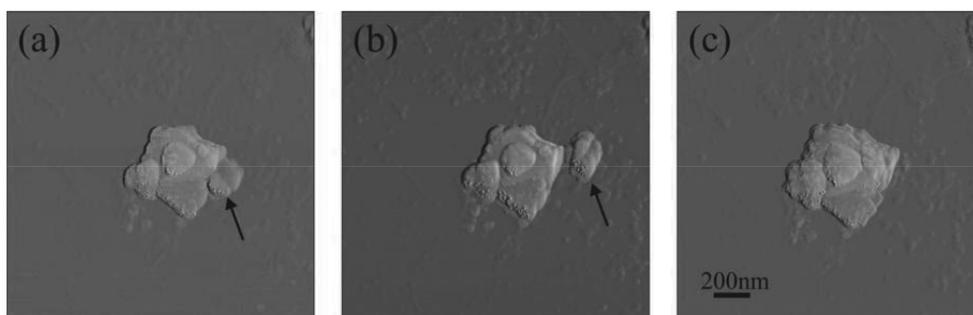


Рис. 2. Манипуляция и захват на кончик зонда nano-чешуйки SiC указанной стрелкой. На рисунке показано АСМ-изображение агломерата SiC чешуек на Si-подложке (слева направо): до манипуляции (a), в ходе манипуляции (b), после закрепления в результате манипуляции (c). Масштаб для всех трех изображений приведен снизу на (c)

вых центров (850–950 нм) в карбиде кремния, снизу показано изображение интенсивности рамановского сигнала от кремния (500–520 см^{-1}).

С помощью такого модифицированного АСМ-зонда становится возможным проводить измерения магнитных и/или температурных полей с помощью магнитно-резонансных методов. Оптическое возбуждение ФЛ может осуществляться по разным схемам, в зависимости от конструкции микроскопа. Важным достоинством метода является возможность использования одного и того же ансамбля спиновых центров для регистрации магнитных и температурных полей, при этом, в отличие от NV-центров в алмазе, здесь используются разные состояния спиновых центров.

Закключение. В работе продемонстрированы возможности осуществлять детектирование в условиях окружающей среды с использованием ОДМР, эффектов антипересечения уровней в основном и возбужденном квадруплетных

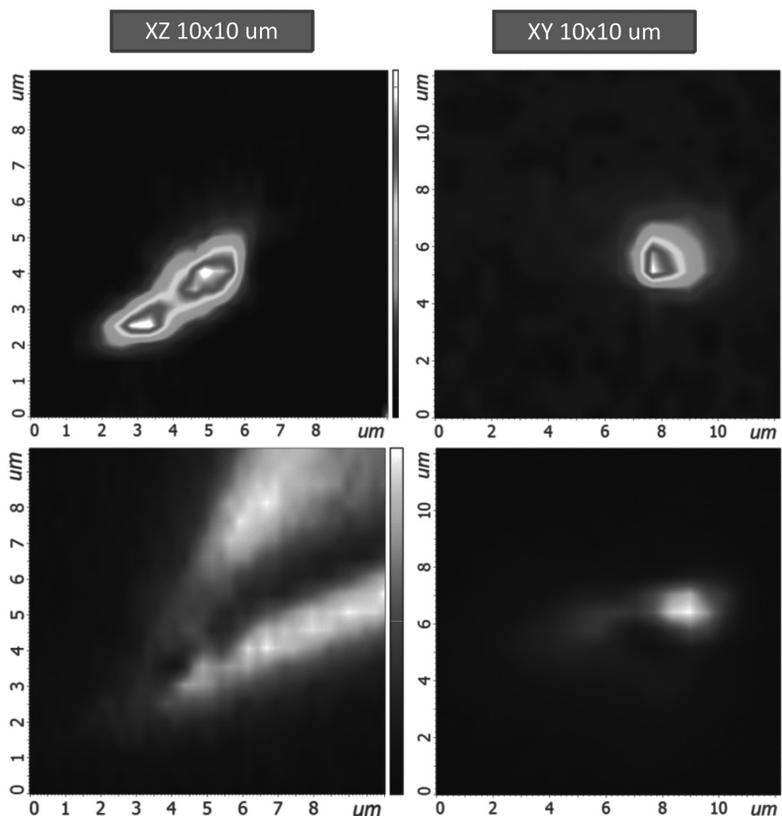


Рис. 3. Результаты сканирования острия кремниевого кантилевера с помощью конфокального микроскопа в плоскостях XZ и XY . Изображение интенсивности сигнала люминесценции спиновых центров (850–950 нм) в карбиде кремния, закрепленных на острие кантилевера (сверху); изображение интенсивности рамановского сигнала линии кремния (500–520 cm^{-1}) (снизу)

спиновых состояниях, кросс-релаксационных резонансов в микро- и нанокристаллах карбида кремния. Предложено сканирующее устройство, в котором ансамбли спиновых центров, помещенные на острие кантилевера атомного силового микроскопа, служат в качестве чувствительных сенсоров магнитных и температурных полей. Показано, что сенсор SiC обладает уникальной способностью переключаться между режимами обнаружения магнитного и температурного полей, что делает его универсальной системой детектирования для применений в биологии.

Литература

1. Hall, L. T. High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond / L. T. Hall [et al.] // Nature Scientific Reports. – 2012. – Vol. 2. – P. 401.
2. Barry, J. F. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond / J. F. Barry [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2016. – Vol. 113. – № 49.

3. McGuinness, L. P. Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells / L. P. McGuinness [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 358–363.

4. Simin, D. All-Optical dc Nanotesla Magnetometry Using Silicon Vacancy Fine Structure in Isotopically Purified Silicon Carbide / D. Simin [et al.] // Phys. Rev. X. – 2016. – Vol. 6. – P. 031014.

5. Anisimov, A. N. Optical thermometry based on level anticrossing in silicon carbide / A. N. Anisimov [et al.] // Nature Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 33301.

УДК 538.951

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСМ

В. А. Лапицкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик, П. С. Гринчук

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

Исследована трещиностойкость карбидокремниевой керамики (Si/SiC). Изображения отпечатков микротвердости получены с помощью атомно-силовой микроскопии. Установлено, что АСМ повышает точность определения трещиностойкости за счет выявления тонких трещин шириной менее 50 нм, которые не могут быть определены оптическим методом.

Ключевые слова: карбид кремния, трещиностойкость, атомно-силовая микроскопия (АСМ), критический коэффициент интенсивности напряжений, трещины.

Введение. Керамика на основе карбида кремния в настоящее время является перспективным материалом во многих отраслях промышленности благодаря ее высокой твердости, износостойкости, термической и химической стабильности, высокой температуре плавления и высокой теплопроводности [1, 2]. Широкое применение такая керамика нашла в производстве полупроводниковых приборов и электроники [3, 4], в частности, при создании конструктивных элементов для работы в экстремальных условиях: при повышенных температурах, большой плотности тока и в агрессивных средах. Так, например, недавно на основе карбида кремния были созданы электронные микросхемы из нескольких десятков полевых транзисторов, нормально функционировавшие в течение 1000 часов при температуре 500 °С [4]. Это соответствует экстремальным условиям атмосферы Венеры. Поэтому актуальна задача контроля физико-механических свойств такой керамики.

Одним из отрицательных свойств керамики, не позволяющих расширить направления ее использования, является низкая трещиностойкость [5]. Особенно важной данная характеристика становится при использовании керамики как конструкционного материала. Стандартной (единой) методики контроля трещиностойкости материалов не существует, поэтому в настоящее время

разработано большое количество методов определения трещиностойкости керамики, различающихся как схемами приложения нагрузки, так и расчетными формулами. Одним из универсальных методов определения комплекса физико-механических характеристик материала является метод индентирования [5]. Наиболее распространен способ индентирования внедрением пирамиды Виккерса в поверхность керамики с последующим измерением длины радиальных трещин у отпечатков.

Количественно трещиностойкость характеризуется критическим коэффициентом интенсивности напряжений K_{1c} . При методе индентирования выбор правильного подхода и формулы расчета K_{1c} зависит от вида формирующихся трещин и отношения длины трещины c , измеренной из центра отпечатка, к длине полудиagonали отпечатка a . Согласно работе [6], если отношение $c/a \geq 2,5$, предполагают, что в образце возле отпечатка образуются радиальные (полудисковые) трещины, и для расчета K_{1c} используют формулу (1) или (2):

$$K_{1c} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0,5} \cdot \frac{P}{c^{1,5}}, \quad (1)$$

$$K_{1c} = 0,0752 \cdot \frac{P}{c^{1,5}}, \quad (2)$$

где E – модуль упругости, ГПа; H_v – твердость по Виккерсу, ГПа; P – нагрузка на индентор, Н.

Если отношение $c/a < 2,5$, то в образце образуются трещины Палмквиста и K_{1c} определяют по формуле (3) [6].

Согласно международному стандарту JIS R 1607-2015 [7], если $c/a > 2,3$, предполагается, что в образце образуются радиальные трещины, и K_{1c} определяется по формуле (4), а при $c/a < 2,3$ – K_{1c} определяют по формуле (3).

$$K_{1c} = \frac{0,035 \cdot H_v \cdot a^{0,5}}{\Phi} \cdot \left(\frac{E\Phi}{H_v}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-0,5}, \quad (3)$$

$$K_{1c} = 0,018 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0,5} \cdot \frac{P}{c^{1,5}}, \quad (4)$$

где Φ – показатель реакции связи в кристаллической решетке ($\Phi \approx 3$).

Таким образом, геометрия образующихся трещин и размеры отпечатка являются исходными данными для выбора правильной модели расчета. Традиционно для количественного определения длины трещин используется оптический метод, а в редких случаях – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [6].

В данной работе для точного детектирования параметров отпечатка микротвердости, трещин на поверхности и в глубине отпечатка предлагается использовать метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [8–11]. Метод АСМ позво-

ляет изучать структуру поверхности керамики с разрешением до ангстрем не только в компактном состоянии, но благодаря регулируемому воздействию на поверхность до наноНьютонов, даже и в виде порошков [12–14], что позволяет выявлять особенности деформации и разрушения материала, не определяемые ни оптикой, ни СЭМ, и благодаря этому изучать пластические, трибологические, адгезионные и другие свойства [15, 16].

Целью данной работы являются исследование образца композитной керамики, состоящей из карбида кремния и кремния, полученной методом реакционного спекания, с отпечатками микротвердости методом АСМ и определение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} .

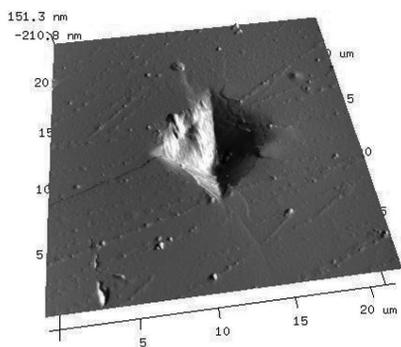
Материалы и методы исследования. В качестве образца использовался шлиф из реакционно-спеченной карбидокремниевой керамики (Si/SiC), который изготавливался из порошка SiC по следующим этапам: шликерное литье, термическое удаление термопластичного связующего, пропитка бакелитовым лаком, сушка, пиролиз и карбонизация, силицирование, механическое полирование поверхности [1]. Отпечатки микротвердости на образце были сделаны с помощью микротвердомера ПМТ-3М фирмы ОАО «ЛМО» (Россия) с использованием наконечника Виккерса (ГОСТ 9377-81). Нагрузка на индентор составляла 100, 200, 300 и 500 г (0.981, 1.961, 2.941 и 4.930 Н соответственно).

Длину трещин и диагоналей отпечатка определяли оптическим методом с помощью микроскопа МИКРО-200 (производство ОАО «Планар», Республика Беларусь) при увеличении $\times 400$ крат. Параметры отпечатка микротвердости и трещины измеряли с помощью программы Distance Measurement.

Исследования морфологии отпечатков проводились на атомно-силовом микроскопе Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа MPP-12120-10 (производство Bruker, США) с радиусом закругления острия 42 нм, с жесткостью консоли 6,2 Н/м и типа MPP-21100-10 с радиусом закругления острия 40 нм, с жесткостью консоли 3,9 Н/м. Режим адгезионных сил позволяет выявлять самые тонкие трещины и на поверхности, и в глубине отпечатка.

Результаты и обсуждение. *Определение длины трещин и параметров отпечатка.* Методом АСМ исследована морфология отпечатков на шлифе силицированной керамики Si-SiC (рис. 1) после нагрузки при индентировании 0.981, 1.961, 2.941 и 4.930 Н. По микроструктуре образца отдельно оценивали области фаз SiC и отдельно Si. Разные фазы проявляли разную хрупкость: SiC имеет меньшую хрупкость по сравнению с фазой Si. По изображениям можно сказать, что с увеличением нагрузки появляется больше трещин вокруг отпечатка, а при нагрузке 2.941 и 4.930 Н происходит скалывание и отделение материала по линиям распространения хрупких трещин.

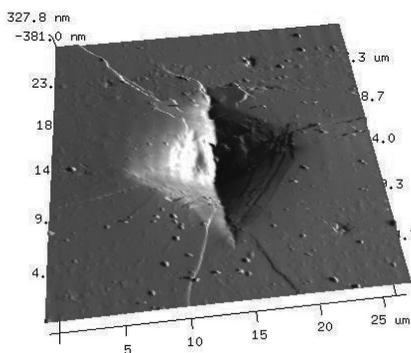
Трещин вокруг отпечатков после нагрузки 0,981 и 1,961 Н при визуализации в оптическом микроскопе (увеличение $\times 400$) практически не видно, окончание трещины неразлично. При исследовании этих же отпечатков на АСМ



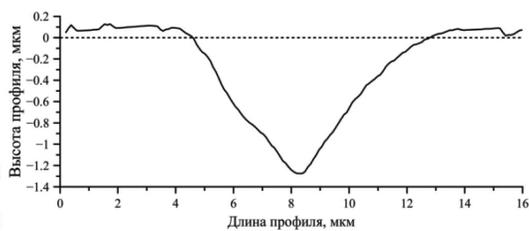
a



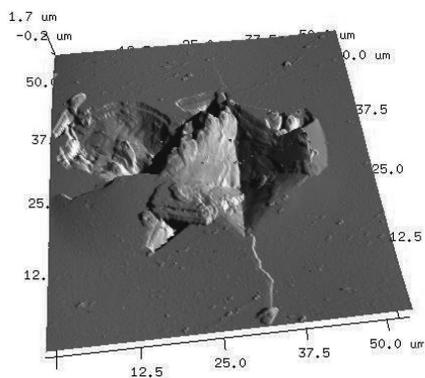
б



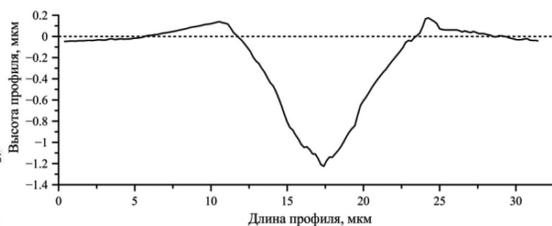
в



г



д



е

Рис. 1. АСМ-изображения и профили поверхности отпечатков на Si-SiC, полученных при разной нагрузке: *a* – 0.981 Н (поле сканирования 20×20 мкм); *б* – профиль отпечатка после нагрузки 0.981 Н; *в* – 2.941 Н (поле сканирования 25×25 мкм); *г* – профиль отпечатка после нагрузки 2.941 Н; *д* – 4.930 Н (поле сканирования 50×50 мкм); *е* – профиль отпечатка после нагрузки 4.930 Н

было выявлено в среднем 4–5 трещин длиной от 2 до 10 мкм. Результаты определения параметров отпечатков и трещин приведены в табл. 1. Погрешность определения длины трещин и параметров отпечатка после 0,981 и 1,961 Н оптическим методом по сравнению с АСМ составляет 10–30 %, а с увеличением нагрузки при индентировании до 2,941 и выше – 1–5 %. Проблема заключается в том, что высокие нагрузки не применимы в том случае, когда нужно разделить свойства фаз в материале, что часто необходимо при обработке процесса его изготовления.

Таблица 1. Результаты определения средней длины диагонали отпечатка и средней длины трещины оптическим методом и АСМ

Нагрузка F , Н	Средняя длина диагонали отпечатка, d_{cp} , мкм			Средняя длина трещины, измеренная от центра отпечатка, l_{cp} , мкм			Глубина внедрения (АСМ), мкм	Наличие трещин в глубине отпечатка
	АСМ	Оптика	ϵ , %	АСМ	Оптика	ϵ , %		
0,981	9,3±0,9	10,9±0,7	11	9,2±0,7	11,9±1,9	31	0,67	нет
1,961	12,1±1,3	13,2±1,7	9	15,4±2,3	13,8±1,7	12	0,84	нет
2,941	14,6±0,3	15,1±1,1	4	18,6±2,9	19,1±2,9	3	1,36	есть
4,903	19,8±1,0	20,5±1,6	4	24,6±3,1	24,5±3,6	1	1,26	есть

Примечание: ϵ – погрешность определения d_{cp} и l_{cp} оптическим методом по сравнению с АСМ.

Определение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} . По результатам, полученным с АСМ (как более точным), отношение $c/a > 2,5$ и больше [6] $c/a > 2,3$ [7]. Таким образом, в образце вокруг отпечатка образуются радиальные трещины и для определения K_{Ic} следует использовать формулы (1), (2) и (4). Результаты расчета приведены в табл. 2 и на графике (рис. 2). Если бы контроль проводили только оптическим методом, то отношение $c/a < 2,5$ [5] и больше $c/a < 2,3$ [7] (в образце предполагалось образование трещин Палмквиста), и расчет K_{Ic} следует было проводить по формуле (3). Результаты расчета по формуле (3) приведены в табл. 2 и на рис. 2. Согласно [2, 5–7], K_{Ic} для керамики с ростом нагрузки при индентировании уменьшается, чего не происходит при расчете по формуле (3). Следовательно, по таким данным невозможно правильно определить трещиностойкость образца.

Таблица 2. Значения K_{Ic} , определенные по данным с АСМ и оптического микроскопа с использованием различных формул

Нагрузка, Н	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} (АСМ)			K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} (оптический микроскоп)			
	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	(4)	(3)
0,981	2,5	2,2	2,7	1,9	1,7	1,8	2,1
1,961	1,1	0,9	1,2	1,	1,1	1,4	2,8
2,941	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7	0,9	2,7
4,903	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	3,2

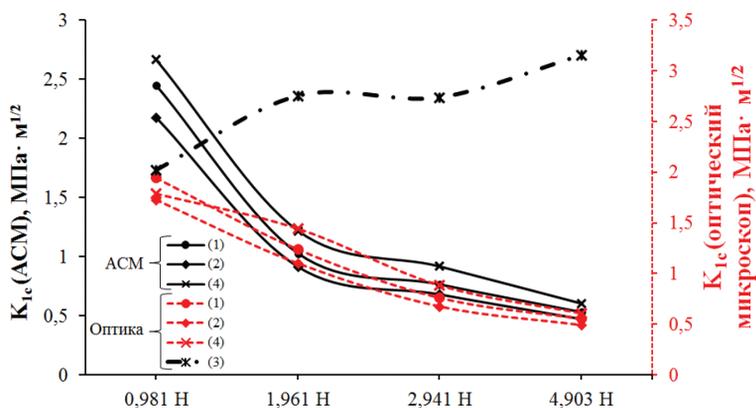


Рис. 2. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} от нагрузки

С увеличением нагрузки критический коэффициент интенсивности напряжений уменьшается с 2,4 до 0,5 МПа·м^{1/2} (по данным АСМ) и с 1,8 до 0,5 МПа·м^{1/2} (по данным с оптического микроскопа), что соответствует результатам, описанным в работах [2, 5–7].

Закключение. Методом АСМ исследована морфология отпечатков микро-твердости на керамике Si-SiC. Оптическим методом и АСМ проведено количественное определение длины трещин вокруг отпечатков после нагрузки 0.981, 1.961, 2.941 и 4.930 Н. Установлено, что с увеличением нагрузки критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} уменьшается.

Погрешность определения длины трещин и параметров отпечатка оптическим методом по сравнению с АСМ при нагрузках, позволяющих разделять фазы SiC и Si в силицированной керамике, достигает 30 % (из них 20 % – определение длины трещины и 10 % – определение длины диагонали отпечатка).

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограммы «Эффективные теплофизические процессы и технологии» 2.26.

Литература

1. Гринчук, П. С. Получение плотной реакционно-связанной керамики на основе карбида кремния / П. С. Гринчук, М. В. Кияшко, М. О. Степкин, В. В. Торопов [и др.] // Сборник научных трудов «Тепло- и массоперенос – 2017», Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, 2017. – С. 56–68.
2. Huang, Y. Enhancing toughness and strength of SiC ceramics with reduced graphene oxide by HP sintering / Huang Y. [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38, I. 13. – P. 4329–4337.
3. Карбид кремния: технологи, свойства, применение / О. А. Агеев [и др.] / Под ред. А. Е. Беляева и Р. В. Конаковой. – Харьков : «ИСМА», 2010. – 532 с.

4. Neudeck, P. G. Prolonged silicon carbide integrated circuit operation in Venus surface atmospheric conditions / P. G. Neudeck [et al.] // *AIP Advances*. – 2016. – V. 6. Iss. 12. – P. 125119.
5. Хасанов, О. Л. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик : учебное пособие / О. Л. Хасанов [и др.] ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политех. ун-та, 2011. – 101 с.
6. Moradkhani, A. Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test / A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, J. Martikainen // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2013. – Vol. 2 (1). – P. 87–102.
7. JIS R 1607-2015 Методы тестирования для вязкости разрушения тонкой керамики при комнатной температуре. – Япония : JSA, 2015.
8. Оценка пластичности тонких защитных покрытий исследованием отпечатков микротвердости методом атомно-силовой микроскопии / Т. А. Кузнецова [и др.] // *Материалы VI Белорус. семинара по сканирующей зондовой микроскопии «БелСЗМ-6»*, Минск, 12–15 октября 2004 г. – Минск : Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – С. 54–59.
9. Кузнецова, Т. А. Применение атомно-силовой микроскопии в методах индентирования / Т. А. Кузнецова // VIII междунар. семинар «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии», Минск, 1–3 ноября 2006 г. – Минск : Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 246–251.
10. Кузнецова, Т. А. Применение атомно-силовой микроскопии при определении микротвердости тонких покрытий методом склерометрии / Т. А. Кузнецова [и др.] // *Трение и износ*. – 2007. – Т. 28. – № 3. – С. 276–281.
11. Кузнецова, Т. А. Деформационное структурирование пленок алюминия при микроиндентировании / Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик, А. Л. Худoley // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2014. – № 12. – С. 46.
12. Ulyanova, T. M. Investigation of the structure of nanocrystalline refractory oxides by X-ray diffraction, electron microscopy, and atomic force microscopy / T. M. Ulyanova [et al.] // *Crystallography Reports*. – 2006. – V. 51. – № SUPPL.1.
13. Слепнева, Л. М. Дисперсность и морфология гидрозоля диоксида титана / Л. М. Слепнева, Т. А. Кузнецова, О. Ф. Краецкая // *Наука и техника*. – 2012. – № 5. – С. 67–71.
14. Structure of nanocomposite powders Cu-Ti and Cu-Zr formed by the high-energy ball-milling process / Plyuschenko A. [et al.] // *European International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, EURO PM 2011, Barcelona, 09-12 October 2011 г.*
15. Chizhik, S. A. Micro- and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces / S. A. Chizhik [et al.] // *Recent Advances in Mechatronics*. – 2007. – P. 541–545.
16. Кузнецова, Т. А. Исследование износостойкости комбинированных вакуумных электродуговых покрытий на основе ZrHF / Т. А. Кузнецова, М. А. Андреев, Л. В. Маркова // *Трение и износ*. – 2005. – Т. 26. – № 5. – С. 521–529.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА
СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА
С ОБРАЗЦОМ С РАЗВИТЫМ РЕЛЬЕФОМ ПОВЕРХНОСТИ**

**А. С. Антонов¹, Д. Н. Соколов¹, Н. Ю. Сдобняков¹, А. Ю. Колосов¹,
В. С. Мясниченко¹, В. И. Романовский²**

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта проведено моделирование взаимодействия системы зонд (медь)–образец (золото) при термическом расширении в зависимости от расстояния между ними. Моделирование проведено для двух типов рельефа: «волна» и «зерно». Установлено, что тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка. Возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца. Сформулированы рекомендации по штатному технологическому режиму работы сканирующего туннельного микроскопа.

Ключевые слова: метод Монте-Карло, потенциал Гупта, сканирующая зондовая микроскопия, контакт зонд–образец.

Введение. С помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомным разрешением. Знание структуры зонда важно для качественной интерпретации данных СТМ с атомным разрешением, улучшения параметров пространственного разрешения, поскольку электронная структура острия зонда влияет на условия туннелирования электронов в разных участках образца. Целью настоящей работы является рассмотрение характера взаимодействия зонда СТМ (в процессе нагревания при прохождении туннельного тока) с образцом со сложным рельефом (схематически изображен на рис. 1), позволяющее выявить специфические особенности, которые могут проявляться при повседневной работе с СТМ и должны быть учтены в штатном технологическом режиме его работы. Для описания профиля рельефа подложки мы использовали периодические функции вида:

$$f(x) = B\cos(x), g(x, y) = D\cos(x)\cos(y). \quad (1)$$

Причем если в данной работе мы ограничиваемся условием для амплитуд профиля $B = \text{const}$, $D = \text{const}$, то для моделирования реальных высотных параметров профиля рельефа достаточно будет задать следующие условия

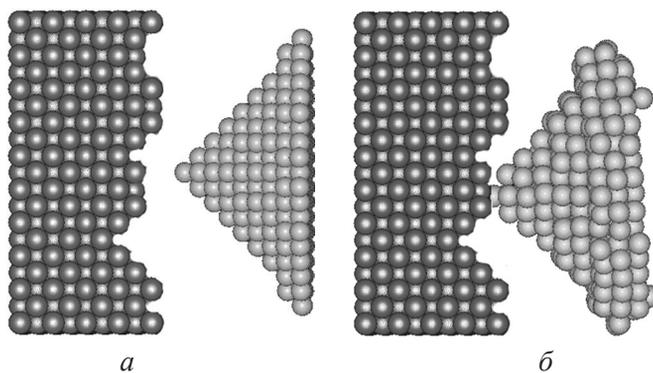


Рис. 1. Схематическое описание сценария взаимодействия в системе острие–образец: *a* – начальная конфигурация моделируемой системы; *б* – один из возможных сценариев, реализуемых в процессе компьютерного эксперимента по моделированию взаимодействия зонда СТМ и поверхности образца, имеющей достаточно сложный развитый рельеф [1]

$B = B(x)$, $D = D(x, y)$. В дальнейшем профиль, описываемый функцией $f(x)$, относим к типу «волна», $g(x, y)$ – к типу «зерно». Заметим, что в настоящее время оба типа покрытий уже находят свое практическое применение в микро- и нанoeлектронике [1, 2].

В данной работе в качестве материала зонда используется медь, в качестве образца – золото. Медь выбрана в качестве металла, из которого изготовлен зонд, поскольку параметры потенциала Гупта для системы вольфрам – золото (вольфрамовая проволока традиционно используется для изготовления зондов [3]) в литературе не встречаются, что, по-нашему мнению, не изменит качественно результаты моделирования. Для описания взаимодействия использовался многочастичный потенциал Гупта [4], который имеет вид:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (2)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, A – экспериментальное значение энергии когезии, r_0 – параметр кристаллической решетки, p и q – значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T = 0$ К. Параметры для системы медь-золото взяты из работы [5]. Считаем, что атомы поверхности образца «заморожены», т. е. роль поверхности образца фактически сводится к моделированию некоторого силового поля.

Для установления закономерностей взаимодействия зонда СТМ при тепловом расширении с образцом для двух типов сложного развитого рельефа: «волна» и «зерно», а также формулировка рекомендаций по штатному технологическому режиму работы сканирующего туннельного микроскопа компьютерный эксперимент проводился методом Монте-Карло [6]. Подробно математическая модель, используемая в компьютерном эксперименте, для неразвитого рельефа подложки изложена нами в работе [7].

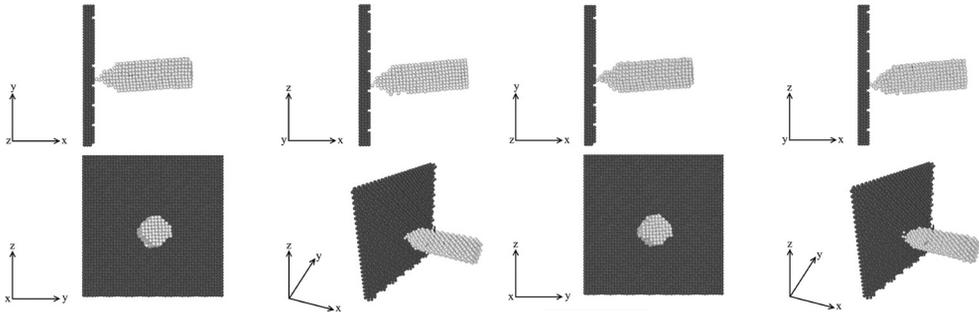


Рис. 2. Панорамные изображения физического контакта в системе зонд (медь)—образец (золото), тип подложки «зерно», расстояние 0,2 нм

Рис. 3. Панорамные изображения разрушения зонда, тип подложки «зерно», расстояние 0,2 нм

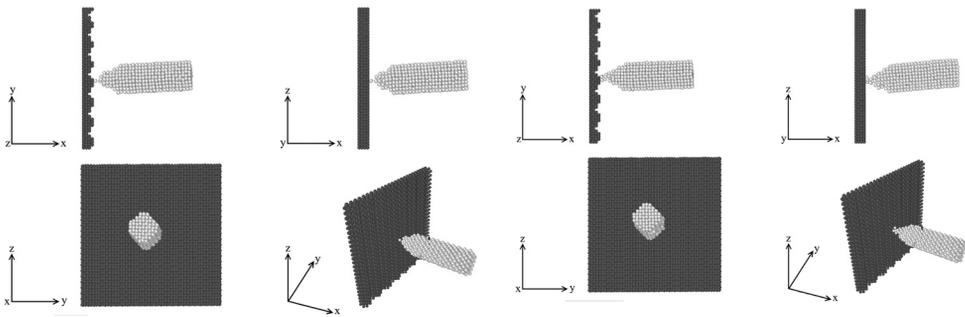


Рис. 4. Панорамные изображения физического контакта в системе зонд (медь)—образец (золото), тип подложки «зерно», расстояние 0,2 нм

Рис. 5. Панорамные изображения разрушения зонда, тип подложки «зерно», расстояние 0,2 нм

Результаты и обсуждение. На рис. 2–5 представлены результаты моделирования взаимодействия системы зонд (медь)—образец (золото) для типов подложки «зерно» и «волна». Численный анализ структуры поверхности образца и острия зонда, визуализация и рендеринг рассматриваемой нами наносистемы проводился с использованием программы Ovito [8].

Нами фиксировались три возможные ситуации в результате моделирования: 1) подвод и начало эксперимента, 2) физический контакт между образцом и зондом, с частичным массопереносом и без него, 3) разрушение структуры зонда (изменение геометрических параметров острия, огрубление формы острия, наклон острия). Вероятность протекания второго этапа резко уменьшается даже при незначительном увеличении расстояния между образцом и зондом. При этом, как будет установлено далее, последовательность второго и третьего этапов может также нарушаться. В таблице представлены результаты по температурам, соответствующим выше отмеченным этапам физического контакта и разрушения острия для типов подложки «зерно» и «волна». Отметим, что для типа подложки «зерно» диапазон температур $\Delta T = T_d - T_c$ с увеличе-

нием расстояния между острием зонда и образцом сначала увеличивается, а потом резко сокращается, что свидетельствует о том, что при отсутствии необходимого контакта для формирования качественного СТМ-изображения при долговременном использовании острия происходит его огрубление и дальнейшее его использование является не только нецелесообразным, но и вредным, поскольку может способствовать получению изображений, содержащих артефакты или размерные несоответствия. Сравнивая значения, представленные в таблице, можно сделать вывод о том, что более развитый рельеф (тип «зерно») в большей степени позволяет получать «усредненные» результаты, в то время как для менее развитого рельефа (тип «волна») выше вероятность наблюдения экстремальных особенностей поведения острия зонда при взаимодействии с образцом (более широкий температурный интервал ΔT , особенно при малых расстояниях между острием и образцом, достаточно сильное изменение структуры острия при термическом расширении без физического контакта между острием зонда и поверхностью образца). Кроме того, при $d = 0,01$ нм нами фиксировалась отличная от всех других конфигураций ситуация, когда стадии разрушения острия (наклон, огрубление острия и уширение его основания) происходили до стадии физического контакта острия зонда и образца.

Таблица 2. Температуры физического контакта острия зонда и образца T_c и разрушения острия зонда T_d для различных значений расстояния d между ними в начальной конфигурации для различных типов подложки

<i>Тип «зерно»</i>							
$d = 0,05$ нм		$d = 0,01$ нм		$d = 0,15$ нм		$d = 0,2$ нм	
T_c , К	T_d , К	T_c , К	T_d , К	T_c , К	T_d , К	T_c , К	T_d , К
498	556	528	616	703	762	762	791
<i>Тип «волна»</i>							
$d = 0,05$ нм		$d = 0,01$ нм		$d = 0,15$ нм		$d = 0,2$ нм	
T_c , К	T_d , К	T_c , К	T_d , К	T_c , К	T_d , К	T_c , К	T_d , К
440	557	–	664	664	732	732	762

Особый интерес представляет изучение изменения структуры острия от момента начала моделирования до температуры, соответствующей физическому контакту острия зонда и образца T_c . В этой температурной области структура острия может существенно повлиять на получаемые вольт-амперные характеристики туннельного контакта зонд–образец. Очевидно, что для измерения вольт-амперных характеристик неприемлемо наличие механического контакта между образцом и острием или даже частичный перенос вещества острия. Установлено, что при одинаковой структуре острия в начале моделирования структура поверхности может оказывать влияние как на скорость (температурный интервал) формирования контакта между острием зонда и образцом, так и структуру острия непосредственно около контактной области, а также в области перехода формы острия от цилиндра к конусу (граница между данными областями в моделируемой системе представляла собой ОЦК структуру).

Для типа поверхности «волна» при моделировании происходило разрушение переходной области и формирование за счет этих атомов как ГЦК структуры, так и ГПУ структуры в центральной части конусообразного острия зонда. При этом для более развитого рельефа поверхности (тип «зерно») полное разрушение переходной ОЦК области не происходило, но при этом нами также фиксировались зоны формирования ГПУ структур, в т. ч. за счет атомов ГЦК структуры в центральной части конусообразного острия зонда. Установленные в процессе моделирования количественные характеристики, описывающие динамику изменения структурного состава острия, должны учитываться при определении энергетических характеристик туннельного контакта зонд – образец (например, плотность состояний в энергетическом спектре образца).

Заключение. Исходя из вышеизложенного, можно с уверенностью утверждать, что результаты моделирования процесса взаимодействия зонда СТМ с поверхностью образца будут способствовать получению точной измерительной информации о геометрических параметрах поверхности образца и электрических характеристиках наноструктур на поверхности образца и острия, что находит важное практическое применение при изучении, например, фрактальных структур, обладающих принципиально новыми физико-химическими свойствами [9].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 17-53-04010, № 18-38-00571) и БРФИ (проект № X17PM-032).

Литература

1. Соколов, Д. Н. Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца со сложным рельефом / Д. Н. Соколов [и др.] // Седьмая междунар. конф. «Кристаллофизика и деформация. повед. перспективных материалов», Москва, 2–5 октября 2017 г. : тез. докл. – М. : НИТУ «МИСиС», 2017. – С. 191.
2. Bendavid, A. Morphology and optical properties of gold thin film prepared by filtered arc deposition / A. Bendavid, P. J. Martin, L. Wiczorek // Thin Solid Films. – 1999. – V. 354. – P. 169–175.
3. Чайка, А. Н. Использование монокристаллического вольфрама для создания высокоразрешающих зондов СТМ с контролируемой структурой / А.Н. Чайка [и др.] // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 3–10.
4. Gupta, R. P. Lattice relaxation at a metal surface / R. P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23, I. 12. – P. 6265–6270.
5. Wilson, N. T. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N. T. Wilson, R. L. Johnson // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – I. 10. – P. 2913–2922.
6. Metropolis, N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, E. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21, I. 16. – P. 1087–1092.
7. Соколов, Д. Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д. Н. Соколов [и др.] // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78–80.
8. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18, I. 1. – P. 015012-1-015012-7.
9. Зыков, Т. Ю. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т. Ю. Зыков [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2009, Вып. 1. – С. 34–41.

О ПЕРСПЕКТИВАХ ТЕХНОЛОГИИ «ВЫРАЩИВАНИЯ» СТРУКТУР С ЗАДАННОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ, ВКЛЮЧАЯ ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А. С. Антонов¹, Д. В. Иванов¹, Н. Ю. Сдобняков¹, Д. Н. Соколов¹, А. А. Хорт²

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

На примере исследования морфологии рельефа пленок меди на поверхности слюды с помощью сканирующего туннельного микроскопа показана возможность создания технологии «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности (с характерными особенностями нанорельефа поверхности пленки – с заданным диапазоном относительных и абсолютных высотных параметров), включая фрактальные свойства.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, нанорельеф, фрактальная размерность, пленки меди.

Введение. Интерес к исследованию поверхности металлических пленок, включая пленки с фрактальной структурой поверхности или профиля, обусловлен их широким применением в ряде направлений нанотехнологии. К настоящему времени уже очевидно, что существует зависимость между структурой и морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что позволяет развивать технологии получения пленок с заранее заданными свойствами [1]. В наших предыдущих работах [2–4] исследовались пленки золота, серебра и меди на поверхности слюды. С использованием двух альтернативных методов: сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) – были установлены значения фрактальной размерности профиля и поверхности для образцов «золото на слюде» и «серебро на слюде». Однако для пленок меди на поверхности слюды были лишь обнаружены отдельные фрактальные образования с фрактальными размерностями для профиля – $D_L = 1,81 \pm 0,09$ и для поверхности – $D_f = 2,15 \pm 0,05$ соответственно. При этом в [4] исследование всей поверхности образца показало, что графики зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа мономеров от размера кластера для профиля и поверхности образца не являются достаточно линейными для признания поверхности фрактальной. На том этапе мы объясняли этот факт тем, что при напылении пленки меди на слюду способность к самоорганизации посредством механизма коалесценции для меди выражена более слабо, чем для золота и серебра, что и проявляется при исследовании поверхности на больших масштабах. В этой связи актуальной

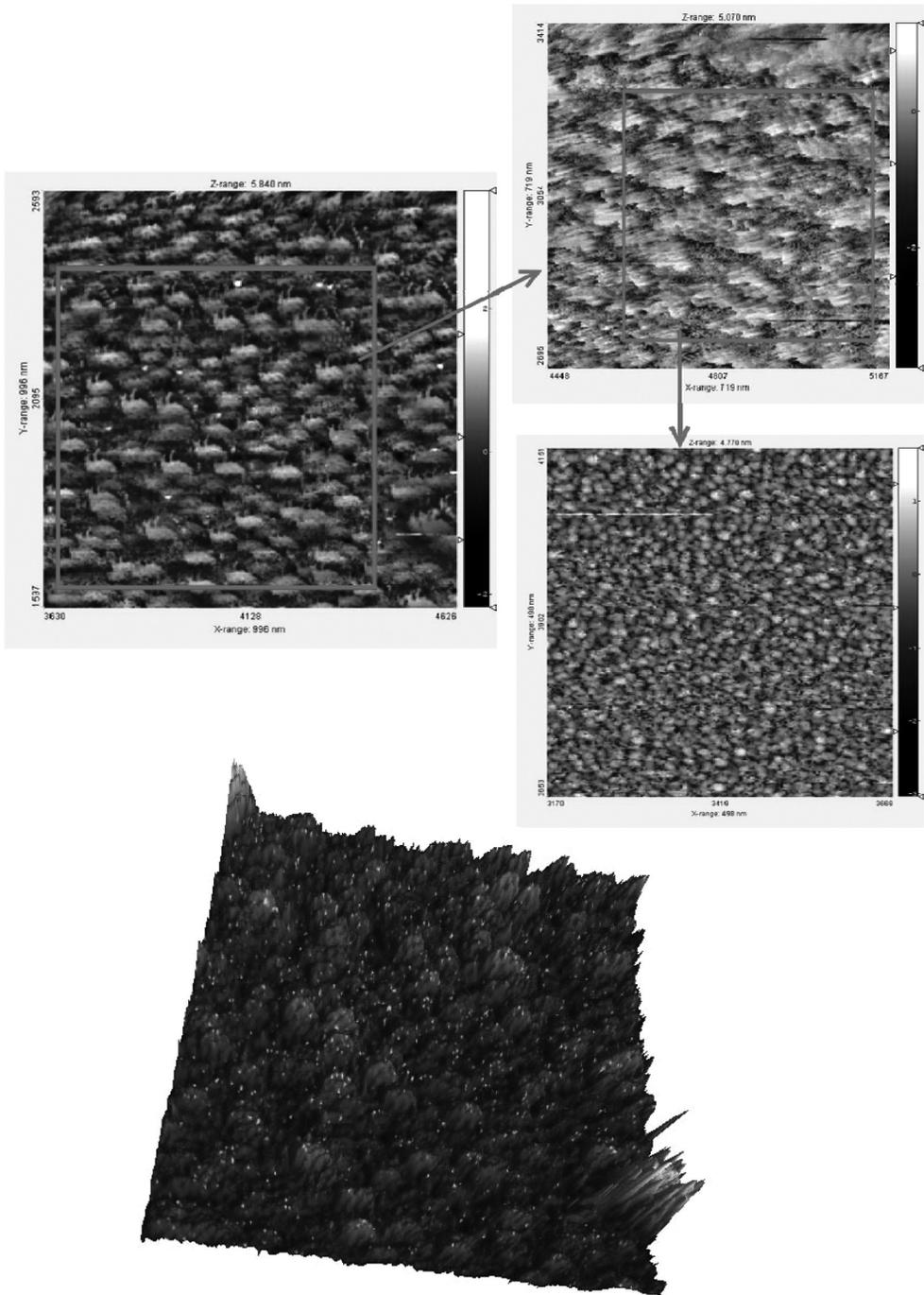


Рис. 1. Изображение поверхности в разных масштабах (верхний рисунок) и 3D-изображение нанопокрyтия (нижний рисунок, размер области сканирования $996 \times 996 \text{ нм}^2$) пленки меди на слюде, полученное с помощью туннельного микроскопа

задачей является выяснение условий для «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности (определение относительных и абсолютных высотных параметров) и определение фрактальных свойств таких поверхностей. Для наноразмерных пленок меди на поверхности слюды нами проведено исследование с целью выявления характерных отличительных особенностей нанорельефа, в т. ч. обнаружение фрактальных кластеров на поверхности пленки.

Методика эксперимента и результаты. В нашей работе исследования проводились на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G». На рис. 1 представлен результат сканирования в режиме постоянной высоты поверхности пленки меди в различных масштабах и 3D-изображение нанопокртия.

Анализируя 3D-изображение пленки меди, можно увидеть крупные агломераты, равномерно распределенные по поверхности. Очевидно, что именно такие агломераты могут быть центрами зарождения фрактальных структур [5]. Для оценки напыления нами были построены высотные профили поверхности (рис. 2). Приведены высотные профили вдоль главной (черная линия) и побочной (красная линия) диагоналей, а также высотные профили, проведенные перпендикулярно к краям рисунка через его центр (черная кривая – вертикаль, красная кривая – горизонталь). Видно, что разница высот между подобными скоплениями изменяется в пределах 1,0–1,5 нм. Для оценки поверхности нами построена гистограмма появления пиков, из которой следует, что наибольшая часть пиков приходится на $-0,8 \div +0,8$ нм (заметим, что диапазон наиболее часто встречающихся высот в целом соответствует по ширине значению, фиксируемому нами для пленок золота и серебра [2–4]). Можно сделать вывод о том, что в целом поверхность достаточно однородна – тип «плато» (рис. 3) с отдельными зернами, представленными агломератами меди, сформированными в процессе конденсации атомов меди и последующей коалесценции.

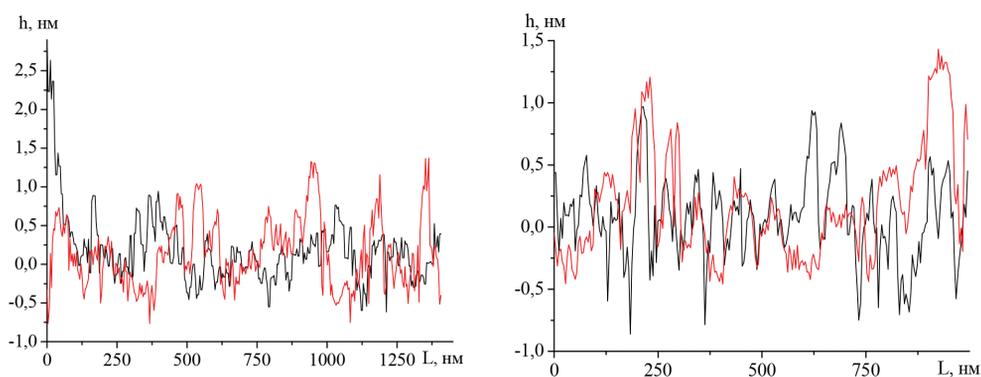


Рис. 2. Профили поверхности пленки меди на слюде по направлению диагоналей (а) и перпендикуляров, проведенных через центр изображения (б)

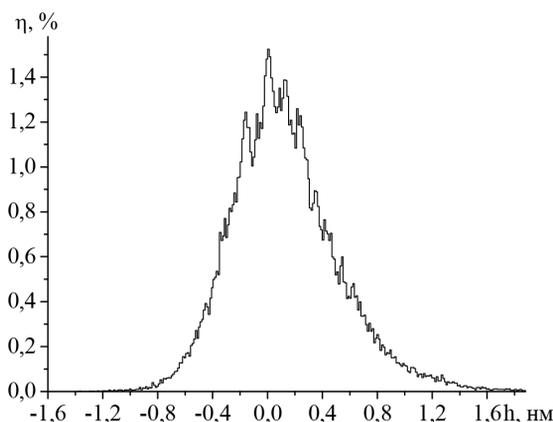


Рис. 3. Гистограмма появления пиков на поверхности пленки меди на слюде

Проанализировав шероховатость поверхности с использованием программного продукта *Scanning Probe Image Processor* [6], мы пришли к выводу, что центр области сканирования имеет ярко выраженный пик, что может говорить о локации оседающих частиц с пучка при напылении в этом месте (данный результат воспроизводим). Кроме того, нами были рассчитаны морфологические характеристики поверхности образца, а именно высотные параметры: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины $S_a = 0,318$ нм, среднеквадратичное отклонение $S_q = 0,439$ нм, сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины $S_{10z} = 5$ нм, поскольку именно они в большей степени имеют значение для изучения фрактальных свойств профиля и поверхности.

Для характеристики основного свойства фрактальных кластерных агрегатов – самоподобия их внутренней структуры вводят в рассмотрение кластерную размерность D_c , определяемую из соотношения

$$N = (d/a)^{D_c}, \quad (1)$$

где N – число частиц в кластере (число мономеров), d – линейный размер, т. е. диаметр кластера (агрегата), a – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера). Формула (1) отвечает частному случаю формулы [7]

$$N = \rho^*(d/a)^{D_c}, \quad (2)$$

определяющей кластерную размерность D_c . Здесь ρ^* – безразмерный параметр, играющий роль приведенной плотности [8]. С использованием программного продукта *Scanning Probe Image Processor* [6] определено среднее значение фрактальной размерности для пленки меди на поверхности слюды $\bar{D}_{\bar{n}} = 2,54$ и построена диаграмма углового распределения фрактальной размерности, полученная на основе анализа амплитудного спектра Фурье (рис. 4).

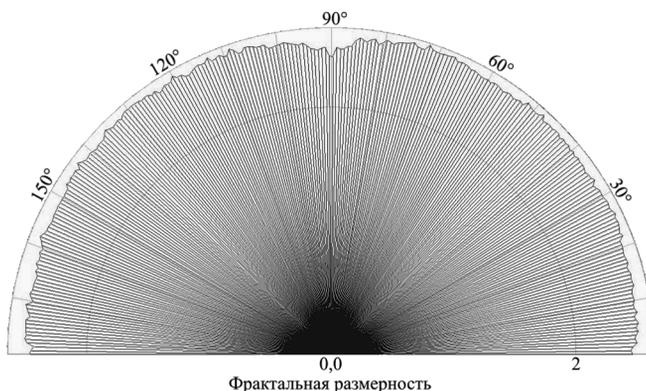


Рис. 4. Угловое распределение фрактальной размерности

Заключение. В данной работе представлено описание возможности для «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности (с predetermined границами изменения относительных и абсолютных высотных параметров) и определенными фрактальными характеристиками поверхности. В дальнейшем необходимо более подробно изучить факторы, влияющие на формирование фрактальных структур в пленках меди на больших масштабах, с целью уточнения данных работы [4] и выявления специфических закономерностей, описывающих фрактальные свойства пленок меди и отдельных агломератов на ее поверхности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 17-53-04010, № 18-38-00571) и БРФФИ (проект № X17PM-032).

Литература

1. Серов, И. Н. Применение метода магнетронного распыления для получения структурированных тонких пленок / И. Н. Серов [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2003. – Т. 67. – № 4. – С. 575–578.
2. Зыков, Т. Ю. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т. Ю. Зыков, Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, А. С. Антонов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 309–313.
3. Антонов, А. С. Комплексное исследование морфологии рельефа и электрических характеристик пленок золота и серебра методом сканирующей туннельной микроскопии / А. С. Антонов [и др.] // Мониторинг. Наука и технологии. – 2016. – № 3 (28). – С. 50–54.
4. Антонов, А. С. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А. С. Антонов [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473–486.
5. Самсонов, В. М. О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров на твердой поверхности / В. М. Самсонов, Ю. В. Кузнецова, Е. В. Дьякова // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 2. – С. 71–77.
6. Introduction Scanning Probe Image Processor [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.url: http://www.imagemet.com/WebHelp6/Default.htm](http://www.imagemet.com/WebHelp6/Default.htm). – Дата доступа: 15.11.2017.
7. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
8. Ролдугин, В. И. Фрактальные структуры дисперсных систем / В. И. Ролдугин // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 931–959.

**ФОТОАССИСТИРОВАННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ
ЭЛЕКТРОСИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КЕЛЬВИНА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

А. Н. Лаппо¹, А. Е. Почтенный¹, И. П. Ильюшонок²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

Были исследованы методом фотоассистированной сканирующей электросиловой микроскопии Кельвина тонкие пленки диметилдиимида перилентетракарбонной кислоты и фталоцианина меди. Данный метод может быть использован для определения типа проводимости органических полупроводников. Согласно разработанному методу было установлено, что фталоцианин меди является полупроводником p-типа, а производная перилена имеет n-тип проводимости.

Ключевые слова: фотоассистированная сканирующая зондовая электросиловая микроскопия Кельвина, органические полупроводники, фталоцианин меди, диметилдиимид перилентетракарбонной кислоты.

Введение. В настоящее время для органической электроники перспективны пленочные структуры на основе органических полупроводников, в частности, производных фталоцианинов и производных диметилдиимида перилентетракарбонной кислоты (PTCDI). На их основе разрабатываются солнечные батареи, светоизлучающие диоды, химические сенсоры, полевые транзисторы и диоды Шоттки [1–6].

Метод Кельвина в электросиловой микроскопии (ЭСМ) используется для измерения контактной разности потенциалов между зондом и образцом. Целью данной работы является разработка метода фотоассистированной ЭСМ Кельвина. В сканирующем электросиловом микроскопе исследуемый образец и зазор между кончиком проводящего зонда и поверхностью образца освещаются внешним оптическим излучением. Кроме того, в работе применяется созданный метод для определения знака заряда основных носителей в исследуемых органических полупроводниках и гетероструктурах на их основе.

Результаты и обсуждение. Пленки PTCDI и фталоцианина меди (CuPc) были получены в вакуумной камере универсального вакуумного поста ВУП-5 термическим распылением в вакууме 10^{-2} Па порошкообразной мишени с последующим осаждением продуктов распыления на подложки из стекла с предварительно нанесенным слоем окисла индия и олова (ITO). Тонкопленочные структуры (гетероструктуры) были получены последовательным нанесением слоев органических компонентов на подложку из стекла с ITO. Были изготовлены

однокомпонентные пленки на проводящем покрытии ИТО и гетероструктуры с чередованием двух органических слоев – ИТО/CuPc/PTCDI и ИТО/PTCDI/CuPc.

Исследования поверхности образцов проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver *PRO* (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) с использованием зонда, имеющего проводящее покрытие. Метод исследования основывался на двух-проходной методике [3, 4]. Для этого определялся рельеф поверхности образца с использованием прерывисто-контактного метода атомно-силовой микроскопии. Затем зондовый датчик отводился от поверхности на одинаковое в каждой точке расстояние, исключая влияние сил межатомного взаимодействия, между зондом и образцом подавалось напряжение смещения и из-

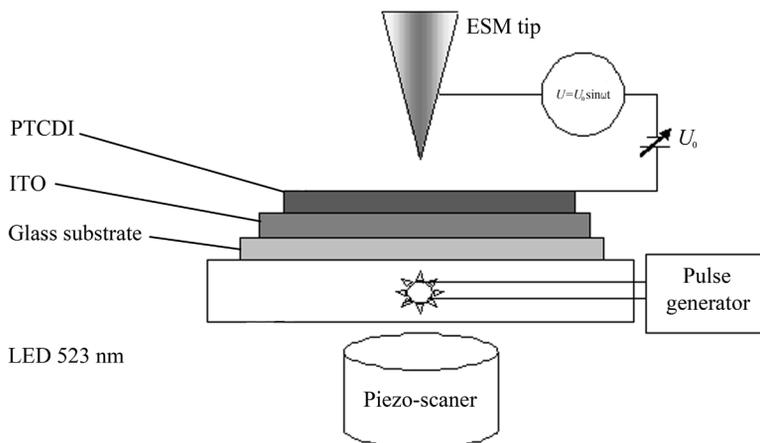


Рис. 1. Схема метода фотоассистированной сканирующей электросиловой микроскопии Кельвина

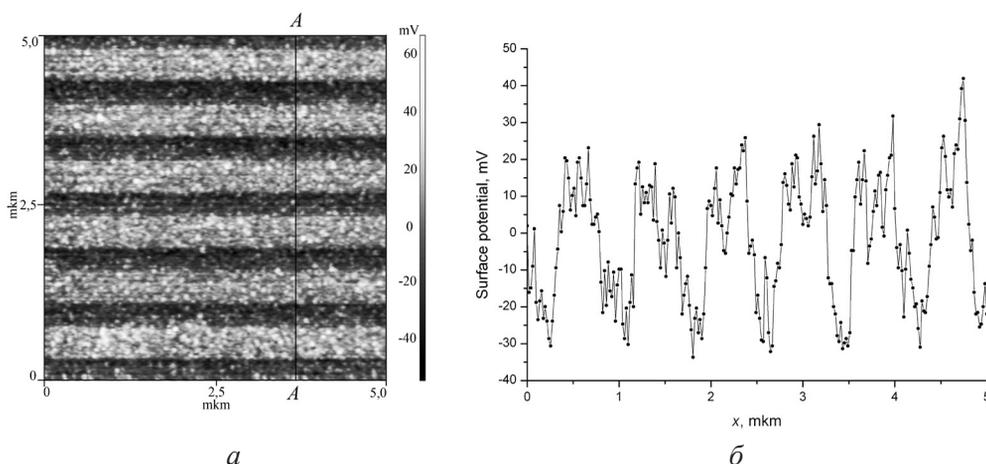


Рис. 2. Изображение освещенной поверхности пленки PTCDI светодиодом с длиной волны излучения 523 нм (а) и профиль поверхностного потенциала (б)

мерялось распределение поверхностного потенциала по поверхности образца. Метод Кельвина был дополнен системой освещения образца полупроводниковым диодом с длиной волны 523 нм, подключенным к импульсному генератору, для измерения распределения поверхностного потенциала в условиях фотовозбуждения (рис. 1).

Ранее установлено, что CuPc имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 690 нм, а PTCDI имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 500 нм [6].

Рис. 2 показывает, что освещение поверхности пленки PTCDI светодиодом с длиной волны излучения 523 нм приводит к увеличению поверхностного потенциала пленки, т. е. к увеличению работы выхода материала этой пленки. Такое поведение эквивалентно уменьшению энергии Ферми в равновесном случае и свидетельствует о том, что основными носителями заряда в пленке PTCDI являются электроны. Освещение пленки светодиодом с длиной волны излучения 618 нм не изменяет поверхностный потенциал пленки PTCDI.

На рис. 3 изображены профили поверхностного потенциала гетероструктур ITO / CuPc / PTCDI и ITO / PTCDI / CuPc в условиях фотовозбуждения при освещении полупроводниковым диодом. Установлено, что фотовозбуждение на длине волны 523 нм приводит к образованию выступов на изображении

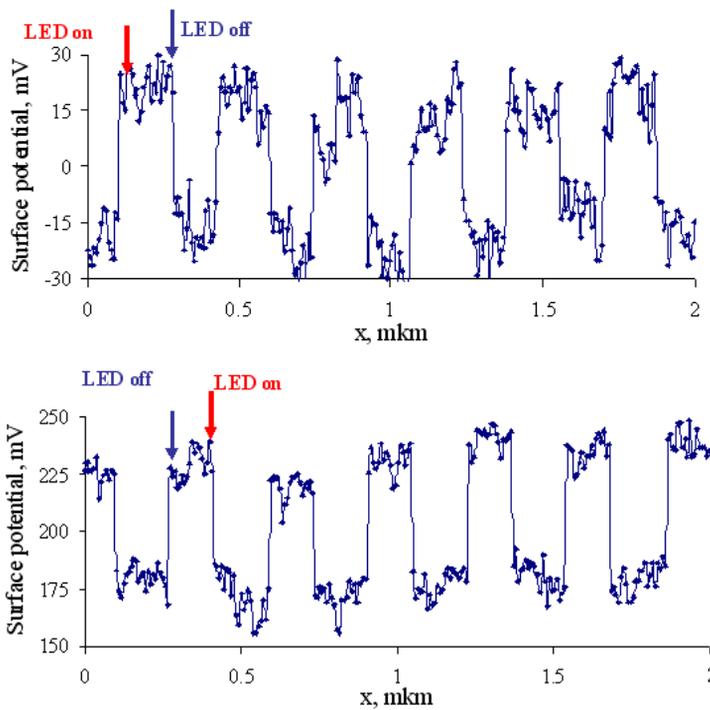


Рис. 3. Профили поверхностного потенциала гетероструктур ITO / CuPc / PTCDI и ITO / PTCDI / CuPc в условиях фотовозбуждения при освещении полупроводниковым диодом

распределения поверхностного потенциала при включении/выключении источника освещения. При исследовании гетероструктуры ИТО / CuPc / PTCDI установлено, что включение полупроводникового диода приводит к увеличению поверхностного потенциала на величину приблизительно 40 мВ. Включение фотовозбуждения на длине волны 523 нм для гетероструктуры ИТО / PTCDI / CuPc вызывает уменьшение поверхностного потенциала на величину приблизительно 50 мВ.

При освещении гетероструктуры ИТО / PTCDI / CuPc поглощенные фотоны генерируют неравновесные электрон-дырочные пары. *p*-Область (CuPc) заполняется неосновными носителями, генерируемыми в *n*-области (слой PTCDI). В результате *n*-слой приобретает дополнительный отрицательный заряд, а *p*-слой – положительный. Снижается первоначальная контактная разность потенциалов между *p*- и *n*-слоями, и в условиях прикладываемого напряжения смещения поверхностный потенциал увеличивается. При той же полярности внешнего постоянного напряжения на поверхности CuPc потенциал уменьшается.

Следовательно, метод Кельвина по изменению поверхностного потенциала при освещении позволяет определить взаимное расположение проводящих слоев в гетероструктуре.

Закключение. Методом фотоассистированной ЭСМ Кельвина при использовании внешнего излучения полупроводникового диода длиной волны 523 нм для пленочных структур на основе одного или двух слоев органических полупроводников установлено, что изменение поверхностного потенциала при освещении зависит от знака носителей заряда в исследуемых материалах. Показано, что основными носителями заряда в пленках фталоцианина меди являются дырки, а в пленках *N,N*-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты – электроны.

Таким образом, метод фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина может использоваться для определения знака заряда основных носителей в органических полупроводниках.

Литература

1. Shaw, J. M. Organic electronics: Introduction / J. M. Shaw, P. F. Seidler // IBM J. Res. & Dev. – 2001. – Vol. 45, № 1. – P. 3–9.
2. Pandey, A. K. Pentacene perylene co-deposited solar cells / A. K. Pandey, K. N. N. Unni, J.-M. Nunzi // Thin Solid Films. – 2006. – 511–512. – P. 529–532.
3. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород, 2004. – 114 с.
4. Nonnenmacher, M. Kelvin probe force microscopy / M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wikramasinghe // Appl. Phys. Lett. – 1991. – 58 (25). – P. 2921–2923.
5. Simons, J. G. Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells / J. G. Simons, J.-J. Andre // J. Appl. Phys. – 1963. – 34. – С. 2581.
6. Почтенный, А. Е. Исследование пленок диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты методами циклической термодесорбции и сканирующей зондовой микроскопии / А. Е. Почтенный, А. Н. Лаппо, И. П. Ильюшонок // Физика твердого тела. – 2018. – Том 60, вып. 2. – С. 255–261.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЩЕЙ ГРАНИЦЫ ЗОЛОТА И ГРАФИТА НА АДсорбЦИЮ ВОДОРОДА

Н. В. Дохликова, Н. Н. Колченко, М. В. Гришин, А. К. Гатин,
С. Ю. Сарвадий, Б. Р. Шуб

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

С помощью квантово-химического моделирования в рамках теории DFT показано, что плотность электронных состояний суперкластера $Au_{13}C_{138}$ вблизи уровня Ферми наиболее заметно снижается при адсорбции водорода на общей границе золота и углерода, что соответствует данным эксперимента.

Ключевые слова: наночастицы, адсорбция, общая граница, золото, графит, моделирование.

Введение. Многие используемые в настоящее время катализаторы включают в свой состав наноструктурированные компоненты. В частности, золотые наночастицы применяются для низкотемпературного окисления CO [1], в каталитических реакциях гидрирования веществ, содержащих ненасыщенные C–C-связи [2], в реакциях гидрирования с переносом водорода таких, как восстановление карбонильных соединений [3]. В этих процессах важную роль играют диссоциативная адсорбция молекулярного водорода, а также адсорбция и десорбция атомарного водорода. Согласно результатам работ [4, 5], центрами адсорбции и диссоциации молекулярного водорода могут быть низкокоординированные атомы золота и/или дефекты, такие как вакансии и примесные атомы. Однако в работе [6] для нанесенных на рутил TiO_2 наночастиц золота показано, что более вероятным местом адсорбции водорода является общая граница золота и графита. В наших работах [7, 8] мы также наблюдали диссоциативную адсорбцию водорода на золотых наночастицах, нанесенных на графит методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ-СТС).

Несмотря на многолетнее исследование нанокаталитических систем, в т. ч. на основе золотых наночастиц, до сих пор механизмы элементарных актов даже модельных реакций остаются невыясненными, поскольку большинство методов, используемых для исследования физико-химических, в т. ч. каталитических свойств наночастиц дают информацию, усредненную по большому ансамблю наночастиц, находящихся в различных состояниях. В данной работе для исследования наносистем используется методика квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности и сопоставление полученных результатов численного эксперимента с натурным экспериментом, проведенным с помощью методов сканирующей туннельной микроскопии

и спектроскопии, пространственное разрешение которых позволяет исследовать воздействие на наночастицы даже единичных молекул. Также ранее [9, 10] нами было установлено, что адсорбция водорода приводит к заметному изменению локального электронного строения золотых наночастиц. Именно этот эффект позволил в настоящей работе наблюдать эволюцию распределения на поверхности кластеров золота адсорбированных атомов водорода.

Результаты и обсуждение. В данной работе проводилось моделирование в рамках теории функционала электронной плотности взаимодействия атомарного водорода с системой, представляющей нанесенную на край графенового листа наночастицу золота. Целью расчетов было сравнение энергии связи адсорбирующегося атома в различных позициях и определение соответствующих изменений локальной плотности состояний системы, формирующих топографические и спектроскопические особенности СТМ–СТС-измерений.

Атомная и электронная структура исследуемых систем рассчитывалась с помощью квантово-химических программных пакетов OpenMX 3.7 и QuantumEspresso-5.4.2. В первом пакете для атома золота были учтены 17 валентных электронов, для углерода – 4. Базис задавался набором численных атомноцентрированных функций – примитивов, который примерно соответствовал двойному набору слэтеровских орбиталей. Во втором пакете использовался плосковолновой базис. В расчетах в обоих пакетах применялось обобщенное градиентное приближение и функционал PBE. Модель оборванной границы графена представляла собой кластер углерода, содержащий 138 атомов. На нижнем слое находилось 90 атомов углерода, на верхнем – 48. Межатомные расстояния и атомная структура в целом соответствовали параметрам для объемного высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В ходе проводимых расчетов положения атомов углерода были фиксированы. В качестве модели наночастицы золота был взят икосаэдрический изомер 13-атомного кластера золота, атомная структура которого при взаимодействии с кластером углерода существенно изменилась. В отличие от исходного 13-атомного икосаэдра поверхность кластера стала обладать неоднородностью, в которой можно выделить две условные области: общая граница золота и углерода, другими словами, граница с оборванным краем кластера углерода, имитирующего подложку, и вершина, область, не граничащая с подложкой. Полученная атомная структура кластера золота в системе, моделирующей наночастицу на краю террасы графита, скорее всего, не соответствует глобальному минимуму поверхности потенциальной энергии системы, но задача глобальной оптимизации в настоящей работе не ставилась. В дальнейшем, при расчетах взаимодействия с атомами водорода, атомная структура полученной системы золото–углерод была фиксирована, кроме нескольких случаев, отмеченных символом «*» в таблице. В данном случае такое упрощение оправдано тем, что релаксация атомной структуры графеновой чешуйки (деформация краев) не меняет качественно образом энергию адсорбции атома водорода и локальные плотности состояний в окрестности кластера золота [10].

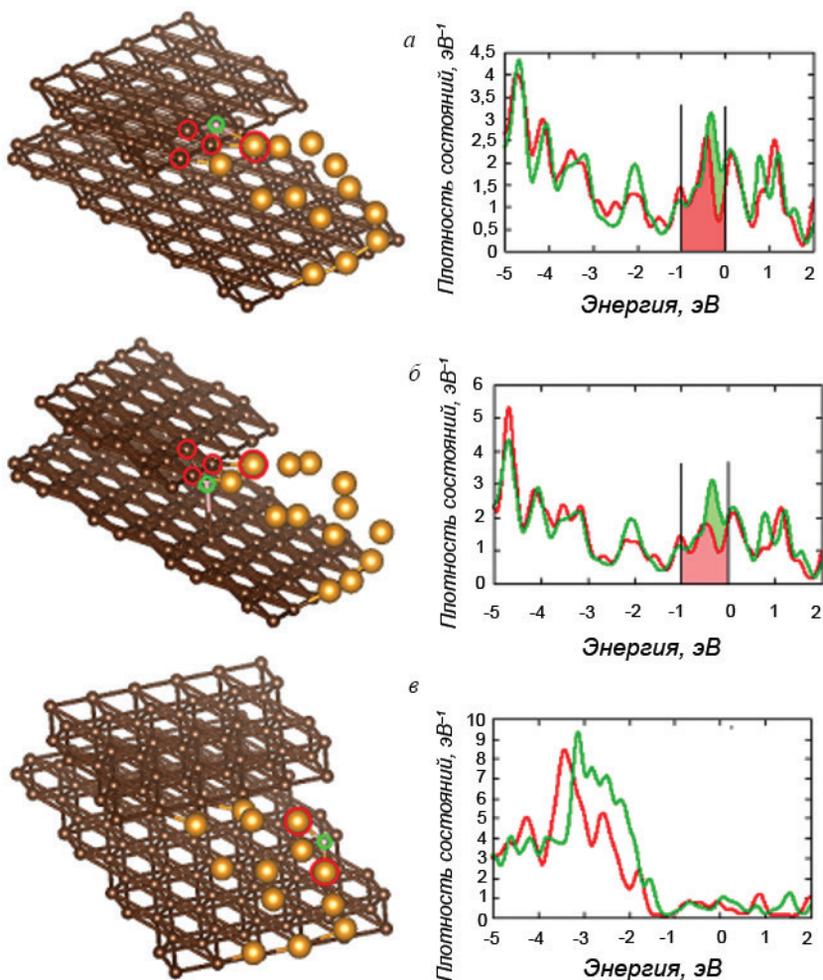
**Энергия и длина связи атома водорода с наносистемой Au₁₃C₁₃₈
в различных положениях относительно интерфейса**

		Энергия связи, eV	Длина связи, Å	Угол связи, °
Атом водорода на вершине кластера золота		-3,09	1,57	
		-2,90	1,58	
		-3,19	1,74	
Атом водорода на интерфейсе золото-углерод	Над графеном	-2,59	1,16	90
	Под графеном	-3,33	1,12	101
		-3,76*	1,11	108
		-3,82*	1,10	109
2 атома водорода на интерфейсе золото-углерод	Над графеном	-3,56	1,16; 1,12	90; 133
	Под графеном	-3,93	1,12; 1,12	90; 133
Атом водорода на границе графена		-4,54	1,12	133
Атом водорода на плоскости графена		-1,49	1,20	90

В первой строке табл. представлены три произвольных случая адсорбции атома водорода на вершине кластера золота, связанного с кластером углерода. Определить оптимизированное положение атома водорода над поверхностью кластера именно как «bridge» или «hollow» нельзя, скорее можно говорить о суперпозиции этих положений. Длины связи обозначают расстояние до ближайшего атома золота. Стоит обратить внимание на отсутствие прямой корреляции между энергией и длиной связи.

Во второй строке представлены случаи адсорбции атома водорода на обшей границе золото-углерод. Случай адсорбции атома *H* над графеном проиллюстрирован на рис., *a*. Случай адсорбции под графеном проиллюстрирован на рис., *б*. Для второго случая проведено исследование зависимости энергии связи Au–H от положения ближайших к месту адсорбции атомов золота. Это позволило выявить степень их влияния на установившуюся величину энергии связи, т. е. определить, насколько сильно изменится величина энергии связи при различных условиях оптимизации указанной наносистемы. Рассмотрены три возможных варианта. Первый – все атомы золота фиксированы (E_1), второй – два ближайших атома золота не фиксированы (E_2), третий – все 13 атомов золота не фиксированы (E_3). Как можно заключить из рассчитанных величин энергии связи, наибольшее значение играют именно ближайшие атомы золота, поскольку разность значений энергии связи $Au-H-E_2 - E_1 = 0.43$ эВ, что больше, чем разность значений энергии связи $Au-H-E_3 - E_2 = 0.06$ эВ. Таким образом, можно определить взаимодействие водорода с кластером золота как локальное, поскольку возмущение атомной и электронной структуры происходит на ближайших к водороду атомах.

В третьей строке табл. представлены два случая адсорбции двух атомов водорода на интерфейсе золото–углерод на соседних атомах, над графеном и под графеном, что позволяет оценить взаимное влияние хемосорбированных атомов H друг на друга и энергию их связи с кластером Au₁₃C₁₃₈. Длины и углы связи даны для каждого из двух атомов водорода.



Спроектированная плотность электронных состояний для различных активных центров в системе золотая наночастица–ВОПГ

В четвертой строке представлен случай взаимодействия атома водорода с границей графена без кластера золота. В пятой строке представлен случай взаимодействия атома водорода с плоскостью графена без кластера золота. Очевидно, что столь сильные различия в значениях энергии связи в двух последних случаях обусловлены особенностями электронного и атомного строения графеновой чешуйки.

Как следует из табл., наибольшее значение энергии связи между атомом водорода и кластерами соответствует области интерфейса золото–ВОПГ. Заметим, что хотя рассчитанные абсолютные значения энергии связи водорода, по видимому, заметно превышают реальные (по крайней мере, вследствие того, что мы не проводили коррекции, связанной с систематической ошибкой расчетов), видно, что различие в энергии адсорбции на интерфейсе и на кластере

невелико, т. е. вероятности актов миграции адатомов по поверхности золотого кластера слабо зависят от направления. Миграция адатомов водорода связана с переходами через значительный активационный барьер, что подтверждается и экспериментально установленным ранее [7] фактом прочной связи атомарного водорода с золотыми наночастицами на графите, и большим временем (порядка суток) установления необходимого для СТМ–СТС-измерений стабильного состояния системы.

Рис. иллюстрирует обусловленное адсорбцией водорода характерное изменение (в данном случае – уменьшение) локальной плотности состояний вблизи уровня Ферми в окрестности адатома. Показаны суммы плотностей состояний, спроектированных на атомы, помеченные красными кругами, в системах $\text{Au}_{13}\text{C}_{138}$ с адсорбированным атомом водорода (красная кривая на графиках) и без него (зеленая кривая) для различных положений адсорбата. Суммирование по набору проекторов имитирует типичную для исследований методами СТМ–СТС металлических кластеров ситуацию (кривизна зонда \ll кривизны объекта), когда туннельный ток формируется несколькими атомами кластера, в данном случае матричные элементы волновой функции зонда и атомов кластера для простоты предполагаются одинаковыми. Атом водорода расположен: *a* – над интерфейсом золото–графит, *b* – под интерфейсом золото–графит, *v* – на золотом кластере. Как видно, наибольшее изменение плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми претерпевает в первых двух случаях, которым соответствуют и максимальные значения энергии адсорбции атома водорода.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов качественно соответствуют результатам эксперимента, демонстрирующего преимущественную адсорбцию водорода на периферии золотых наночастиц при малых экспозициях образца в водороде и выводам работ [7, 8], в которых показано, что адсорбция водорода на наночастицах золота приводит к уменьшению локальной проводимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема V.45.27, 0082-2014-0013, № АААА-А17-117070420012-7) и грантов РФФИ (№№ 16-03-00046, 17-03-00275, 18-03-00060, 18-33-00020).

Литература

1. Haruta, M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide / M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima // J. Catal. – 1989. – V. 115. – P. 301.
2. Hashmi, A. S. K. Gold catalysis / A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings // Angew. Chem., Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 7896.
3. Ikariya, T. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones with bifunctional transition metal-based molecular catalysts / T. Ikariya, A. Blacker // J. Acc. Chem. Res. – 2007. – V. 40. – P. 1300.
4. Barton, D. G. Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles / D. G. Barton, S. G. Podkolzin // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 2262.

5. Shimizu, K. Chemoselective hydrogenation of nitroaromatics by supported gold catalysts: mechanistic reasons of size and support-dependent activity and selectivity / K. Shimizu, Y. Miyamoto, T. Kawasaki, T. Tanji, Y. Tai, A. Satsuma // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 17803.
6. Fujitani, T. Hydrogen dissociation by gold clusters / T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48. – P. 9515.
7. Гатин, А. К. Адсорбционные свойства наночастиц / А. К. Гатин [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 1–2. – С. 39.
8. Гришин, М. В. Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота / М. В. Гришин [и др.] // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 539.
9. Дохликова, Н. В. Делокализация электронов в гетерогенных системах Au/nHm / Н. В. Дохликова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – № 1–2. – С. 17.
10. Дохликова, Н. В. Влияние подложки на адсорбцию водорода на золотом кластере / Н. В. Дохликова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – № 11–12. – С. 54.

УДК 53.086

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРЕМНИЕВЫМ ЗОНДОМ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

**М. А. Бондаренко¹, С. А. Билоконь¹, Ю. Ю. Бондаренко¹,
В. С. Антонюк², В. А. Андриенко¹**

¹Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

²Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского, Киев, Украина

Показана возможность определения микротвердости диэлектрических поверхностей и покрытий на них с применением метода атомно-силовой микроскопии. Проведены исследования микротвердости поверхностей диэлектрических материалов кремниевым зондом атомно-силового микроскопа, модифицированным ультратонким (менее 10 нм) углеродным покрытием в одном цикле измерения. Установлены значения микротвердости поверхности кремния, пьезоэлектрической керамики ЦТС-19 и оптического стекла К8, измеренные предлагаемым методом, которые, соответственно, составляют 11,62 ГПа, 7,09 ГПа, 4,77 ГПа, что хорошо коррелирует со значениями, полученными методом микроиндентирования на приборе DuraScan-10/20 (соответственно 12,11; 8,1; 4,56 ГПа).

Ключевые слова: кремниевый зонд, атомно-силовая микроскопия, микротвердость.

Введение. Наноиндентирование – относительно новая отрасль науки, позволяющая изучать механические характеристики различных твердых материалов, в т. ч. диэлектрических. Современная наука и техника стремятся к уменьшению компонентов и систем вплоть до нанометрических размеров, поэтому данное направление исследования механических поверхностных свойств материалов набирает все большую популярность [1].

В качестве мерительного инструмента для наноиндентирования твердых поверхностей широкое применение находит алмазный индентор Берковича, применение которого позволяет не только наносить отпечатки, но и получать их трехмерное изображение с высоким пространственным разрешением [2]. Подтверждением тому есть абсолютное мировое лидерство нанотвердомеров марки Triboindenter (Hysitron, США) в которых нашел применение именно такой индентор. Однако, в последние годы разрабатывается большое количество методик исследования механических характеристик методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Целесообразность применения метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования микротвердости диэлектрических поверхностей заключается в аналогичности принципа работы нанотвердомера и атомно-силового микроскопа, что позволяет объединить их в одном комплексе и тем самым значительно расширить возможности зондовых методов и сделать их одними из наиболее востребованных методов метрологического исследования в нанотехнологиях.

Однако основная проблема активного применения данного подхода для исследования механических характеристик диэлектрических материалов заключается в необходимости правильного выбора зонда для АСМ. Обычно для сканирования образца используют кремниевый зонд, а для наноиндентирования – алмазный. Для сканирования и индентирования в одном цикле не подходит ни один из них, поскольку кремниевый зонд слишком хрупкий для проведения наноиндентирования, а применение алмазного зонда для сканирования диэлектрических материалов не рационально в связи с его дороговизной и высокой твердостью, что приводит к разрушению мягких образцов и в итоге к искажению результатов сканирования.

При этом применение алмазного индентора Берковича, позволяющего сканировать как поверхность образца, так и проводить его наноиндентирование в комплексном исследовании микрогеометрии и микротвердости поверхности материалов, невозможно из-за крайней сложности и высокой вероятности появления артефактов сканирования при исследовании микротвердости тонких поверхностных слоев материалов (до 0,2 мкм) [3].

Наиболее перспективным подходом в решении данного вопроса является модифицирование углеродным функциональным покрытием поверхностей конических кремниевых зондов для сканирования ими твердых материалов в контактном режиме. При этом эффективным методом для получения таких покрытий является метод термического испарения в вакууме [4].

Поэтому перспективным и актуальным является вопрос применения кремниевых зондов для атомно-силовой микроскопии, которые были модифицированы ультратонким (менее 10 нм) углеродным покрытием для наноиндентирования поверхностей диэлектриков в одном цикле с исследованием их микрогеометрических параметров.

Целью работы является исследование микротвердости поверхностей диэлектрических материалов кремниевым зондом атомно-силового микроскопа, модифицированным ультратонким углеродным покрытием.

Порядок проведения эксперимента. Испытания микротвердости диэлектрических поверхностей проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206 (ТДВ «Микротестмашины», Республика Беларусь). В качестве исследуемых материалов были взяты образцы, представляющие собою плоскопараллельные пластины размером $20 \times 20 \times 2$ мм из материалов, которые нашли широкое применение в изделиях современной наноэлектроники, микрооптомеханики и микрооптики, а именно: кремния Кр0, пьезоэлектрической керамики ЦТС-19 и оптического стекла К8.

Основным инструментом в проводимых исследованиях являлись кремниевые конические зонды (радиус острия зонда 8 нм) марки CSC18 («NT-MDT», Россия), модифицированные тонким углеродным покрытием.

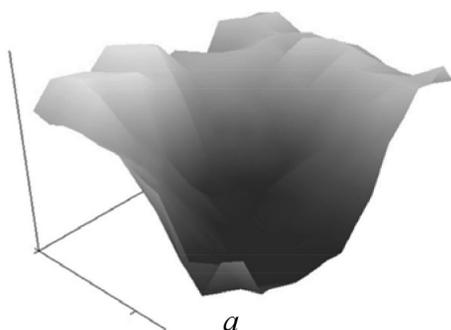
В основе модифицирования лежит процесс формирования ультратонких (толщиной до 10 нм) углеродных покрытий, полученных термическим осаждением в вакууме $(5..6) \cdot 10^{-3}$ Па по методике, описанной в [4]. Предыдущие исследования, проводимые в работе [5], показали высокую прочность, твердость и износостойкость таких покрытий.

Обсуждение результатов эксперимента. В ходе эксперимента проводили исследования микрорельефа и микротвердости диэлектрических поверхностей с применением кремниевых зондов, модифицированных тонкими углеродными покрытиями.

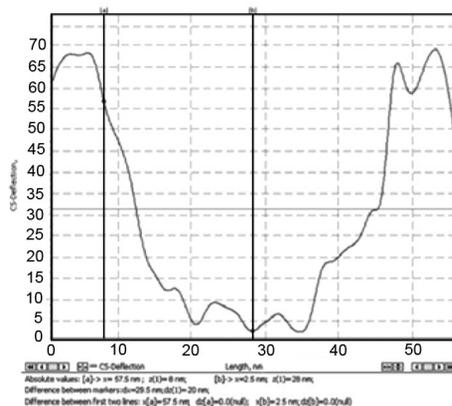
Результаты исследования микротвердости методом АСМ (на примере кремниевого образца), их анализ и сравнение с данными, полученными микроиндентированием по методу Викерса на приборе DuraScan-10/20 приведены на рис., на котором показан АСМ-снимок зоны проникновения зонда – наноиндентора на поверхности пластины из кремния (см. рис., *а*), профиль отпечатка модифицированного кремниевого зонда АСМ – наноиндентора (см. рис., *б*), отпечаток алмазной пирамидки, полученный методом микроиндентирования (см. рис., *в*), а также графики зависимости нагрузки на зонд от глубины проникновения зонда при его внедрении (1) и отводе (2) от исследуемой поверхности см. (рис., *г*).

Также были проведены исследования микротвердости поверхностей материалов с помощью микроиндентирования по методу Викерса на приборе DuraScan-10/20 в Центре коллективного пользования ООО «Мелитэк-Украина» (г. Киев). Результаты измерений микротвердости, проведенные вышеуказанными методами, представлены в табл.

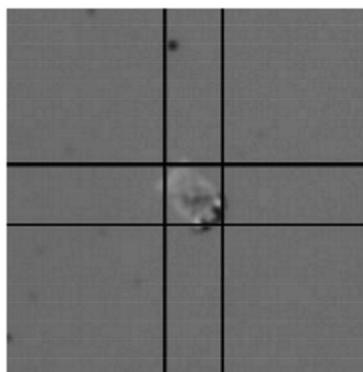
Проведя сравнение результатов измерения, можно заключить, что результаты наноиндентирования диэлектрических поверхностей кремниевыми зондами атомно-силового микроскопа, модифицированными углеродным покрытием, имеют высокую повторяемость и сходимость с аттестованным методом



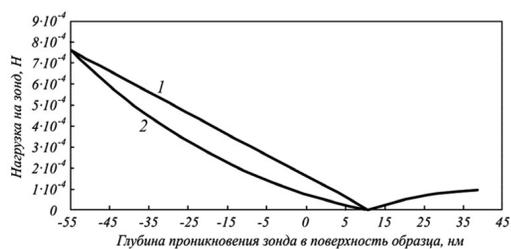
a



б



в



г

Внешний вид участка поверхности кремниевой пластины (площадка 13×13 мкм) с отпечатком наноиндентора, полученным методом АСМ (*a*), профиль отпечатка модифицированного кремниевго зонда АСМ – наноиндентора (*б*) отпечаток алмазной пирамидки, полученный методом микроиндентирования на приборе DuraScan-10/20 (*в*), графики зависимости нагрузки на зонд от глубины проникновения зонда при его внедрении (1) и отводе (2) от исследуемой поверхности (*г*)

Результаты исследований микротвердости с применением методов атомно-силовой микроскопии и микроиндентирования по Викерсу на приборе DuraScan-10/20

Исследуемые образцы	Микротвердость $H_{0.05}$, ГПа	
	Метод наноиндентирования с помощью атомно-силового микроскопа. Нагрузка $P = 7,8 \cdot 10^{-4}$ Н	Метод микроиндентирования по Викерсу с помощью микро-твердомера DuraScan-10/20. Нагрузка $P = 9,8 \cdot 10^{-4}$ Н
Кремний	11,62±1,97	12,11±1,33
Пьезоэлектрическая керамика ЦТС-19	7,09±1,01	8,1±0,65
Оптическое стекло К8	4,77±0,21	4,56±0,18

микроиндентирования по Викерсу с помощью прибора DuraScan-10/20 (максимальное расхождение результатов измерения не превышает 12,5 % для пьезоэлектрической керамики ЦТС-19, что, по мнению авторов, связано с высокой пористостью (порядка 0,4...0,5) и неоднородностью матрицы пьезоэлектрической керамики).

Заключение. В результате проведенных экспериментов следует отметить, что использованные кремниевые зонды, модифицированные тонкими углеродными покрытиями, можно применять не только для качественного сканирования рельефа, но и проводить наноиндентирование отдельных элементов диэлектрических поверхностей в одном цикле сканирования. При этом применение алмазных зондов для сканирования диэлектрических материалов не рационально из-за их дороговизны и высокой твердости. Это приводит к разрушению более мягких образцов и искажению результатов сканирования.

Показана возможность применения метода АСМ с использованием кремниевых зондов CSC-18, модифицированных тонкими углеродными покрытиями, позволившая проводить комбинированные измерения микрорельефа и физико-механических свойств (на примере микротвердости) плоских диэлектрических поверхностей, а именно: кремния Кр0, пьезоэлектрической керамики ЦТС-19 и оптического стекла К8. Установлены значения микротвердости поверхности кремния, пьезоэлектрической керамики ЦТС-19 и оптического стекла К8, измеренные предлагаемым методом, который коррелирует со значениями, полученными методом микроиндентирования на приборе DuraScan-10/20.

Литература

1. Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2009. – 312 с.
2. Chien, Chi-Hui Cross-sectional transmission electron microscopy observations on the Berkovich indentation-induced deformation microstructures in GaN thin films / Chi-Hui Chien et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40. – N. 13. – P. 3985.
3. Антонюк В. С. Особенности измерения микротвердости диэлектрических поверхностей кремниевым зондом атомно-силового микроскопа / В.С.Антонюк [и др.] // *Наноинженерия.* – М. : Машиностроение, 2014. – №3 (33). – С. 13–16.
4. Antonyuk, V. S. Studies of thin wear-resistant carbon coatings and structures formed by thermal evaporation in a vacuum on piezoceramic materials / V. S. Antonyuk, M. A. Bondarenko, Yu. Yu. Bondarenko // *Journal of superhard materials.* – 2012. – Vol. 34. – No. 4. – P. 248–255.
5. Antonyuk, V. S. Formation of Wear-Resistant Coatings on Silicon Probes for Atomic Force Microscopy by Thermal Vacuum Evaporation / V. S. Antonyuk, S. O. Bilokin, M. O. Bondarenko, Yu. Yu. Bondarenko [etc.] // *Journal of superhard materials.* – 2015. – Vol. 37. – №. 2. – P. 112–119.

**ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СЗМ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
РАЗВИТИЕ АППАРАТНЫХ И ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ СЗМ**

УДК 53: 616.43.083.3:57.083.32:614.876

**МОДУЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОСКОП,
СОВМЕЩЕННЫЙ С АТОМНО-СИЛОВЫМ СКАНЕРОМ:
МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

**С. А. Чижик, С. А. Филатов, Е. В. Батырев, Г. С. Кучинский,
В. В. Чикунов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова,
Н. С. Гавриленко, Е. И. Юринок**

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

*Аппаратно-программный исследовательский комплекс с открытой модульной архитектурой, разработанный для лабораторного применения, для автоматизированной оценки *in vitro* морфологических и функциональных характеристик живых биологических клеток в условиях протекания процессов их жизнедеятельности со специализированными методиками выполнения исследований живых и фиксированных клеточных объектов, позволяет одновременно исследовать оптические и механические характеристики наноразмерных структур с высоким пространственным и спектральным разрешением.*

Ключевые слова: *атомно-силовой микроскоп, зондовые методы, флуоресцентный микроскоп.*

Введение. Перспективной для развития биомедицинских технологий, в т. ч. фармакологических, является область на стыке клеточных биотехнологий и нанотехнологий. Разработка новых медицинских технологий требует создания специализированного современного оборудования для проведения исследований и анализа микро- и наноразмерных объектов. Методы атомно-силовой микроскопии и флуоресцентной микроскопии широко применяются в современной прикладной вирусологии для исследования взаимодействий вирус–клетка, в микробиологии для идентификации бактерий, в цитологии для исследования различных клеток, а также для исследования ДНК, РНК, различных тканей и даже органов. Все больше внимания уделяется методу АСМ как инструменту для исследования структурно-функциональных свойств биологических клеток с целью определения механизмов формирования и прогрессирования различных заболеваний. Исследование живых клеток одновременно с помощью методов флуоресцентной и зондовой микроскопии позволяет

получать значительно более богатую и достоверную информацию благодаря минимизации артефактов от их фиксации и возможности изучать не только статичные клеточные структуры в момент фиксации, но и непосредственно процессы изменения клеток и их свойств в процессе жизнедеятельности.

Методика эксперимента. В рамках выполнения задания отраслевой научно-технической программы «Наноматериалы, наноструктуры и нанотехнологии» был разработан аппаратно-программный исследовательский комплекс для автоматизированной оценки *in vitro* морфологических и функциональных характеристик живых биологических клеток в условиях протекания процессов их жизнедеятельности. Также были выполнены мероприятия по разработке методологического обеспечения комплекса для автоматизированной оценки *in vitro* морфологических и функциональных характеристик живых биологических клеток с возможностью использования методов оптической, в т. ч. флуоресцентной, и атомно-силовой микроскопии (рис. 1).

Такое совмещение методов исследования позволяет после проведения маркирования клеток флуоресцентными маркерами и исследования визуально-оптическими методами выполнить сканирование выбранной клетки (клеток) методами зондовой микроскопии и провести последующий анализ ее морфологии и физико-механических свойств с нанометровым разрешением. Общий вид исследовательского комплекса в базовой комплектации представлен на рис. 2.

Основные технические характеристики исследовательского комплекса соответствуют современным требованиям, предъявляемым к аппаратуре зондовой микроскопии: область сканирования до 100×100 мкм, латеральное разрешение до 1 нм, вертикальное разрешение до 0,5 нм. Использование объективов для флуоресцентных исследований с увеличенным рабочим отрезком обеспечивает возможность работы с образцами в стандартных чашках Петри. Особенностью комплекса является использование специализированных камер для

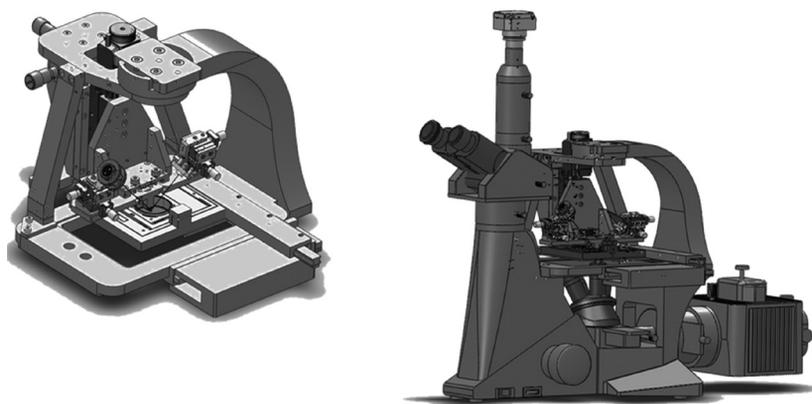


Рис. 1. Базовая конструкция сканера аппаратно-программного комплекса, комплексируемого с флуоресцентным оптическим микроскопом

регистрации флуоресцентных изображений с высоким разрешением и временем накопления сигнала свыше 60 с. При использовании биологического термостата обеспечивается поддержание температуры исследуемого образца в контролируемой газовой атмосфере (контроль концентрации CO_2) (рис. 3).

В ходе выполнения мероприятий по созданию комплекса были разработаны методики выполнения измерений с использованием исследовательского комплекса, обеспечивающие измерение упругоэластичных характеристик биологических структур с одновременной регистрацией оптических изображений исследуемых объектов в проходящем и отраженном излучении, а также регистрацию флуоресцентных изображений. Разработанные методики предусматривают исследование механических параметров сканируемого объекта на основе использования контактного метода, при котором основными силами,



Рис. 2. Аппаратно-программный исследовательский комплекс в базовой комплектации



Рис. 3. Аппаратно-программный исследовательский комплекс, установленный в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (слева – совмещенный флуоресцентный микроскоп с АСМ-сканером, справа – комплекс с системой жизнеобеспечения биологических структур)

действующими на зонд, являются силы притяжения Ван-дер-Ваальса, взаимодействия между атомами зонда и образца в предположении конечного известного радиуса зонда, существования силы трения между зондом и исследуемым образцом.

В ходе эксперимента были также разработаны и изготовлены базовые конструкции специализированных двумерных и трехмерных сканеров для атомно-силового микроскопа, обеспечивающие возможность сканирования в диапазоне до 100 мкм по каждой из осей при использовании линейных пьезоэлектрических актуаторов. Испытания были проведены с помощью специализированного стенда на основе модернизированного АСМ NT-206 с использованием стандартных тестовых образцов TGX и TGZ. При проведении экспериментов использовались зондовые датчики марки NSG01 (NT-MDT).

Аппаратная реализация сканирующей системы комплекса обеспечивает совместимость с распространенным программным обеспечением SurfaceScan, SurfaceView и SurfaceExplorer [1], разработки ОДО «Микротестмашины». Для визуализации и дополнительной обработки полученных данных используются программы «Gwyddion» и Scanning Probe Image Processor, SPIP™ (по выбору потребителя) на основе GNU General Public License лицензии.

Результаты и их обсуждение. Наличие специализированной цифровой камеры и программного обеспечения для флуоресцентного анализа позволяет проводить высококачественную фото- и видео съемку статических объектов и динамических процессов на микроскопическом уровне, а также регистрацию слабосветящихся объектов. Разработанная система позволяет изучать живые и фиксированные клеточные структуры, выявлять мембранные структуры и получать высококонтрастные цветные изображения микроорганизмов, т. к. некоторые молекулы структурных элементов клетки (пигменты, витамины, алкалоиды и др.) способны поглощать часть энергии падающего света определенной длины волны, переходить в электронно-возбужденное состояние и испускать свет с другой длиной волны. Источником возбуждения могут быть ультрафиолетовое излучение (300–400 нм) и видимый свет коротковолновой области спектра (400–460 нм). Конструкция комплекса обеспечивает возможность установки специализированных светодиодных осветителей в качестве источника УФ-излучения и возможность установки специализированных флуоресцентных фильтров в соответствии с задачами конкретного исследования. Разработанная система регистрации изображений обеспечивает исследование флуоресцентных свойств образцов материалов (анизотропных тонких пленок, флуоресцентных образцов) и биологических объектов (клеток, тканей) различной толщины в культуральной посуде (полистирол с толщиной дна 1 мм). Такой подход обеспечивает проведение исследований молекулярного состава и структуры объектов с применением соответствующих флуоресцирующих зондов, в т. ч. антител, конъюгированных с флуорохромами, исследования распределение микро- и наночастиц в клетках и тканях, наблюдения объемных и поверхностных эффектов, связанных с распространением света (рис. 4).

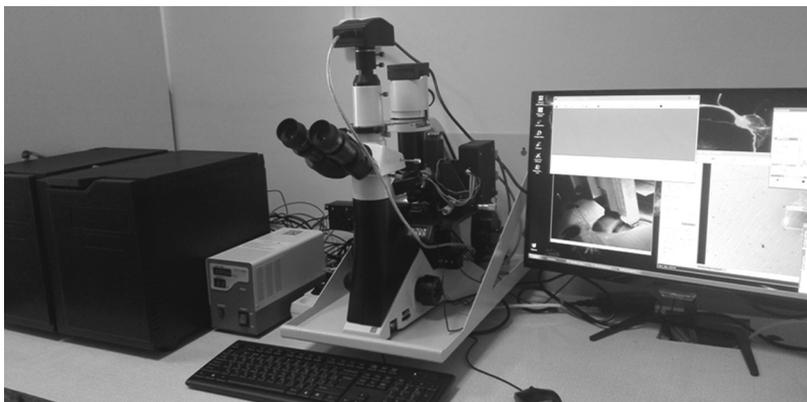


Рис. 4. Аппаратно-программный исследовательский комплекс, установленный в институте биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси

Научная новизна разработки заключается также в создании новых методик исследования живых биологических клеток и проведения измерений для определения их свойств. Реализация новых методик будет обеспечена за счет технических характеристик комплекса, которые обеспечивают поддержание условий жизни (температуры и контролируемой атмосферы) исследуемого образца в рабочей камере в течение длительного периода времени – до 170 часов. Программное обеспечение комплекса обеспечивает возможность регистрации оптических (флуоресцентных) изображений исследуемого объекта с выбранным интервалом (1–300 с) с последующим формированием видеофайла.

Модульная структура комплекса с возможностью использования стандартных протоколов и зондов обеспечивает возможность модернизации и расширения комплекса в процессе эксплуатации в соответствии с программой исследований. В конструкции комплекса использованы новые технические решения и комплектующие компаний Mikromasch, Micros, Standa, Piezojena, Microtestmachines; Olympus.

Заключение. Исследовательский комплекс обеспечивает поддержание условий, необходимых для жизнедеятельности клеток; производить флуоресцентно-оптическую, в т. ч. видео, и 3D-сканирующую зондовую визуализацию клеток и их органелл на микро- и нано- уровне; оценивать локальную эластичность и адгезионную способность клеток. Он позволяет проведение анализа живых и фиксированных клеточных культур. Применение комплекса повышает эффективность разработок в области клеточных биотехнологий, фармакологии (при разработке и тестировании фармакологических препаратов нового поколения целевой доставки) и исследованиях механизмов развития различных заболеваний на клеточном уровне.

Литература

1. Сулов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Сулов, С. А. Чижик // *Материалы, Технологии, Инструменты.* – 1997. – Т. 2. – № 3. – С. 78–89.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ (АСМ, МЗК)
ДЛЯ АНАЛИЗА ИЗМЕНЕНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОМАТЕРИАЛОВ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ
НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

И. Ж. Бунин, Е. В. Копорулина, М. В. Рязанцева, Н. Е. Анашкина

*Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н. В. Мельникова
РАН, Москва, Россия*

Методами атомно-силовой (электросиловой) микроскопии, электрофоретического рассеяния света, микротвердомерии, ИКФ- и РФЭ-спектроскопии исследовали изменение морфологии поверхности, структурно-химических, электрических свойств и микротвердости природных минералов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения.

Ключевые слова: *атомная силовая микроскопия, метод зонда Кельвина, природные минералы, поверхность, микротвердость, мощные электромагнитные импульсы.*

Введение. В настоящее время в России и в мире интенсивно развиваются нетрадиционные (немеханические) методы физико-химических, электрохимических и импульсных энергетических воздействий на геоматериалы сложного вещественного состава [1, 2] для повышения эффективности процессов дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов цветных, редких и благородных металлов, извлечения полезных компонентов, усиления контрастности структурно-химических и технологических свойств труднообогатимого минерального сырья. Настоятельная необходимость разработки высокоэффективных, энергосберегающих методов и технологий обусловлена существенным ухудшением качества минерального сырья, тонкой вкрапленностью рудных минералов, физической и химической упорностью руд, снижением содержания полезных компонентов в рудах в 1,5–2,5 раза [1].

Анализ электрических (электрофизических, электрокинетических) свойств поверхности природных минеральных веществ (минералов, горных пород и руд) предоставляет важную информацию о распределении в них структурно-вещественных фаз и их локальных свойствах [1]. Цель данной работы – оценка изменений структурно-химических и электроповерхностных (электрокинетического и электростатического потенциала) свойств природных минералов, стимулированных нетепловым воздействием наносекундных импульсов высокого напряжения (мощных электромагнитных импульсов МЭМИ [1–3]), для улучшения технологических свойств минералов с близкими физико-химическими свойствами.

Материалы и методики исследований. Исследования проводили на природных минералах-диэлектриках – кальците (CaCO_3), шеелите (CaWO_4) и флюорите (CaF_2) Тырныаузского месторождения и полупроводниковых минералах редких металлов – танталите ($(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$) и колумбите ($(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$). Танталит и колумбит относятся к классу сложных оксидов с общей формулой $A_m B_n X_p$ (AB_2X_6), характеризуются n -типом проводимости и низкой поверхностной электропроводностью: колумбит – $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, танталит – $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [4].

Электромагнитную импульсную обработку минеральных проб проводили при следующих параметрах МЭМИ: вид (тип) импульсов – видеоимпульсы, длительность фронта импульса – менее 10 нс, длительность импульса ~ 30 нс, амплитуда напряжения на активном электроде ~ 25 кВ, напряженность электрического поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0,1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени электроимпульсного воздействия $t_{\text{обр}} = 10\text{--}150$ с (доза электромагнитного импульсного излучения – число импульсов $N_{\text{imp}} 10^3\text{--}1,5 \cdot 10^4$).

Измерения электрокинетического (дзета-) потенциала частиц минералов размером менее 10 мкм осуществляли методом динамического (электрофоретического) рассеяния света с помощью универсальной системы для изучения наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments); измерения ζ - потенциала проводили в дистиллированной воде.

Морфологию поверхности образцов до и после обработки МЭМИ изучали на полированных аншлифах методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ–АСМ, модульный сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Prima, NT-MDT, Зеленоград). Количественные оценки электростатического потенциала (V , В) поверхности аншлифов минералов проводили на основе данных кельвин-зондовой силовой микроскопии (МЗК, КPFM, двухпроходная методика) [5]. Во время первого прохода фиксировался рельеф поверхности, а измерение распределения Z -составляющей градиента поверхностного потенциала по поверхности образца происходило при повторном проходе кантилевера, во время которого игла поднималась на расстояние Δz над образцом так, что $\Delta z \sim 5\text{--}10$ нм. Для измерений методом зонда Кельвина использовали специальную подложку с заземлением, на которую помещался образец, и высокоразрешающие кремниевые АСМ-кантилеверы серии NSG10/TiN с проводящим покрытием из TiN со стороны иглы, резонансной частотой ~ 260 кГц и константой жесткости 11,8 Н/м; радиус закругления иглы 35 нм. Обработку и анализ АСМ-изображений выполняли с использованием программного обеспечения NOVA, ImageAnalysis 2.0 (NT-MDT, Россия) и программы SPIP 6.4.4 (Image Metrology A/S).

Микротвердость минеральных аншлифов размером $10 \times 10 \times 4,5$ мм до и после электромагнитной импульсной обработки определяли по методу Виккерса (HV , МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1 : 2005) на микротвердомере ПМТ-3М; нагрузка на индентор 100 г и время нагружения 10–15 с.

Для анализа химического (фазового) состава поверхности частиц минералов использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_{α}) и ИК-фурье-спектроскопии (ИКФС, ИК-спектрометр IRAffinity-1 Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000).

Краевой угол смачивания поверхности аншлифов кальцита до и после обработки МЭМИ проводили методом лежащей капли с использованием оптического микроскопа, оснащенного цифровой камерой Moticam 2300 с программным обеспечением (Motic Image Plus 2.0 ML) для ввода и обработки изображений. Для определения углов смачивания использовали программу для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [6].

Результаты и обсуждение. Методом ИКФС (режим диффузного отражения) установлено, что в результате электроимпульсной обработки образцов кальцита (диапазон изменения времени обработки $t_{\text{обр}}$ от 10 до 100 с) происходило последовательное снижение интегральной интенсивности полосы поглощения при 1400 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям иона CO_3^{2-} в структуре минерала. При воздействии МЭМИ на образцы шеелита наблюдалось резкое увеличение площади дублета $775 + 818 \text{ см}^{-1}$, относящегося к валентным колебаниям связи $W-O$ анионного комплекса WO_4^{2-} .

По данным РФЭС в результате электроимпульсной обработки флюорита в течение $t_{\text{обр}} = 10 \text{ с}$ происходило гидроксирование (O 1s-линия кислорода, $E_{\text{св}}(BE) = 531,7 \text{ эВ}$) поверхности частиц минерала за счет адсорбции на активных центрах минеральной поверхности продуктов радиолитического разложения физически сорбированной воды ($E_{\text{св}} = 533,13 \text{ эВ}$). Концентрация атомов кислорода, связанных с поверхностной водой, снижалась с 17,3 до 10,3 ат.%, а концентрация кислорода, связанного с гидроксильными группировками, возрастала с 12,1 до 14,1 ат.%. Разложение на индивидуальные составляющие фотоэлектронной линии фтора F 1s показало, что воздействие МЭМИ ($t_{\text{обр}} = 10 \text{ с}$) вызывало увеличение поверхностной концентрации интерстициального фтора F_i^- с 5,36 до 8,12 %. При увеличении времени обработки до $t_{\text{обр}} = 30, 50$ и 100 с атомная концентрация структурных дефектов типа F_i^- изменялась нелинейно и составила 6,37; 1,47 и $\sim 4,0$ ат.% соответственно.

Установленные изменения спектральных характеристик свидетельствуют об образовании структурных дефектов, по всей видимости, вследствие поляризации природных минералов-диэлектриков в сильных электрических полях, вызывающей искажения кристаллической решетки, изменение жесткости и разрыв химических связей.

Анализ АСМ-изображений локальных участков поверхности кальцийсодержащих минералов до и после электроимпульсной обработки свидетельствует об увеличении высоты рельефа и шероховатости поверхности вследствие образования дефектов. В результате воздействия МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} \sim 30-50$

с происходило увеличение среднего арифметического R_a и среднего квадратического R_q отклонения профиля поверхности исследуемых аншлифов в 1,8–2 раза для кальцита; 3,7–4 – флюорита и 0,8–1,2 раза для шеелита. Микроструктурные изменения поверхностного слоя минералов, вызванные воздействием МЭМИ, обуславливали эффективное разупрочнение их поверхности (см. табл.): максимальное относительное снижение микротвердости (HV) наблюдалось при обработке минералов в течение $t_{обр} \sim 150$ с и составило для кальцита – 66,5 % (с 790 до 265 МПа), шеелита – 51,3 % (с 2087 до 1017 МПа), флюорита – 53,2 % (с 876 до 410 МПа).

В результате электроимпульсной обработки минералов, вследствие изменения зарядового состояния (перезарядки) поверхности минеральных частиц, зафиксирован сдвиг (переход) электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) флюорита (8,8 мВ – образец сравнения) в область отрицательных значений (см. табл.): –6,1 мВ ($t_{обр} \sim 10$ с), –9,4 мВ ($t_{обр} \sim 30$ с), –16,5 мВ ($t_{обр} \sim 100$ с). Для кальцита и шеелита происходило увеличение абсолютной величины ζ -потенциала частиц в области отрицательных значений (см. табл.).

Эффект влияния МЭМИ на величину электростатического потенциала (V) поверхности аншлифов минералов (метод КРФМ) в целом отвечает тенденции изменения ζ -потенциала минеральных частиц (см. табл.) – понижение электростатического потенциала поверхности шеелита и флюорита и переход V -шеелита в область отрицательных значений, предположительно, вследствие инжекции носителей заряда (электронов) из электродов (и/или при развитии разрядов между минеральными частицами) в минералы-диэлектрики в условиях воздействия электрических полей высокой напряженности (10^7 – 10^9 В/м) и образования объемного заряда в кристаллах [7]. Установлено наличие корреляции между изображениями рельефа измененной поверхности минералов и распределения на ней электростатического потенциала.

Влияние МЭМИ на электрокинетический (ζ) и электростатический (V) потенциалы, микротвердость (HV) и краевой угол смачивания (Θ°) минералов

Время обработки МЭМИ, $t_{обр}$, с	ζ -потенциал, мВ	V , В	HV , МПа	Θ° (кальцит)
Кальцит / Шеелит / Флюорит				
0	–6,2 / –20,6 / 8,8	–1,4 / 1,1 / 9,8	790 / 2087 / 876	79,1 ± 2,0
10	–19,5 / –25,4 / –6,1	–	651 / – / 646	84,0 ± 0,6
50	–15,2 / –25,9 / –9,4	–0,7 / –0,1 / 0,5	366 / 1017 / 538	80,5 ± 3,1
100	–14,2 / –26,8 / –16,5	–	297 / – / 425	73,6 ± 0,9
Колумбит / Танталит [4]				
0	–16,7 / –23,2	– / 0,4	992 / 1017	–
10	–16,3 / –19,1	–	964,5 / 909	–
50	–18,6 / –22,5	–	794,2 / 812	–
100	–16,4 / –19,6	– / 0,13	759,4 / 784	–

Кратковременная $t_{\text{обр}} \leq 10$ с электроимпульсная обработка кальцита вызывала повышение гидрофобности поверхности минерала – увеличение краевого угла смачивания с 79° до 84° (см. табл.). С увеличением дозы электромагнитного излучения ($t_{\text{обр}} = 30\text{--}150$ с) происходило последовательное снижение Θ° с $79\text{--}80^\circ$ до 73° , свидетельствующее о снижении гидрофобности и флотационной активности порообразующего минерала.

По данным РФЭС, с увеличением дозы излучения до $t_{\text{обр}} \geq 50\text{--}150$ с происходило удаление хемосорбированной воды и гидроксогрупп с поверхности колумбита (танталита), что вызывало повышение гидрофобности, флотационной активности и селективности флотационного разделения минералов редких металлов [4]. Микроструктурные преобразования поверхностного слоя минералов редких металлов, вызванные воздействием наносекундных МЭМИ, обуславливали изменение морфологии поверхности и эффективное разрушение минералов – огрубление рельефа поверхности образцов с возрастанием амплитудных (высотных) значений шероховатости и относительное изменение (снижение) микротвердости минералов в целом на $29,4\text{--}37,2\%$ (см. табл.).

Для колумбита и танталита характерно нелинейное изменение величины ζ -потенциала с локальным максимумом в направлении роста отрицательных значений для колумбита при $t_{\text{обр}} \sim 50$ с и последующим снижением абсолютной величины потенциала при $t_{\text{обр}} \sim 100$ с. Электроимпульсная обработка минералов ($t_{\text{обр}} \sim 100$ с) вызывала смещение значений электростатического потенциала минералов относительно потенциала зонда V – для танталита на $267,6$ мВ (с 393 до $125,4$ мВ) в направлении уменьшения положительных значений (см. табл.).

В заключение следует отметить, что в настоящее время не существует достаточных оснований для сопоставления значений таких экспериментально определяемых величин, как электрокинетический потенциал минеральных частиц, взвешенных в жидкой фазе минеральной суспензии, и электростатический потенциал массивных образцов (аншлифов, шлифов), находящихся на воздухе при стандартных условиях. Однако следует обратить внимание на очевидное сходство характера изменения абсолютных значений данных электрофизических параметров исследуемых минералов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения.

Литература

1. Чантурия, В. А. Научное обоснование и разработка инновационных процессов комплексной переработки минерального сырья / В. А. Чантурия // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 7–13.
2. Бунин, И. Ж. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии / И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева, А. Л. Самусев, И. А. Хабарова // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 77–83.
3. Чантурия, В. А. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов / В. А. Чантурия, Ю. В. Гуляев [и др.] // Доклады АН. – 1999. – Т. 366. – № 5. – С. 680–683.

4. Чантурия, В. А. Модификация структурно-химических и технологических свойств минералов редких металлов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов / В. А. Чантурия [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 4. – С. 117–134.

5. Melitz, W. Kelvin probe force microscopy and its application / W. Melitz, J. Shena, A. C. Kummel., S. Lee // Surface Science Reports – 2011. – Vol. 66. – № 1. – P. 1–27.

6. Stalder, A. F. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops / A. F. Stalder [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 364. – № 1–3. – P. 72–81.

7. Закревский, В. А. Электрическое разрушение тонких полимерных пленок / В. А. Закревский, Н. Г. Сударь // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 5. – С. 931–936.

УДК 621.384.3

БЛИЖНЕПОЛЬНЫЙ СКАНИРУЮЩИЙ БЕЗАПЕРТУРНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ МИКРОСКОП С ЭВАНЕСЦЕНТНЫМ ЗОНДОМ: СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ И РЕШЕНИЯ

С. А. Филатов¹, С. А. Чижик¹, В. Н. Белый², Н. А. Хило², М. Н. Долгих¹,
Е. В. Батырев¹, Г. С. Кучинский¹, П. И. Ропот², О. С. Филатова¹

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

²Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Разработанная система ближнепольного зондового оптического микроскопа позволяет осуществить исследование наноразмерных структур в оптически непрозрачных образцах с плоской поверхностью с разрешением, меньшим дифракционного предела, благодаря возможности регистрации присутствия в дальней зоне излучения следов взаимодействия сканирующего зондирующего излучения с наноразмерным объектом в т. н. ближнем световом поле, локализованном на расстоянии много меньше длины волны зондирующего излучения.

Ключевые слова: ближнепольная оптическая микроскопия, оптический зонд.

Введение. Практическая реализация принципов ближнепольной микроскопии стала возможна благодаря конструктивной интеграции оптической микроскопии со сканирующими платформами, традиционно используемыми в атомно-силовых микроскопах, что позволило обеспечить поддержание постоянного расстояния между зондом и образцом, используя обратную связь по оптическому сигналу, имеющему сильную нелинейную зависимость, вследствие интерференционных эффектов локализации оптических полей. Для создания локальной пространственной неоднородности оптического излучения с характерным размером 5–20 нм может быть использовано либо прохождение излучения через апертуру с размерами много меньше длины волны

(т. н. апертурный метод), либо использование реального наноразмерного электрического диполя – квантовой точки или металлической наночастицы, как правило, с эффектом гигантского комбинационного рассеяния (т. н. безапертурный метод).

Целью работы стала разработка новой конструкции сканирующего ближнепольного оптического микроскопа с эванесцентным оптическим зондом для исследования пространственной структуры и свойств наноразмерных объектов. Особенностью эванесцентного оптического зонда является возможность создания локализованного светового поля в области пространства с разрешением много меньше длины волны используемого излучения.

Известные технические решения, используемые при проектировании ближнепольных оптических микроскопов, как правило, используют оптоволоконные зонды и субволновые диафрагмы с диаметром много меньше длины волны падающего излучения, что требует обеспечения малого рабочего расстояния между зондом и исследуемым объектом и обеспечивает возможность исследования поверхности объекта и его локальных свойств в тонком слое, толщиной несколько десятков нанометров [1–3]. При диаметре отверстия диафрагмы менее 160 нм за диафрагмой формируется сложная структура экспоненциально затухающего эванесцентного электромагнитного поля, локализованного вблизи поверхности диафрагмы. На больших расстояниях наблюдаются лишь излучательные моды, причем выполненные оценки показывают, что для излучения с длиной волны 650 нм и диафрагмы с отверстием до 5 нм мощность излучения в дальней зоне составляет 10^{-10} от мощности падающего излучения. При взаимодействии эванесцентного излучения с наноразмерным исследуемым объектом в ближней зоне часть энергии электромагнитного поля преобразуется в излучательные моды, которые могут быть зарегистрированы оптическим фотоприемником в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от локальных оптических свойств наноразмерного образца (локальных значений отражения, преломления, поглощения и рассеяния света).

Материалы и методы исследования. В разрабатываемом устройстве основным элементом является виртуальный, «нематериальный» зонд в виде эванесцентного бесселева светового пучка нулевого порядка, имеющий цилиндрическую симметрию, яркий центральный максимум; его поле убывает экспоненциально при удалении от границы раздела. Важной характеристикой таких пучков является также высокая степень пространственной локализации плотности энергии вблизи границы раздела, непосредственно примыкающей к поверхности исследуемого материала.

Результаты исследований и их обсуждение. Оптическая схема ближнепольного микроскопа с виртуальным бесселевым зондом изображена на рис. 1 и включает систему перемещения исследуемого образца, регистрирующую систему и систему интерференционного измерения расстояния зонд–объект. Основу системы составляет источник когерентного излучения с телескопом и поляризационным делителем, четвертьволновые пластины, отражательный

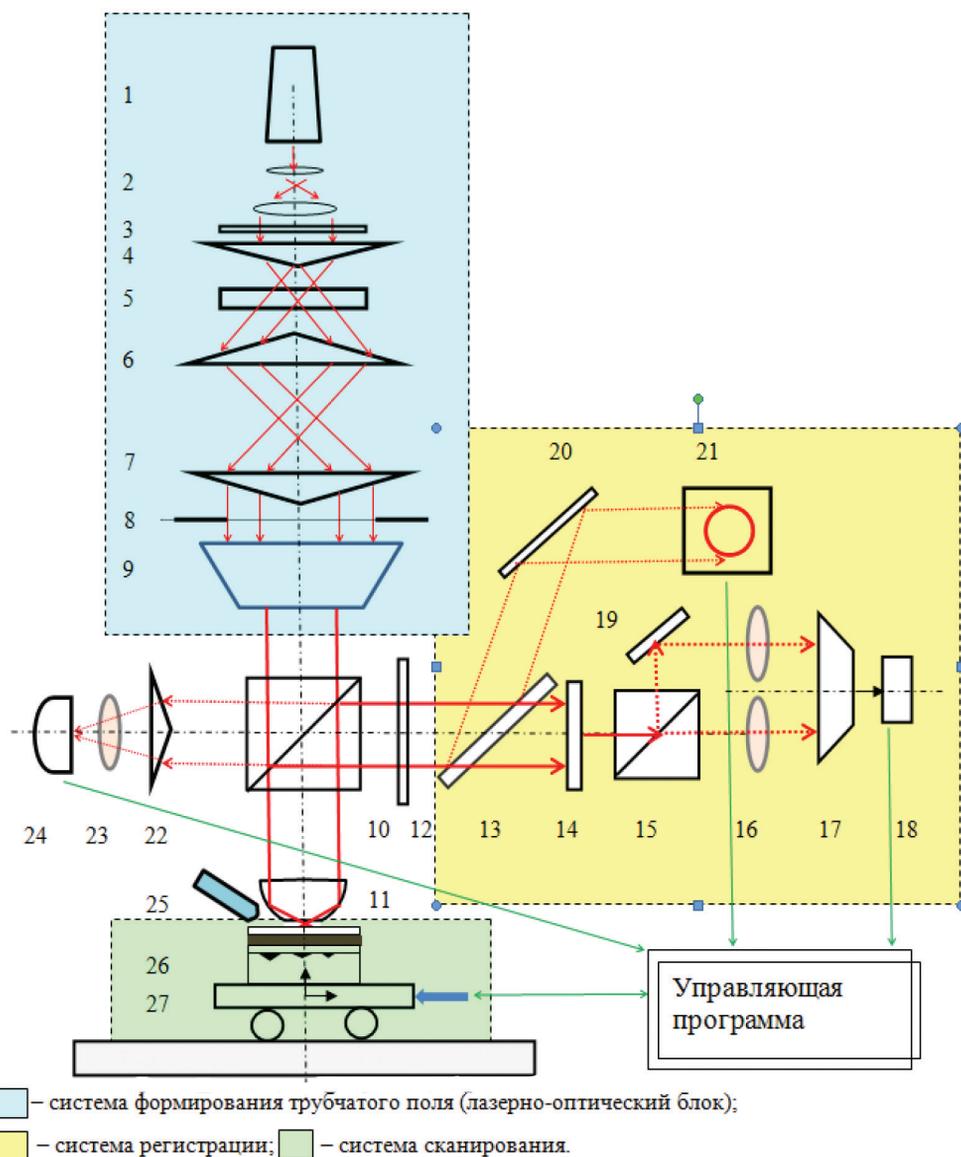


Рис. 1. Принципиальная оптическая схема микроскопа с эванесцентным световым пучком на преломляющих конических элементах: 1 – лазер; 2 – пространственный фильтр (при необходимости с одномодовым волокном); 3, 12 – четвертьволновые пластинки; 4, 6, 7 и 22 – конические линзы (преломляющий аксикон); 5 – одноосный кристалл; 8 – диафрагма; 9 – телескопическая система; 10 – делительный куб (BS); 11 – усеченный конический элемент или полусфера; 13 – делительная пластинка 90:10; 14 – линейный поляризатор; 15 – поляризационный делительный куб; 16, 23 – микрообъективы; 17 – балансный фотодетектор системы регистрации; 18 – АЦП (контроллер); 19, 20 – зеркала; 21, 24 – CCD-измеритель профиля пучка (профайлер); 25 – устройство подачи иммерсии; 26 – исследуемый (тестовый) объект; 27 – координатный стол системы сканирования

аксикон и отражательные конические зеркала, формирующие конический пучок с большим углом конуса, усеченный конус (усеченный аксикон) полного внутреннего отражения для формирования на его нижнем основании эванесцентного бесселева зонда, а также фотоприемник для фокусирующего объектив детектирования отраженного от объекта оптического сигнала. В процессе измерений на границе раздела между усеченной конической линзой и поверхностью образца формируется эванесцентный бесселев пучок (бесселев зонд) с узким квазибездифракционным центральным максимумом.

Дополнительным преимуществом данного устройства является наличие плоской поверхности, на границе которой формируется, существует бесселев зонд. При этом размер зонда удерживается постоянным на расстоянии, значительно превышающем длину волны зондирующего излучения, что снижает требования к системе контроля рабочего промежутка зонд–материал.

Отражательный аксикон с углом при вершине 90° выполнен из кварцевого стекла, при этом на боковые поверхности аксикона нанесено высокоотражающее покрытие (например, из алюминия или серебра). Отражательное коническое зеркало имеет угол при вершине 45° и может быть выполнено путем алмазного точения из металла либо из стекла с внутренней металлизированной поверхностью.

Конструктивной особенностью создаваемого ближнепольного микроскопа (БОМ) является использование эффекта нарушенного полного внутреннего отражения на плоской поверхности усеченной конической линзы, используемой для формирования бесселева пучка зондирующего оптического излучения, что позволяет реализовать режим исследования наноразмерных структур объекта методом флуоресцентной микроскопии полного внутреннего отражения (TIRF).

При разработке конструкции ближнепольного микроскопа использовалась схема исследования непрозрачных образцов на отражение, к которой зонд подводится к образцу сверху, а объектив микроскопа собирает отраженное (рассеянное образцом) излучение, которое затем регистрируется фотоприемником. Это позволяет реализовать также люминесцентный режим работы с детектированием люминесцентного излучения объекта.

При проведении экспериментальных исследований использовался макетный образец ближнепольного микроскопа на основе специализированного атомно-силового микроскопа с флуоресцентным каналом регистрации оптического излучения. В конструкции ближнепольного микроскопа в качестве источника когерентного излучения использовался He-Ne лазер ($\lambda = 1064$ нм), рабочее расстояние между зондом и объектом превышало не менее длины волны λ с разрешением не менее $\lambda/3$.

Сканирующая система ближнепольного оптического микроскопа ССБОМ-01 обеспечивает взаимное перемещение зонда и образца в трех измерениях x , y , z с помощью специального позиционера с пьезоприводами, управление которыми

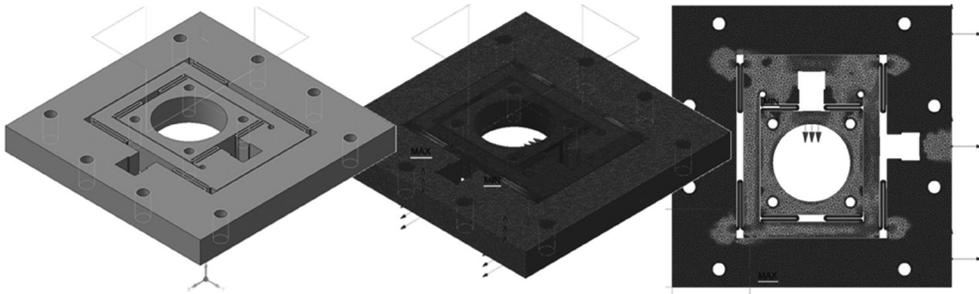


Рис. 2. Геометрия платформы сканера с прямым пьезоприводом с рабочим полем 10×10 мкм и результаты численного моделирования перемещений и деформаций платформы при динамическом нагружении в процессе сканирования

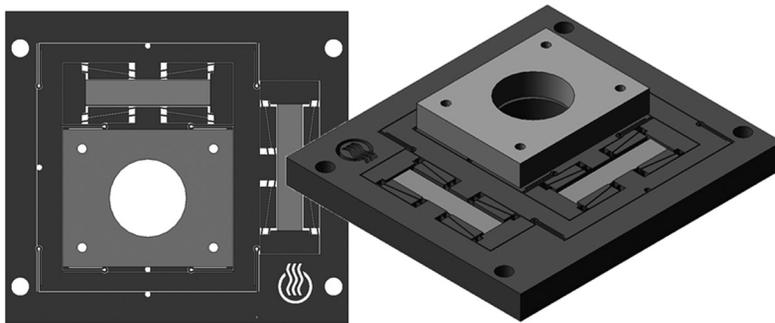


Рис. 3. Геометрия платформы сканера с рабочим полем 100×100 мкм

осуществляется специализированным компьютером (допускается использование для управления приводами персонального компьютера с использованием интерфейса USB 2.0 или USB 3.0).

Для сканирования были разработаны два варианта платформы с рабочим полем 10×10 мкм (рис. 2) и 100×100 мкм (рис. 3).

Сканирующая система БОМ спроектирована и изготовлена в климатическом исполнении УХЛ категории размещения 4.1 по ГОСТу 15150-69 (для эксплуатации в помещениях с кондиционированным или частично кондиционированным воздухом) при температуре окружающей среды 20 ± 3 °С; классе чистоты помещения (зоны) 8ИСО по взвешенным в воздухе частицам с размерами 0,5 и 5 мкм и концентрациями, определенными по ГОСТу ИСО 14644-1-2002.

Для исследования и оптимизации предложенной оптической схемы и сканирующей платформы была использована лабораторная установка на основе модифицированного спектрометра Thermo Nicolet 6700 FT-IR с лазером Nd:YVO_4 (2.5 W 1064 nm) и оптоволоконным зондом (рис. 4, 5).

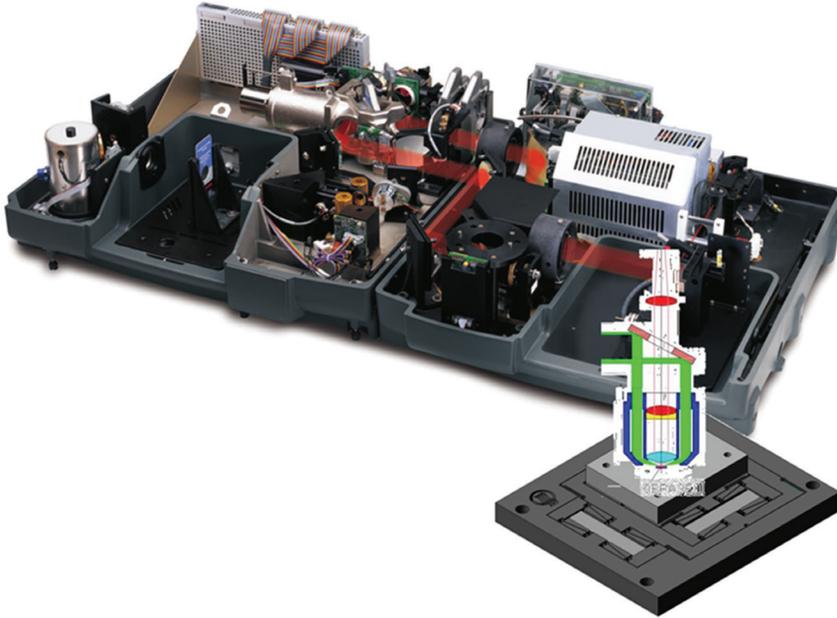


Рис. 4. Ближнепольный оптический микроскоп со сканирующей платформой для наноперемещений, интегрированный со спектрометром Thermo Nicolet 6700 (концепция)

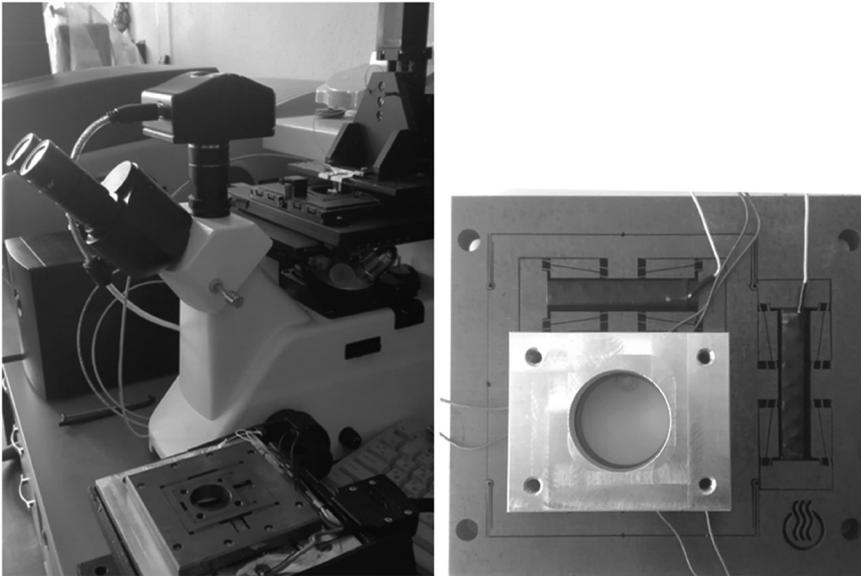


Рис. 5. Макет ближнепольного оптического микроскопа со сканирующей платформой для наноперемещений, интегрированный со спектрометром Thermo Nicolet 6700 с использованием оптического волокна, и общий вид сканирующей платформы

При исследовании биологических и техногенных объектов оказалось целесообразным использование иммерсии, вследствие зондирующее излучение падает на границу раздела усеченного аксиона под углом $62\text{--}65^\circ$, что приводит к эффекту полного внутреннего отражения с формированием в тонком слое жидкости, прилегающем к поверхности раздела эванесцентного поля. Участки исследуемого объекта толщиной до 100 нм, попавшие в область интенсивного эванесцентного поля, являются источником флуоресцентного излучения. Реализация этого режима позволила улучшить соотношение сигнал–шум, позволяя определять положение локальных неоднородностей поверхности с точностью до 10 нм.

Выполненные при разработке конструкции ближнепольного микроскопа расчеты и оценки показывают, что при проведении исследований наноразмерных объектов необходимо учитывать особенности оптических процессов, происходящих при использовании локализованных электромагнитных полей, т. к. электромагнитные поля вблизи наноструктур существенно отличаются от распределения полей в объемных материалах, а также вблизи границы близко расположенных наноструктур. Вследствие локализации излучения в ограниченных частях пространства, интенсивности таких полей могут приводить к возникновению нелинейно-оптических явлений. Кроме того, необходимо учитывать квантовые эффекты, приводящие к невозможности использования в расчетах классических подходов к оценке диэлектрической проницаемости наноразмерных объектов.

Заключение. Проведенные исследования позволили определить требования к конструкции ближнепольного микроскопа с оптическим зондом на основе эванесцентного излучения, обеспечивающего регистрацию изображений наноразмерных объектов и их локальных оптических характеристик. Результаты исследований подтвердили возможность возникновения нелинейных оптических эффектов при регистрации изображений наноразмерных проводящих структур. Интеграция зондовых методов атомно-силовой и оптической микроскопии позволяет говорить о эффективности предложенного метода исследования.

Литература

1. Быков, А. В. Физические методы исследования : учеб. пособие / А.В. Быков [и др.]. – Тверь : ТГТУ, 2010. – 160 с.
2. B. Hecht, V. Martin Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications / B. Hecht, V. Deckert, O. Martin // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 112. – №. 18. – P. 7761–7774.
3. Новотный, Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт. – М. : Физматлит, 2011. – 314 с.

МАТЛАВ В КАЧЕСТВЕ ОБОЛОЧКИ И СРЕДЫ ПРОГРАММИРОВАНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ АСМ

М. И. Игнатовский

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь

В статье описан способ расширения возможности создания программ для обработки результатов АСМ. Предлагается программа MATLAB в качестве универсальной оболочки для использования уже разработанных программных модулей и собственные возможности MATLAB по обработке данных. Приводится конкретный пример по созданию MATLAB-приложения с визуальным пользовательским интерфейсом для подключения программного модуля, работающего с форматами файлов АСМ-данных, а также сегментирующего АСМ-изображение.

Ключевые слова: *обработка результатов, динамические линкуемые библиотеки, переносимость, мобильность, оптимизация процесса разработки.*

Введение. Выбранный разработчиком язык программирования практически не оказывает влияния на качество конечного результата. Можно считать безошибочным утверждение, что при наличии не содержащего критических ошибок технического задания и достаточного финансирования инженерный проект будет обязательно реализован, т. к. возможно заимствовать существующие технические решения и рекрутировать необходимых специалистов. Таким образом, выбор методов реализации инженерного проекта должен быть направлен на минимизацию финансовой потребности через снижение трудозатрат и рациональный выбор используемого уровня техники.

Методика. MATLAB® (здесь и далее продукт The MathWorks, Inc., США) – это программа, обладающая готовыми решениями для визуализации и обработки данных, представленных в матричной форме, хорошо развитым скриптовым языком программирования, графическими окнами с элементами управления и интерфейсом для взаимодействия с программными модулями различного генезиса [1].

Для обработки результатов атомно-силовой микроскопии написано программное обеспечение как производителями микроскопа NT® (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) [2], так и автором настоящей статьи [3, 4]. Указанное программное обеспечение создавалось для решения набора конкретных задач, с учетом принципа расширяемости и модульности внутренней архитектуры при использовании программного интерфейса подключаемых модулей (Plugin

Application Programming Interface). В ходе разработки программы авторы принимали за образец Plugin API программы Far Manager® (Eugene Roshal and Far Group) [5].

В целях расширения функциональности программ, обрабатывающих результаты, АСМ, Н. В. Карелиным и А. С. Томко был предложен способ разработки «специальной программы-«шлюза», которая позволяет использовать средства MATLAB в программе SurfaceXplorer, благодаря специальному интерфейсу (API, набор классов C++), обеспечивающему подключаемый модуль доступом к внутреннему формату данных и к служебным функциям программы SurfaceXplorer». Однако, авторы делают выводы, что «описанный подход (обработка результатов СЗМ с помощью высокоуровневых математических пакетов) поддерживается, судя по всему, только в исключительных случаях» [6].

Нами реализована противоположная предлагаемой Н. В. Карелиным и А. С. Томко программная архитектура. Мы исходили из предположения, что MATLAB заведомо является более развитой и гибкой средой, чем авторские программы и, следовательно, рационально использовать MATLAB в качестве среды программирования и оболочки для наполнения готовыми авторскими программными модулями, а не наоборот. В терминах MATLAB внешние программные модули, откомпилированные в виде динамически загружаемых библиотек (DLL), являются MEX-функциями, размещенными в файлах, одноименных с этими функциями.

В целях преобразования существующих программных модулей необходимо дополнить их код C-функцией, носящей имя «mexFunction», которую будет экспортировать DLL для вызова из сторонних процессов, в нашем случае из MATLAB. В качестве параметров mexFunction указывают четыре переменные: первая – типа «int», содержит количество возвращаемых параметров, вторая – типа «mxArray», является массивом возвращаемых параметров, третья – типа «int», содержит количество входящих параметров, четвертая – типа «const mxArray», является массивом входящих параметров. Тело функции составляет код, обеспечивающий преобразование типов данных, объявленных в MATLAB, при помощи функций, реализованных в библиотеках MATLAB.

Для работы с типами данных и функций MATLAB необходимо перед линкованием нашей DLL подключить к ней статически загружаемые библиотеки (LIB), содержащиеся в дистрибутиве MATLAB в директории «...\matlab\matlab production server\r2012b\extern\lib\...», с учетом версий используемых операционной системы и C-компилятора. В опциях C-компилятора необходимо указать в качестве расширения линкуемой DLL – «mex» или «mexw64» в зависимости от разрядности используемой операционной системы.

На рис. 1 представлена внутренняя архитектура предлагаемой к реализации программы и связи, обеспечивающие взаимодействие между ее частями и службами операционной системы. Код основной программы расположен в виде скрипов в M-функциях. Обращение из командного окна MATLAB к основной M-функции создает исполняемый процесс и его основное графическое

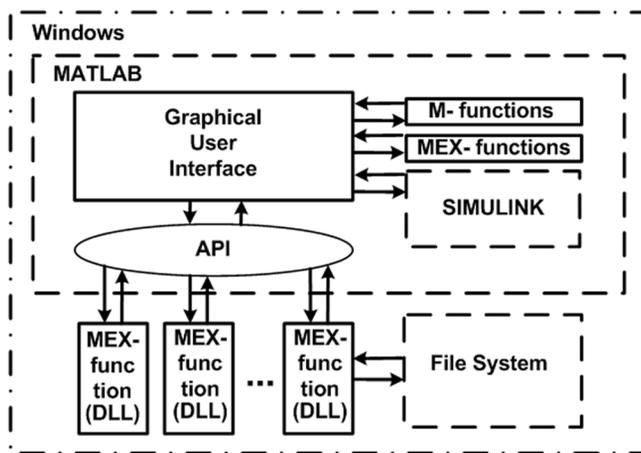


Рис. 1. Внутренняя архитектура приложения MATLAB для обработки результатов ACM

окно. Программа, запущенная внутри MATLAB, выполняется в режиме интерпретации команд, что дает некоторые преимущества разработчикам в процессе отладки этой программы. В случае возникновения ошибки, после исправления кода, не приходится перезапускать программу. Состояние программы – данные и параметры сохраняются MATLAB актуальными на момент входа в *M*-функцию, выполнившую критическую ошибку. Таким образом, после сбоя выполнение можно начинать не от первой команды программы с последовательным прохождением всех этапов обработки данных, а сразу непосредственно с вызова исправленной *M*-функции.

Результаты и обсуждение. Некоторые дополнительные трудности возникают у разработчика при необходимости перекомпилировать DLL, подлинковав необходимые LIB к ранее созданным при помощи C++Builder (Embarcadero® Quality Insight) программным модулям. В версиях MATLAB старше 2006 года, особенно в 64-разрядных, компиляторы Embarcadero прекратили поддерживаться. Следовательно, непосредственное обращение к таким DLL непосредственно через API из MATLAB невозможно.

Для подключения старых программных модулей, разработанных с использованием классов Visual Component Library (VCL), нами было использовано косвенное обращение через API к MEX-функции, а из MEX-функции уже непосредственно к DLL, выполняющей определенную задачу. Промежуточные MEX-функции компилировались при помощи компилятора Visual C++, входящего в состав Microsoft Visual Studio® и имеющего полную совместимость с LIB, находящимися в дистрибутиве MATLAB. Таким образом, имеющиеся в наличии программные модули практически не подвергались никакой доработке.

На рис. 2 представлен интерфейс разработанного приложения MATLAB. Внутри окна MATLAB (1) располагается основное графическое окно про-

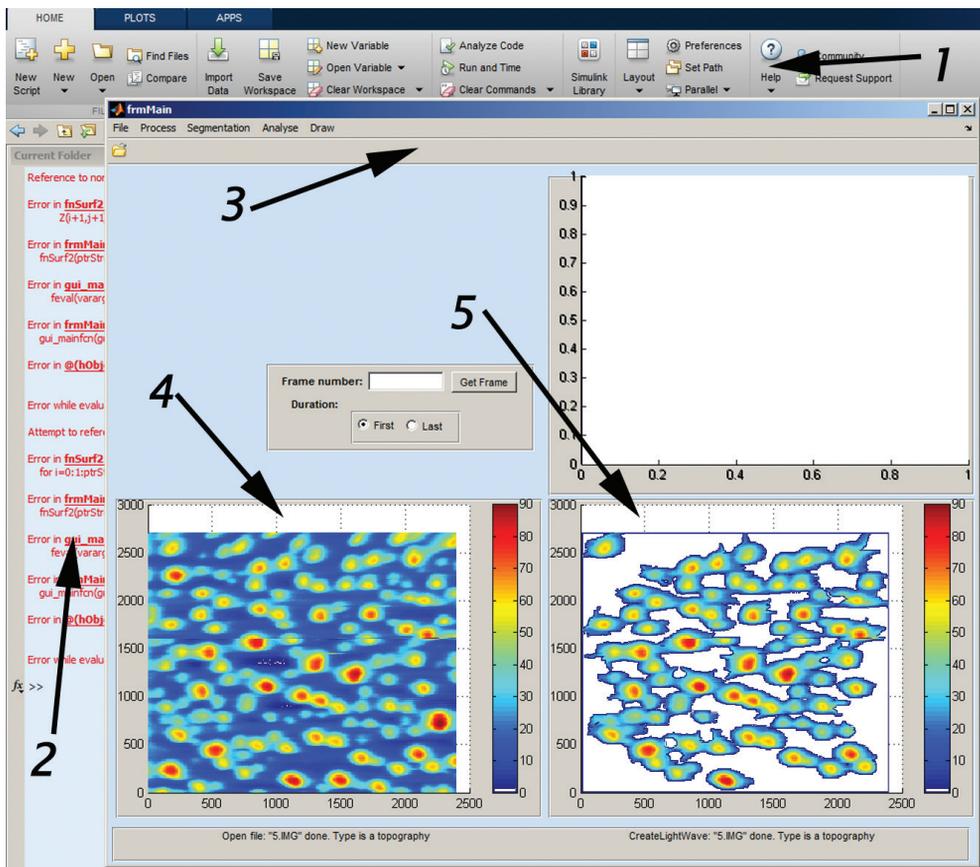


Рис. 2. Интерфейс приложения MATLAB: 1 – окно MATLAB, 2 – командное окно, 3 – окно графического интерфейса пользователя приложения MATLAB, 4 – первичное АСМ-изображение, 5 – сегментированное АСМ-изображение

граммы (3), вызванное при помощи команды, набранной в командном окне MATLAB (2). Графическое окно программы обладает командным меню, набором элементов интерфейса и элементами отображения графики. На диаграмме (4) выведено исходное АСМ-изображение, а на диаграмме (5) – сегментированное АСМ-изображение. Для получения подобной функциональности программы, работающей внутри среды MATLAB, к ней были подключены два ранее разработанных программных модуля – для чтения и записи файлов в оговоренных производителями микроскопа NT-форматах данных, а также сегментации АСМ-изображений.

Основной класс программного модуля для чтения и записи файлов TFileImages работает с классами, отвечающими за работу с конкретными форматами файлов, т. н. файловыми фильтрами. Классы файловых фильтров содержатся в статически линкуемой библиотеке HeadersImage.lib. В свою очередь, они отвечают за форматы данных:

THeaderBitmap – файл BMP-изображения;
THeaderDATA – файл представления данных в виде двумерной ASCII-матрицы;

THeaderDI – файл формата данных DI;

THeaderImage – файл формата данных Image;

THeaderSPMPPM – файл формата данных SPM.

Заключение. Разработана программная архитектура, позволяющая использовать возможности программы MATLAB для обработки результатов АСМ, при помощи обращения из визуального приложения MATLAB к ранее разработанным программным модулям. Реализованный подход к программированию позволяет осуществлять коллективную разработку программы в рамках легко оговариваемых правил и быстро масштабировать приложение за счет параллельных вычислений MATLAB и применения MATLAB Production Server для аналитики в веб-приложениях.

Решена проблема, связанная с прекращением поддержки в современных версиях программы MATLAB C-компиляторов сторонних производителей.

Разработано приложение MATLAB с визуальным пользовательским интерфейсом для подключения программного модуля, работающего с форматами файлов АСМ-данных, а также сегментирующего АСМ-изображение.

Литература

1. An open exchange for the MATLAB and Simulink user community [Электронный ресурс] / The MathWorks, Inc. – Natick, USA, 1994–2018. – Режим доступа: https://www.mathworks.com/matlabcentral/index.html?s_cid=pl_mlc. – Дата доступа: 24.05.2018.
2. Суслов, А. А. Использование программного пакета «SurfaceXplorer» для обработки, визуализации и анализа СЗМ-изображений / А. А. Суслов, Д. И. Шашолко // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : VII Международный семинар : сб. докл. ; Минск, 1–3 нояб. 2006 г. / ИТМО НАН Беларуси. – Минск, 2006. – С. 195–201.
3. Игнатовский, М. И. Методы сегментации АСМ, СТМ-изображений. Распознавание и описание кластерных объектов поверхности в нанодиапазоне / М. И. Игнатовский / IV Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ-4) : сб. докл. / ИММС НАН Беларуси, Минск, 24–25 окт. 2000 г. – Гомель, 2000. – С. 122–126.
4. Ihnatouski, M. I. Nanostructural investigations of optical materials and devices surfaces by means of scanning probe microscopy / M. I. Ihnatouski, A. I. Sviridenok // Proceedings of 8th International Conference on laser and Fiber – Optical Networks Modeling, Kharkiv, Ukraine, June 29 – July 1, 2006 / Kharkiv National University of Radio Electronics. – Kharkiv, 2006. – С. 352–355.
5. Encyclopedia for Developers [Электронный ресурс] / Far Manager, 1996–2018. – Режим доступа: <https://api.farmanager.com/ru/index.html>. – Дата доступа: 24.05.2018.
6. Карелин, Н. В. Расширение возможностей обработки данных сканирующей зондовой микроскопии в программе SurfaceXplorer с помощью пакета Matlab / Н. В. Карелин, А. С. Томко // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 149–152.

ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В АРХЕОЛОГИИ

С. А. Филатов, Е. В. Батырев, Г. С. Кучинский,
О. С. Филатова, М. Н. Долгих

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

В настоящее время методы зондовой микроскопии широко используются при проведении археологических исследований. Возможность диагностики наноструктур исследуемых археологических артефактов, неразрушающие методы локальных свойств поверхности, основанных на регистрации взаимодействия зонда с изучаемой поверхностью, элементное картирование – сочетание возможностей зондовой микроскопии и микроанализа определяют уникальные возможности современных зондовых методов в археологии [1–4].

Ключевые слова: зондовая микроскопия, археология, микроструктура поверхности.

Введение. В современной практике к наиболее часто исследуемым материалам археологических артефактов относятся керамика, металлы и стекло. Керамика является первым искусственным материалом, созданным человеком, что определяет исключительный интерес к ее исследованию методами зондовой микроскопии и микроанализа [5–8]. Комплексное исследование античной керамики позволяет определить особенности ее производства, источники сырья и место изготовления. При исследованиях археологических металлических объектов чаще всего исследуются археологические бронзы – сплавы меди с мышьяком или оловом и железные изделия. Следует отметить, что, как правило, в исследуемых образцах распределение элементов в твердом растворе неравномерное и помимо основных фаз в сплавах присутствуют многочисленные включения, что требует использования специальных методов зондового анализа при характеристике образцов. Железные изделия, как и бронзовые, фазово неоднородны, анализ содержания углерода, исследование морфологии и микроструктурных особенностей цементитов позволяют предположить особенности использованных технологических приемов обработки металла [9]. При проведении исследований локальный характер микроанализа (EDS) требует интегрирования результатов анализа по площади образца для характеристики объекта исследования в целом. Уникальность объектов исследования требует обеспечения неразрушающего контроля поверхности образца и затрудняет изучение внутренней структуры образцов.

Наряду с известными достоинствами: возможностью неразрушающего анализа, получением информации о структуре материала, микроструктурных

особенностях, химическом составе, необходимыми условиями получения корректных данных – является необходимостью изучения как микро-, так и макроструктуры артефактов, исследование их однородности, определение наиболее представительных участков образца с учетом структурной неоднородности и возможных нарушений структуры поверхности (наличия наслоений, коррозии, следов покрытий). При этом применение стандартных методов пробоподготовки, включающих полировку или травление участка поверхности артефакта, недопустимо, как и применение других разрушающих методов, связанных с изменением структуры поверхности.

К перспективным направлениям применения зондовых методов микроскопии и анализа можно отнести разработку методик датирования археологических артефактов и методик определения источников сырья, необходимых для исследования ремесла, торговли или межрегиональных взаимосвязей. Зондовый микроанализ неорганических материалов из различных источников и месторождений может быть эффективным при условии анализа примесей редких элементов (таких как скандий и теллур), на уровне единиц *ppm*, что также определяет необходимость составления каталогов материалов с известной областью происхождения.

Материалы и методы исследования. Роль современных методов зондовой микроскопии и микроанализа была подтверждена при выполнении исследований артефактов из Туровского городища, представленных Институтом истории НАН Беларуси. Анализ проводился использованием растрового электронного микроскопа Supra 55 (Carl Zeiss, Германия) с системой микроанализа INCA350 (Oxford Instruments, Великобритания), ИК-Фурье и Рамановского спектрометра Nicolet 550 (Thermo, США), микроскопов Olympus 55 (Olympus, Япония) и опытного образца атомно-силового микроскопа, совмещенного с флуоресцентным микроскопом.

Результаты исследований и их обсуждение. Исследование проходило с помощью растрового электронного микроскопа Supra 55, с вакуумной камерой большого размера, что позволило проводить неразрушающие исследования артефактов (рис. 1).

В ходе исследований были определены особенности геометрии и микроструктуры поверхности образцов. Было, в частности, установлено, что на поверхности образцов имеются следы микротрещин и окислов (рис 2, 3).

Для исследования элементного состава была выбрана, как наиболее представительная, центральная часть образца с наименьшими следами коррозии и окислов. Микроструктура и морфология образца, наличие остаточных деформаций позволяют предположить, что образец был создан методом отливки с последующим выдавливанием рисунка.

На рис. 4 представлен фрагмент поверхности образца с изображением характерной формы, полученного выдавливанием на глубину более 250 мкм, предположительно с помощью специального инструмента.

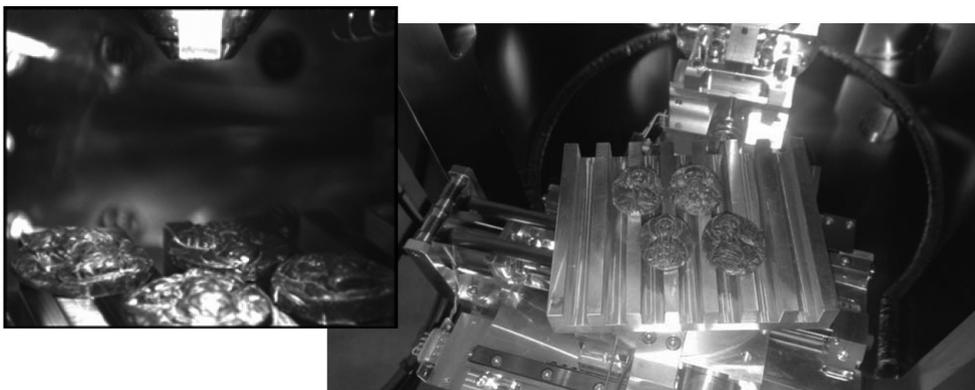


Рис. 1. Исследуемые образцы в камере растрового электронного микроскопа

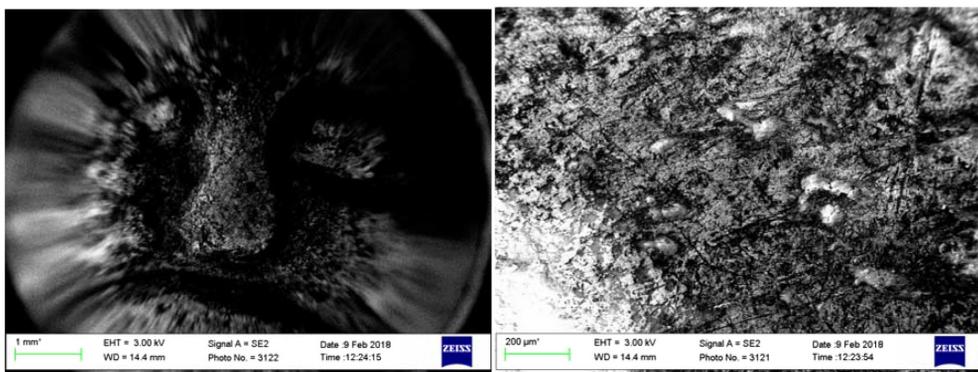


Рис. 2. Изображение фрагмента поверхности образца во вторичных электронах

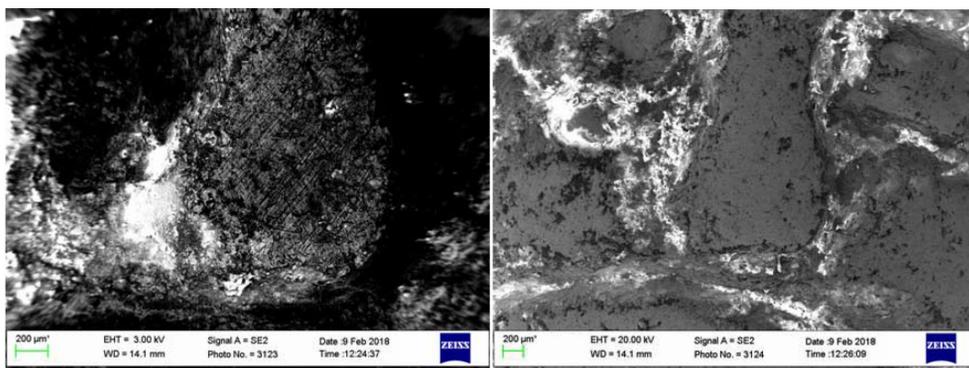


Рис. 3. Изображение фрагмента поверхности центральной части образца во вторичных электронах, ускоряющее напряжение 3кВ

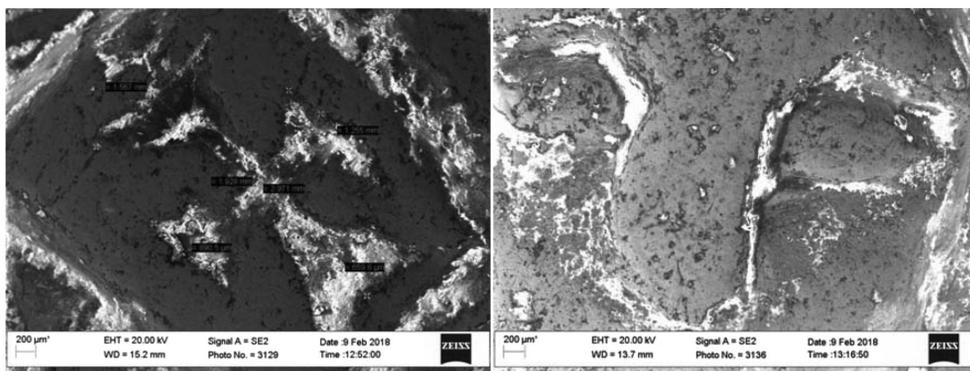


Рис. 4. Изображение фрагментов поверхности исследуемых образцов во вторичных электронах, ускоряющее напряжение 20 кВ

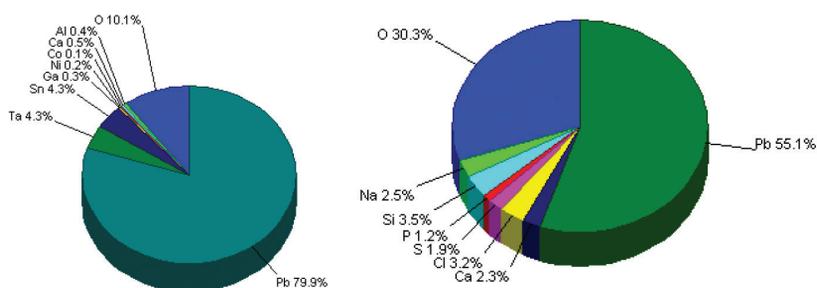


Рис. 5. Элементный состав поверхности образца 1 (области 1 и 2) в весовых %

Микроанализ элементного состава поверхности образцов позволил установить характерное соотношение в элементном составе поверхностного слоя образцов. В центральной части образца содержание свинца составляет 79,9 %, доля кислорода в окислах 10 %. В периферийных участках содержание свинца составляет 55,1 %, кислорода в окислах 30,3 %, что может быть связано как с коррозией поверхности образца, так и с возможным покрытием слоем краски (рис. 5).

Основные погрешности в определении элементного состава поверхностного слоя образца связаны с неполированной поверхностью образца (рис. 6). Анализ поверхности образцов с помощью методов Рамановской спектроскопии и флуоресцентной микроскопии подтвердил наличие слоя окислов на поверхности всех образцов (рис. 7).

Закключение. Проведенный анализ позволил сделать вывод об одновременном изготовлении всех представленных образцов из одного материала (свинец с чистотой >83 %) с применением техники литья в форму с последующей обработкой (проработкой) деталей с помощью специальных инструментов (нанесение рисунка фрагментов на поверхности артефактов). Микроструктура поверхности всех образцов и техника формирования изображений идентичны.

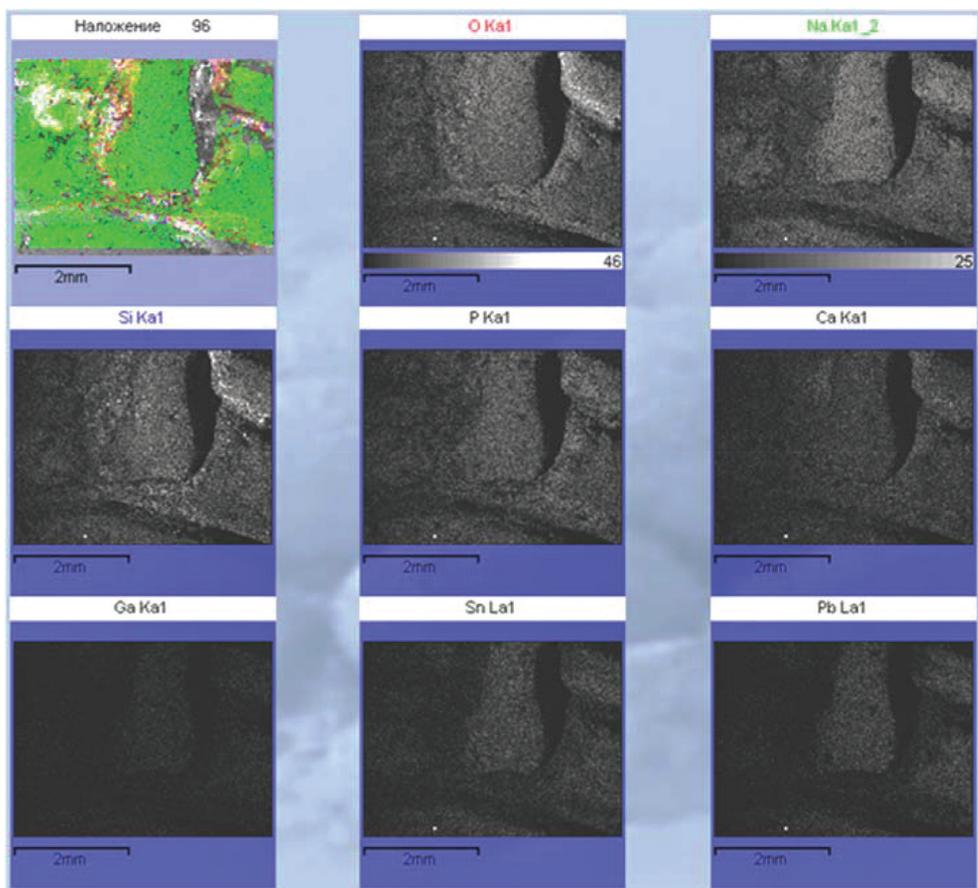


Рис. 6. Характерное распределение химических элементов по поверхности образца

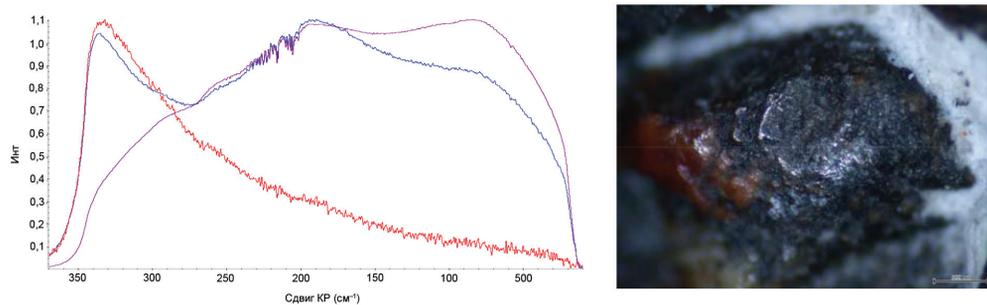


Рис. 7. Характерные спектры люминесценции локальных участков окислов на поверхности образцов (справа – анализируемый фрагмент поверхности образца)

Литература

1. Рид, С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. – М. : Техносфера, 2008. – 232 с.
2. Maniatis, Y. Technological Examination of Neolithic-Bronze Age Pottery from Central and Southeast Europe/ Y. Maniatis, M. S. Tite // Journal of Archaeological Science. – 1981. – № 8. – P. 59–76.
3. Hein, A. Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study / A. Hein [et al.] // Analyst. – 2002. – № 127 (4). – P. 542–553.
4. Tite, M. S. The Use of Scanning Electron Microscopy in the Technological Examination of Ancient Ceramics / M. S. Tite, I. C. Freestone, N. D. Meeks, M. Bimson // Ceramics as Archaeological Material. Washington. – 1982. – P. 109–120.
5. Актуальные проблемы изучения древнего гончарства / под ред. А. А. Бобринского. – Самара : СамГПУ, 1999. – 233 с.
6. Поташева, И. М. Возможности применения микронного анализа образцов круговой керамики к изучению технологии древнего гончарства карелов в эпоху Средневековья / И. М. Поташева, С. Ю. Чаженгина, С. А. Светов // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер.: Естественные и технические науки. – 2013. – № 8 (137). – С. 44–50.
7. Сайко, Э. В. Методы микроскопии в исследовании древней керамики / Э. В. Сайко, И. С. Жушиховская. – Владивосток : ДВО АН СССР, 1990. – 52 с.
8. Хорошун, Т. А. Физико-химическое исследование неолитической керамики южной Карелии / Т. А. Хорошун // Вестник Поморского университета. – 2008. – № 3. – С. 100–103.
9. Попов, Ю. В. Состав отходов бронзолитейного производства Елизаветовского скифо-античного городища по данным электронно-зондовой микроскопии и микроанализа / Ю. В. Попов, В. Г. Рылов // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1. – С. 110–114.

УДК 528.854

ВЫДЕЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛНОВОГО ВЫРАЩИВАНИЯ ОБЛАСТЕЙ ЛОКАЛЬНЫХ МАКСИМУМОВ

**В. В. Рабцевич¹, В. Ю. Цветков¹, М. Ю. Ловецкий¹,
Т. А. Кузнецова², С. А. Чижик²**

*¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь*

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

Разработан алгоритм сегментации изображений атомной силовой микроскопии на основе регрессивного волнового выращивания областей локальных максимумов. Произведено сравнение методов сегментации на основе индекса структурного подобия (SSIM) и нормированной ошибки.

Ключевые слова: сегментация, АСМ-изображения, индекс структурного подобия.

Введение. Цель сегментации заключается в структурном представлении изображения для его дальнейшего анализа. Результатом является множество сегментов, в которых соседние пиксели объединены по заданной характеристике.

Особенность рассматриваемых в данной статье АСМ-изображений (изображений, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии) заключается в том, что яркость каждого отдельного фрагмента несет информацию о высоте его расположения в пространстве [1].

Алгоритм регрессивного волнового выращивания областей локальных максимумов был разработан с учетом особенностей АСМ-изображений. На первом этапе работы алгоритма происходит поиск пикселей с максимальной яркостью. Далее найденные пиксели разбиваются на отдельные области и в каждой из них происходит поиск и присоединение соседей по заданному критерию. После этого осуществляется переход на уровень ниже. Цикл повторяется, пока не будет достигнут заданный минимум [2].

Результаты и обсуждение. Для объективной оценки количества пикселей избыточной и недостаточной сегментации результатов был сформирован набор из 3 тестовых АСМ-изображений. Первая АСМ-матрица задает расположение 9 полусфер одинаковой высоты (рис. 1, *а*), вторая – 9 полусфер на разной высоте (рис. 1, *б*) и третья – 9 торов и пирамид из фрагментов сфер (рис. 1, *в*). Для оценки ошибок сегментации используется бинарная маска (рис. 1, *г*).

Полученные посредством различных алгоритмов матрицы сегментации сопоставляются с этой маской, и вычисляется нормированная ошибка E_s сегментации [1].

В качестве основных видов сегментации для сравнения был выбран алгоритм маркерного морфологического водораздела и водораздел по классическому алгоритму Винсента-Солли. Все алгоритмы были реализованы в Matlab. На рис. 2–4 приведены изображения матриц сегментации 3 тестовых АСМ-изображений.

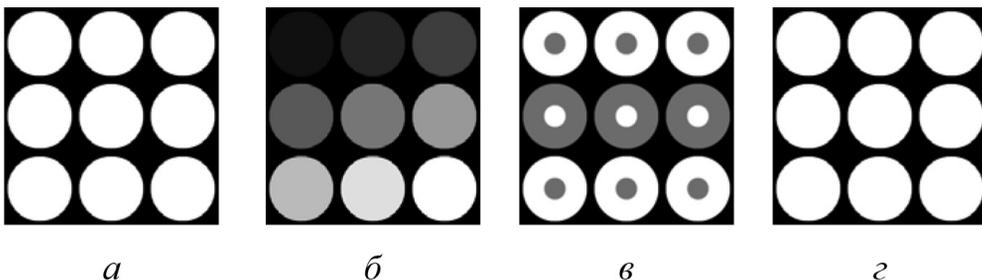


Рис. 1. Тестовые АСМ-изображения: *а* – АСМ-1; *б* – АСМ-2; *в* – АСМ-3; *г* – бинарная маска

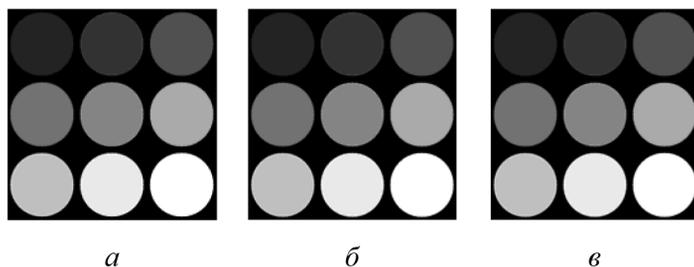


Рис. 2. Результаты сегментации тестовых АСМ-изображений алгоритмом регрессивного волнового выращивания областей

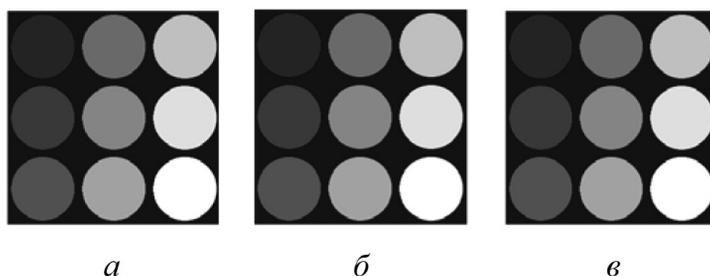


Рис. 3. Результаты сегментации тестовых АСМ-изображений для алгоритма маркерного морфологического водораздела

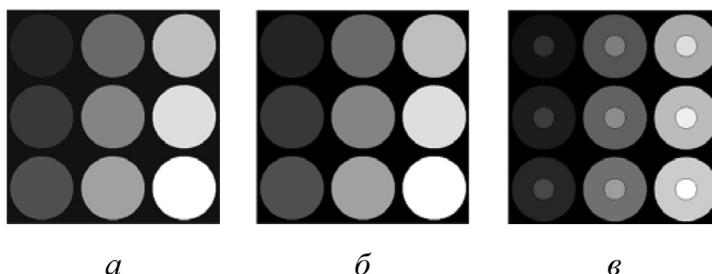


Рис. 4. Результаты сегментации тестовых АСМ-изображений для алгоритма водораздела по классическому алгоритму Винсента-Солли

Для исследуемых алгоритмов в табл. 1 приведены значения нормированной ошибки E_s [1]. Из табл. следует, что предложенный алгоритм регрессивного волнового выращивания областей локальных минимумов обеспечивает сегментацию тестовых изображений без ошибок. Остальные алгоритмы сегментируют все тестовые АСМ-изображения с ошибками, возникающими из-за избыточной или недостаточной сегментации.

Для дальнейшего анализа были подобраны АСМ-изображения с различными вариантами размещения элементов: решетка (рис. 5, а), пирамида (рис. 5, б), группа связанных элементов (рис. 5, в, г), группа однородных одиночных элементов (рис. 5, д) и полосы (рис. 5, е).

Таблица 1. Значения нормированных ошибок сегментации тестовых АСМ-изображений

Изображения	Значения нормированных ошибок сегментации ($\times 10^{-3}$) для алгоритмов:		
	Регрессивного волнового выращивания областей локальных максимумов	Маркерный водораздел	Водораздел по алгоритму Винсента-Солли
АСМ-1	0	39,9	34,9
АСМ-2	0	39,9	35,0
АСМ-3	0	17,9	73,6

Далее представлены результаты работы разработанного алгоритма регрессивного волнового выращивания областей (рис. 6) [1], алгоритма маркерного морфологического водораздела без участия оператора (рис. 7) [3] и водораздела по классическому алгоритму Винсента-Солли (рис. 8) [4].

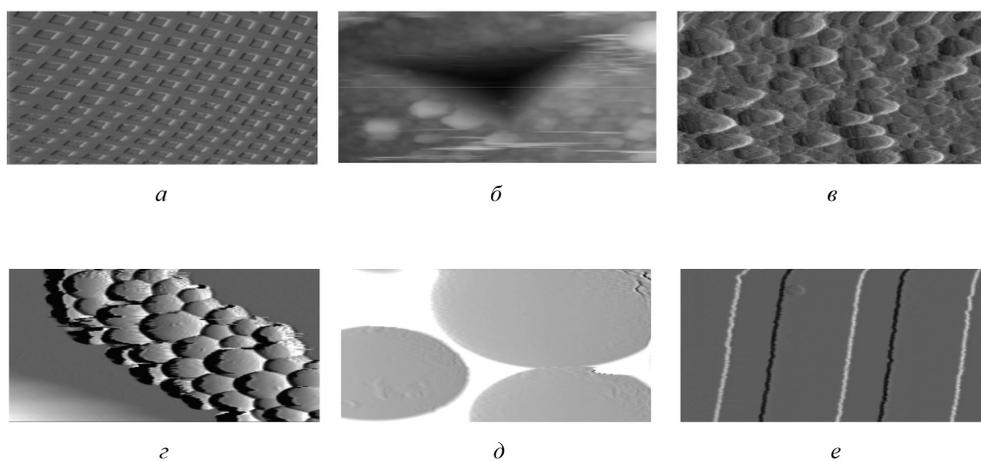


Рис. 5. АСМ-изображения

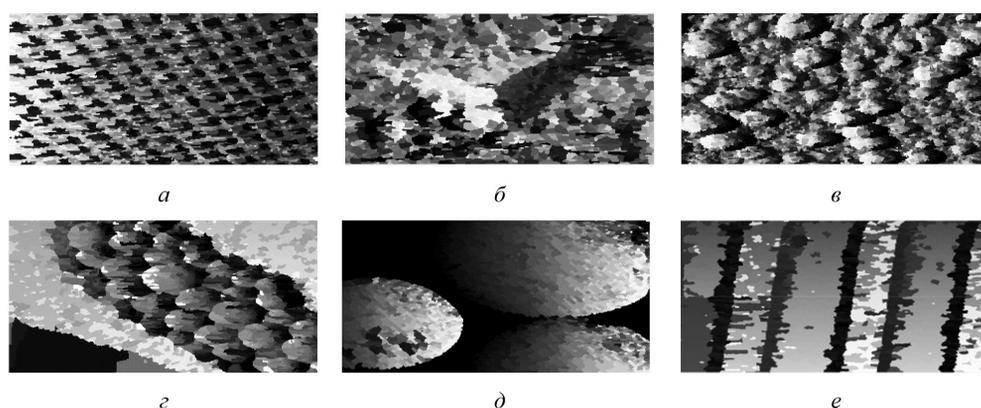


Рис. 6. Результат работы регрессивного волнового алгоритма выращивания областей

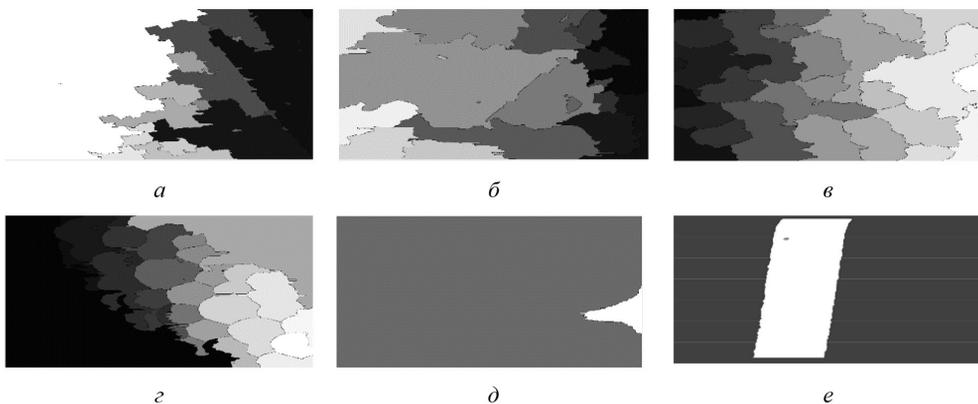


Рис. 7. Результат работы алгоритма маркерного морфологического водораздела

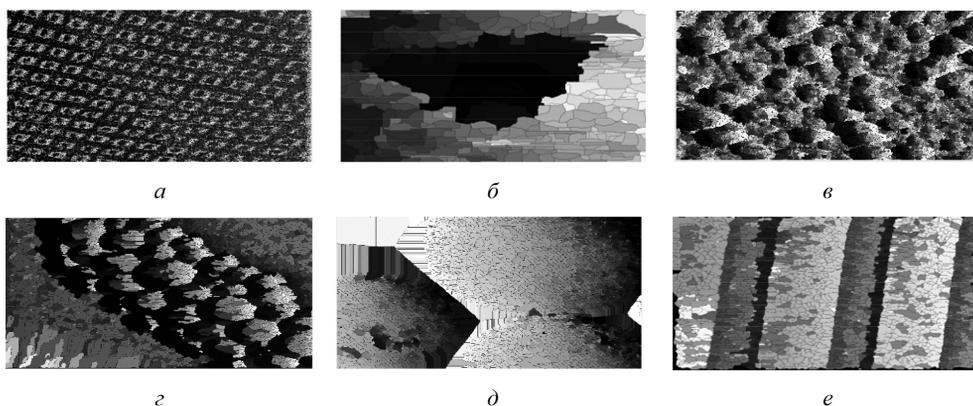


Рис. 8. Результат работы водораздела по классическому алгоритму Винсента-Солли

По полученным результатам произвели сравнение каждого сегментированного изображения с исходным, представленным на рис. 5 с помощью индекса структурного подобия [5]. Результаты свели в табл. 2.

Таблица 2. Оценка результаты работы алгоритмов сегментации с помощью SSIM

Изображение	Регрессивный волновой алгоритм выращивания областей	Маркерный водораздел	Водораздел по алгоритму Винсента-Солли
1	0.695	0.165	0.006
2	0.570	0.190	0.438
3	0.549	0.220	0.031
4	0.542	0.176	0.193
5	0.662	0.010	0.294
6	0.678	0.048	0.249
Среднее значение	0.621	0.135	0.613

Из табл. следует, что наибольшим индексом структурного подобия обладает разработанный алгоритм регрессивного волнового выращивания областей, среднее значение которого больше, чем у алгоритма маркерного морфологического водораздела, в 4,569 раза и в 2,964 раза больше, чем у водораздела по классическому алгоритму Винсента-Солли.

Как видно из представленных данных, алгоритм регрессивного волнового выращивания областей локальных максимумов дает возможность получить сегменты на исходном изображении с наибольшим индексом структурного подобия, водораздел по классическому алгоритму Винсента-Солли приводит к возникновению лишних сегментов. Метод морфологического маркерного водораздела без участия оператора приводит в свою очередь к недостаточной сегментации изображений.

Заключение. Разработан алгоритм сегментации на основе регрессивного волнового выращивания областей локальных максимумов, учитывающий особенности АСМ-изображений. Это позволило устранить ошибки сегментации АСМ-изображений, характерные для алгоритмов водоразделов. Анализ результатов сегментации с помощью индекса структурного подобия показал, что алгоритм регрессивного волнового выращивания областей локальных максимумов обеспечивает в среднем в 4,569 раза больше, чем у маркерного морфологического водораздела без участия оператора и в 2,964 раза больше, чем у водораздела по классическому алгоритму Винсента-Солли.

Литература

1. Рабцевич, В. В. Алгоритм регрессивного волнового выращивания областей АСМ-изображений / В. В. Рабцевич, В. Ю. Цветков // Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных: материалы междунар. науч.-техн. семинара. В 2 ч. Ч. 2 (Минск, апрель-декабрь 2016 г.). – Минск.: БГУИР, 2016. – С. 41–47.
2. Рабцевич, В. В. Оценка ошибок сегментации АСМ-изображений / В. В. Рабцевич, А. Т. Нгуен, В. Ю. Цветков // BIG DATA Advanced Analytics: collection of materials of the fourth international scientific and practical conference, Minsk, Belarus, May 3–4, 2018 / editorial board: M. Batura [etc.]. – Minsk, BSUIR, 2018. – P. 373–377.
3. Гонсалес, Р. Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р. Вудс. – М.: Техносфера, 2005. – 1007 с.
4. Vincent L. Watershed in Digital Spaces: an efficient algorithm based on immersion simulation / L. Vincent, P. Sollie // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1991. – Vol. 13. – P. 583–598.
5. Wang Z. Image quality assessment: From error visibility to structural similarity / Z. Wang, A. C. Bovik, H. R. Sheikh, E. P. Simoncelli // IEEE Transactions on Image Processing. – 2004. – Vol. 13, №. 4. – P. 600–612.

ABSTRACTS

PLENARY SESSION

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CLUSTER «NANODIAGNOSTICS AND SCANNING PROBE TECHNOLOGIES» IN BELARUS

S. A. Chizhik¹, T. A. Kuznetsova¹, S. A. Filatov¹, L. V. Markova², V. A. Pilipenko³,
A. N. Rahozhnik⁴, V. B. Makarevich⁵

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus*

²*Centre for Collective Use «Research and Testing of Materials of the Powder Metallurgy State Scientific Institute», PM SSPA, Minsk, Belarus*

³*The Scientific and Technical Centre «Belmikrosistemy» Joint Stock Company «INTEGRAL», Minsk, Belarus*

⁴*«Optoelectronic Systems» Open Joint-Stock Company of the Planar Holding, Minsk, Belarus*

⁵*Republican Unitary Enterprise «Belarusian State Institute of Metrology», Minsk, Belarus*

Annotation. The article describes the structure of the Republican Scientific and Technological Centre for Nanodiagnosics and Scanning Probe Technologies, which includes academic, university and branch science organizations. The main tasks and objectives of the Centre are described.

Keywords: nanoindustry, nanometrology, associative cluster, scanning probe technologies, task of centre.

THE EXTERNAL PRESSURE ROLE IN NANOMODIFIED POLYMER COMPOSITES FORMATION

A. I. Sviridenok, A. V. Krautsevich, L. I. Shashura

Grodno Branch «Research Center of Resources-Saving Problems» of A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

Abstract. A brief analysis of the possible reasons for the discrepancy between the theoretical assumptions of the expected multiple increase in the physical and mechanical characteristics of industrial polymer composites by thermoplastics nanomodification due to the formation of poorly studied complexes of various morphological structures is presented. In this connection, the necessity of engineering and technological research activating for new polymers modernization solutions is being discussed, in particular, by the effect of increased pressures when dispersing liquid nanoparticles in aggregates and creating conditions for mechanical compaction of the nanostructures in the polymer matrix.

Keywords: nanocomposites, nanosuspensions, dispersing, technological pressure, mechanical and physical properties.

MAGNETIC FORCE RESONANCE MICROSCOPY

V. L. Mironov

Institute for physics of microstructures RAS, Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. We review the methods of scanning probe microscopy based on the interaction between magnetic probe and investigated samples. The main attention is devoted to magnetic force microscopy, eddy current microscopy and magnetic resonance force microscopy. The applications of these methods to the investigations of ferromagnetic nanostructures are discussed.

Keywords: magnetic force microscopy, eddy current microscopy, magnetic resonance force microscopy.

NANOMOTION BASED DETECTION OF LIVING ORGANISM: MEDICAL AND ASTROBIOLOGICAL APPLICATIONS

S. Kasas¹, P. Stupar¹, A. Murray², L. Venturelli¹, Z. Harrold², W. Chomiccki¹, R. Foschia¹,
A. C. Kohler¹, V. Pfannenstill³, K. Guérin¹, A. Malovichko¹, G. Dietler¹

¹*Laboratoire de Physique de la Matière Vivante, EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland*

²*Division of Earth and Ecosystem Sciences, DRI, Reno, Nevada, USA*

³*Technische Universität Wien, Institute of Applied Physics,
Wiedner Hauptstrasse 8-10, 1040 Wien, Austria*

Abstract. We recently demonstrated that the presence of living organisms onto an AFM cantilever induces nanometric scale oscillations of the lever [1]. The oscillations are detected relatively easily by using traditional AFMs or dedicated homemade devices. This technique can be applied to rapidly detect pathogens antibiotic susceptibility [2, 3], cancer cells sensitivity to antimetabolic drugs or assessing the presence of living organisms in hostile environment in a chemistry independent way [5].

Keywords: atomic force microscopy, nanomotion, life detection.

EFFECT OF OXYGEN ON MECHANICAL PROPERTIES OF Cr-O-N AND Zr-O-N COATINGS DEPOSITED USING CATHODIC ARC EVAPORATION

B. Warcholinski¹, A. Gilewicz¹, A. S. Kuprin², G. N. Tolmachova², V. D. Ovcharenko²,
T. A. Kuznetsova³, V. A. Lapitskaya³, S. A. Chizhik³

¹*Koszalin University of Technology, Faculty of Technology and Education, Koszalin Poland*

²*National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, Ukraine*

³*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS Belarus, Minsk, Belarus*

Abstract. The structure and selected mechanical properties of CrN and ZrN and above coatings with 20 % oxygen addition were studied. The crystalline structure of all deposited coatings is cubic. The lattice parameter is a little higher compared to standards. It indicates on compressive stress generated during coating deposition. Oxygen addition results in lattice parameter increase and crystallite size decrease. Despite lower hardness the CrN coating show better tribological properties compared to ZrN one. It has lower coefficient of friction and wear rate. The coatings with oxygen show improved tribological properties.

Keywords: CrN, ZrN, structure, mechanical properties.

**THE EFFECT OF TEMPERATURE AND COMPOSITIONAL FACTORS
ON THE FORMATION OF THE DOMAIN STRUCTURE OF TRYGLYCINE SULFATE
ACCORDING TO ATOMIC FORCE MICROSCOPY**

A. L. Tolstikhina

*Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics» of Russian Academy
of Sciences, Moscow, Russia*

Abstract. Demonstrated the possibilities of electric methods of atomic force microscopy to study the domain structure and domain walls in ferroelectric crystals of triglycine sulfate (TGS). Scanning capacitance microscopy was used to study the spatial distribution of capacitance and the configuration of the domain boundaries of triglycine sulfate crystals with a growth periodic impurity structure. It is shown that the contrast of capacitive image is formed in regions with a gradient of impurity concentration and at the domain boundaries, which allows one to establish the relationship between the defect and domain structure of crystal.

Keywords: atomic force microscopy, piezoelectric force microscopy, scanning capacitance microscopy, ferroelectrics.

**STICKING AND SLIPPING STATES IN THE PROBE-SAMPLE INTERACTION
AND INFORMATIVE NANOMECHANICAL MEASUREMENTS
IN THE ATOMIC-FORCE MICROSCOPE**

A. V. Ankudinov^{1,2}

*¹Ioffe Institute, Saint-Petersburg, Russia
²ITMO University, Saint-Petersburg, Russia*

Abstract. The effect of friction on the accuracy of nanomechanical experiments in an atomic force microscope is discussed. The results of calculations of deformations in the console-probe-sample system are compared with the data of measurements on test samples, as well as on native neurons, erythrocytes and fibroblasts.

Keywords: atomic force microscopy, slipping; sticking, living cells.

Session 1

PHYSICS AND MECHANICS OF MICRO- AND NANOSTRUCTURES

**PHASE TRANSITION AT THERMAL ANNEALING OF $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ AMORPHOUS
FILMS PREPARED IN ELECTRIC FIELD**

E. Sh. Alekperov, N. F. Qahramanov, E. S. Qarayev, S. A. Sadraddinov

Baku State University, Baku, Azerbaijan

Abstract. The crystallization of $TlInS_2$ amorphous films doped by Sn impurities in three crystal systems has been investigated by the method of kinematic electron diffraction. It is shown that the crystallization of amorphous films 30 nm in thickness obtained in vacuum by thermal method in electrical field is described by Avraami-Kolmogorov analytical expression $Vt = V_0[1 - \exp(-ktm)]$. According to kinematical electron diffraction patterns the influence of Sn impurity in electrical field on the measure of growth, values of crystallization activation energy for three crystal systems of amorphous films and unit cell lattice parameters of crystallizing samples have been determined. The crystallization temperature region and effective activation energy increase during the phase transition processes in amorphous films.

Keywords: crystallization, thin films, electron diffraction, doping.

SURFACE TOPOGRAPHY OF SUBMICRON FILMS OF THE GaSb-CrSb EUTECTIC COMPOSITE

A. I. Turovets², S. M. Baraishuk¹, T. M. Tkachenko¹, R. N. Rahimov²,
I. Kh. Mamedov³, D. G. Arasly², A. A. Khalilova²

¹*Belarusian state agrarian technical university, Minsk, Belarus*

²*Institute of physics of NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

³*National academy of aviation of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

Abstract. The paper discusses thin films of the semiconductor GaSb-CrSb eutectic composite obtained by the «flash evaporation» method. The microstructures, the surface relief, the uniformity of the coating deposition, the thickness of the applied coating by the atomic force microscopy method were estimated.

Keywords: eutectic composite, submicron film, surface topology, fractal dimension, coating thickness.

THE STUDY OF NANO HARDNESS STRUCTURAL COMPONENTS OF 2003 ALUMINUM ALLOY MODIFIED BY NICKEL LIGATURE

A. V. Goncharov, Ri Khosen, E. Kh. Ri

Pacific National University, Khabarovsk, Russia

Abstract. The article presents the results of micro-x-ray spectral analysis of elements and measurement of micro- and nanohardness of structural components of non- and modified Nickel ligature in the amount of 2.5 wt.% alloy 2003. The existence of a correlation between the change of micro- and nanohardness of structural components is established. It was found that two types of solid solutions Cu, Mn and Ti in aluminum with different copper content, which have different micro- and nanohardness, crystallize in the alloys under study.

Keywords: atomic-force microscopy, nanohardness, ligature alloy, intermetallics.

MFM STUDIES OF THE FILMS AND NANOINTS MODIFIED DOMAIN STRUCTURE

O. L. Ermolaeva, V. L. Mironov, N. S. Gusev

Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. This paper present the result of the experimental study of the magnetization distribution features in multilayer exchange coupled systems CoPt-Co, consisting of films with «easy axis» anisotropy and «easy-plane» anisotropy. The depending of magnetization reversal curves and domain structure on the ratio of the films thickness with perpendicular CoPt and Co films with in-plane anisotropy showed that the coating layer in a multilayer structure Co CoPt-Co changes its domain structure and magnetic anisotropy. In addition the analogous effects are considered at the CoPt nanowires partially coated with a Co layer.

Keywords: magnetic force microscopy, domain structure, ferromagnet with perpendicular magnetization, nanowires.

EVALUATION OF ADHESIONAL INTERACTION OF POLYIMIDE WITH MATERIALS OF SPACE- CRAFT EQUIPMENT BY METHODS OF MICROSCOPY

A. A. Zhukov¹, I. P. Smirnov¹, I. G. Goryacheva², M. N. Savvateev², D. L. Zagorskij²,
T. I. Muravyeva², O. O. Shcherbakova², N. N. Bolotnik²

¹Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia

²Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russia

Abstract. The paper presents the results of investigation of surfaces with high adhesive ability to materials used in space technology. The object of the study was the so-called «dry» adhesive – polyimide. The method based on the use of the functionality of a scanning probe microscope was applied to estimate its adhesion properties. A technique for applying polyimide to the probe of a scanning probe microscope was developed. Then measurement of the «sticking» force by the force-distance curve method was carried out. It is shown that the proposed «dry» adhesive has a great strength of the so-called «adhesion strength» – 60–300 N / cm². This makes possible its practical application for fixing individual parts in the spacecrafts.

Keywords: probe microscopy, structural materials, adhesive coatings.

METHODOLOGY OF ANALYZING THE A3B5 SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES PARAMETERS BY TUNNELING CVC METHOD

V. F. Kabanov, E. G. Glukhovskoy, M. V. Gavrikov

Saratov State University, Saratov, Russia

Abstract. Investigations of semiconductor nanoparticles of the A3B5 group by the method of differential normalized tunneling current-voltage characteristics (CVC) analysis were carried out. The results showed qualitative and quantitative agreement with the results of direct measurement methods.

Keywords: nanoparticles, quantum dots, indium antimonide, gallium arsenide, differential tunneling current-voltage characteristics.

STUDY OF THE STRUCTURE OF THE COMPOSITE AL+AL₂O₃ BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

D. S. Koleukh, A. S. Kaygorodov, S. V. Zayats, S. N. Pararin

Abstract. The structure of a metal matrix composite based on aluminum containing 6, 17 and 24 wt.% Al₂O₃ was studied by atomic force microscopy. The composite was prepared by the method of magnetic-pulse pressing from aluminum nanopowder obtained by the electric wire explosion method. More clearly expressed grain boundaries have samples compressed at 400 °C than samples obtained at room temperature. The structure of a composite subjected to dynamic plastic deformation is studied.

Keywords: metal matrix composite, scanning probe microscope, atomic force microscopy, electric wire explosion, magnetic pulse compaction, dynamic plastic deformation.

FEATURES OF CONTROLLED RECOVERY OF GRAPHENITE OXIDE FILMS WITH LASER IRRADIATION

I. A. Komarov¹, N. S. Struchkov², E. E. Danelyan¹

¹*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia*

²*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd, Russia*

Abstract. The paper discusses the application of combined SPM/Raman methods for studying the characteristics of reduced graphene oxide, which is used as a basis for the development of new generation biological sensors.

Keywords: grapheme, graphene oxide, laser, scanning probe microscopy (SPM), Raman spectroscopy.

DISK CRACK AT THE INTERFACE OF TWO INHOMOGENEOUS HALF-SPACES WITH DIFFERENT ELASTIC PROPERTIES

S. M. Aizikovich, L. I. Krenev

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

Annotation. The axisymmetric static problem for a disk crack of normal separation in an elastic inhomogeneous isotropic space with a non-symmetric change of young's modulus relative to the crack is considered. The process of approximate solution of the problem and determination of stress intensity factor, crack coast displacement and deformation of its axis is proposed.

Key words: disk crack, heterogeneity, strength.

SYNTHESIS OF PPX–PbSe NANOCOMPOSITE FILMS AND STUDING OF THEIR SURFACE STRUCTURE

E. P. Krinichnaya¹, O. P. Ivanova¹, S. A. Zavyalov², T. S. Zhuravleva¹

¹*N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia*

Abstract. Thin-film polymeric nanocomposites based on the poly(p-xylylene) matrix (PPX) and nanoparticles of lead selenide (PbSe) have been obtained by solid-phase cryochemical synthesis on the substrates from silicon and siall glass. The morphology of PPX–PbSe nanocomposites has been studied by atomic force microscopy (AFM). The characteristics of the morphological and structural changes of the film surfaces have been found at different PbSe nanoparticle concentrations ($C \approx 10 - 50$ vol.%) and substrate material. These changes point to a reorganization of the PPX–PbSe polymeric matrix. The mechanism of the formation of the nanostructured PPX–PbSe films is discussed.

Keywords: poly(p-xylylene), lead selenide, thin films, morphology, atomic force microscopy.

METHOD OF AFM-IMAGES' SPECTRAL ESTIMATES OF ERYTHROCYT SURFACES OF DIFFERENT MORPHOLOGICAL TYPES AT HYBRIDGE SPHEROCYTOSIS

I. E. Starodubtsev^{1,2}, Y. S. Kharin^{1,2}, M. S. Abramovich^{1,2}, M. N. Starodubtseva³

¹Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

³Gomel State Medical University, Gomel, Republic of Belarus

Abstract. At present atomic force microscopy (AFM) is starting to be widely used in medical and biological researches. In this connection, there is a need to develop new methods, algorithms and software for analyzing AFM-images of biological cell surfaces. In this paper, we proposed a method of analyzing AFM-images of erythrocyte surfaces by calculating their spectral estimates obtained by discrete Fourier transform for the AFM-images of cell surfaces. Periodograms were calculated for each scan line of the initial AFM-image (256 × 256 pixels) and smoothed by the Daniel window to obtain the estimations of spectral density. Then we calculated the median values of spectral density estimates for each frequency over all scan lines. The frequency range for the estimates divided into two segments for which the mean spectral density was calculated (D1 and D2). Each obtained pair of values (D1, D2) represents the point of two-dimensional space. We analyzed sets of such points for the AFM-images of different erythrocyte shapes (discocytes, spherocytes) of patients with hereditary spherocytosis. Differences of analyzed information signs for different morphological types of erythrocytes are established.

Keywords: atomic force microscopy, erythrocytes, discrete Fourier transform, spectral density.

STRUCTURE CHARACTERISTICS AND MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS METAL ALLOYS IN SYSTEM Fe–Cu–Nb–Si–B WITH A CHANGING OF AMORPHISATOR CONTENTS

V. V. Tkachev¹, A. K. Tsesarskaya¹, N. V. Ilin¹, G. S. Kraynova¹,
V. A. Ivanov¹, V. S. Plotnikov¹, A. N. Fedorets¹, N. F. Karpovich²

¹Far East Federal University, Sukhanova 8, Vladivostok, Russia

²Institute for Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia

Abstract. Carried out investigation of critical temperatures were determined using differential scanning calorimetry, electron-microscopic images of the structure in the initial and annealed to 700 °C state are given. Some features of magnetic properties are shown for different proportions of amorphous additives.

Keywords: amorphous-nanocrystalline metal foils, magnetic characteristics, structure, heating.

ELECTRO-INDUCED LITHOGRAPHY BY AFM

A. Yu. Shagurina¹, S. V. Kutrovskaya^{1,2}, A. F. Lelekova¹, O. A. Novikova¹

¹Stoletov Vladimir State University, Vladimir, Russia

²Russian Quantum Center, Skolkovo, Moscow Region, Russia

Abstract. The experiments on the formation of metallic planar nanostructures with a relief repeating the trajectory of the AFM probe and the parameters that affect their geometric dimensions have been carried out: height, width, uniformity in the layer, etc. For the first time, a method of electro-induced deposition of silver and/or gold clusters onto the surface of p-type silicon in the

presence of an external field was developed. The possibility of using such structures in optical elements, photoelectronic converters, optoelectronic devices of fiber optics, as well as the creation of photonic crystals (elements) on the basis of periodic structures is discussed.

Keywords: nanostructures, cluster, atomic force microscopy (AFM), probe lithography.

Session 2

CHARACTERISTICS OF NANOSTRUCTURAL MATERIALS

APPLICATION OF SEM, TEM AND APT FOR COMPLEX ANALYSIS OF IRRADIATED ZIRCONIUM ALLOYS MICROSTRUCTURE

**A. S. Frolov¹, E. A. Kuleshova^{1,2}, D. A. Maltsev¹, E. V. Alekseeva¹, S. V. Fedotova¹,
D. V. Safonov¹, I. V. Kozlov¹**

¹*NRC «Kurchatov institute», Moscow, Russia*

²*NRNU «MEPhI», Moscow, Russia*

Abstract. Complex studies using methods of scanning and transmission electron microscopy, as well as atom probe tomography were carried out to investigate microstructure and phase composition of fuel elements claddings. Claddings were fabricated of E110 zirconium alloy based on sponge zirconium. Investigations were provided in initial state and after reactor irradiation in the fuel assembly. This allowed us to identify microstructure changes which are responsible for the material properties degradation under the influence of operational factors.

Keywords: scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atom probe tomography (APT), microstructure, phase composition, zirconium alloy, fuel rod cladding, irradiation.

MAGNETIC STRUCTURE OF FULLERITE–NICKEL FILMS WITH THE DIFFERENT METAL CONTENTS

L. V. Baran

Belarusian State University, Minsk, Belarus

Abstract. By methods of the atomic-force and scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis and X-ray diffraction were investigated the structure and phase composition of fullerite-nickel films with differing metal content (2, 4, 6 at.% Ni) received from the combined atomic-molecular flow on substrates of the monocrystal silicon. Also there was established the dependence of the size of structural elements, magnetic structure and phase composition of the films upon the metal content.

Keywords: magnetic-force microscopy, a fullerite- nickel films, phase composition, magnetic structure.

ELECTRON-VIBRATIONAL TUNNEL SPECTROSCOPY OF POLYOXOMETHALLATES AND ULTRA SMALL METALLIC NANOPARTICLES

F. I. Dalidchik, E. M. Balashov, S. A. Kovalevskij

Semenov Institute of chemical physics RAS, Moscow, Russian Federation

Abstract. The methods of scanning tunnel electron-vibrational spectroscopy are extended to polyoxometallates (POM) and ultrasmall metal nanoparticles (USMNP). A new mechanism of formation in the tunnel spectra of nanostructures of negative differential resistances (NDRs) is found to be common to all the systems wherein the Wannier-Stark localization effect manifests itself. Bire-

sonance and multiresonance tunneling models are developed that take into account Coulomb effects (blockade type) and vibrational transitions accompanying the formation and destruction of intermediate quasistationary states. The results obtained form the basis for new variants of the STS, which allow one to determine the values of the electronic and vibrational parameters of single nanostructures at a single-molecular level. The possibilities of these variants are demonstrated by examples of polyoxometallates (H3PW12O40 and H5PW10V2O40) and ultrasmall metal nanoparticles (Au, Pt, Ni, Cu).

Keywords: STM, STS, vibrational transitions, Coulomb blockade, polyoxometallates, ultrasmall nanoparticles, negative differential resistance, resonance tunneling.

PROBE MICROSCOPY IN THE STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING NANOWIRES

D. L. Zagorskij¹, D. A. Bizyaev², S. A. Bedin^{1,3}, D. A. Cherkasov^{1,4}, D. V. Panov^{1,4}

¹*Institute of Crystallography of FSRC «Crystallography and Photonics», Moscow, Russia*

²*The Kazan E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute RAS, Kazan, Russia*

³*Moscow pedagogical state university, Moscow, Russia*

⁴*MIEM Higher School of Economics, Moscow, Russia*

Abstract. Polymeric porous matrices and arrays of metallic nanowires (NWs) obtained on the basis of these matrices by the method of template synthesis were studied. The main method of studying was probe microscopy. The method of «spreading resistance» made it possible to detect copper NPs and to evaluate their conductivity. The method of magneto-force microscopy was used to study samples without a magnetic field, after applying a magnetic field, and also when applying a magnetic field along and across the NWs. The character of the magnetization reversal is shown and the role of the mutual influence of neighboring NWs is established.

Keywords: nanowires, probe microscopy, magnetic force microscopy.

MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF THIN NI-FE FILMS, OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION

T. I. Zubar¹, T. A. Kuznetsova¹, S. A. Chizhik¹, B. I. Mitrin², E. V. Sadyrin², S. V. Trukhanov³, D. I. Tishkevich³, A. V. Trukhanov³

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

²*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

³*SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus*

Abstract. The correlation between technological regimes of electrodeposition and microstructure for Ni-Fe films was discussed. Thin Ni-Fe films were produced via electrodeposition onto silicon substrate using direct current and pulse (with different pulse durations) regimes. Analysis of the microstructure evolution revealed the changing mechanism of the films growth from the island film growth to the layer by layer mechanism with the shortening of the pulse duration less than 10 ms. This behavior was explained by an increase of the binding energy between the initial atoms and the substrate surface. The results showed that using electrodeposition regimes, which ensure growth with the average crystal size less than 10 nm, provides less roughness, defectiveness and greater film uniformity in thickness.

Keywords: permalloy, thin films, pulsed electrodeposition, mechanisms of films growth.

NANOSTRUCTURED BORON NITRIDE COATINGS. SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES

A. T. Matveev¹, A. M. Kovalskij¹, A. N. Sheveyko¹, D. V. Shtanskij¹, V. M. Astashinskij²,
F. V. Plevako², S. V. Gorbatov²

¹National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow

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

Annotation. For the development of functional nanostructured coatings of hexagonal boron nitride for the purpose of promising applications as catalyst support, heat-conducting or protective coatings that prevent oxidation or corrosion of the substrate material, the physicochemical conditions of the formation of nanostructures of boron nitride have been studied. For the synthesis of graphene-like BN method of boron oxide assisted chemical vapour deposition and reactions of Li and Mg borates with nitrogen were applied [1–5].

Keywords: functional coatings, hexagonal boron nitride, synthesis, structural investigation.

ELECTROPHYSICAL AND SENSOR PROPERTIES OF POLYANILINE-BASED COATINGS FORMED BY LOW-POWER ELECTRON BEAM

M. V. Labinev, A. M. Mikhalko, A. A. Rogachev

Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus

Abstract. Sensor, optical and electrophysical properties of coatings based on polyaniline were studied. Volumetric electrophysical properties were investigated by impedance spectroscopy and at the micro- and nanoscale by the current-spreading resistance method. The possibility of synthesizing these layers by vacuum plasma-chemical methods is shown.

Keywords: nanocomposite coatings of polyaniline, sensory properties, active gas phase.

SURFACE MORPHOLOGY OF LAYER-BY-LAYER FILMS BASED ON HYDROPHILIC GRAFTED COPOLYMERS

K. S. Livanovich, T. G. Shutava

Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. Morphology of the layer-by-layer films based on hydrophilic grafted copolymers and dextran sulfate have been investigated. It was shown that surface roughness of the multilayer films based on copolymers of poly(allylamine) with PEG or dextran side chains decreases from 1,2 nm to 0,6 nm at the degree of substitution as high as 0,05 without significant influence of polymer nature. The structure of the films based on chitosan copolymers depends on side chains nature, probably, due to intramolecular interaction.

Keywords: grafted copolymers, layer-by-layer, chitosan, poly (allylamine hydrochloride), dextran, PEG.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY IN CORRELATION ANALYSIS OF PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON POLYMERS IN GLASSY STATE

T. S. Sazanova¹, K. V. Otvagina¹, T. A. Shestoperova², I. V. Vorotyntsev¹

¹Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

²N. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. The surface structure of thin films based on polymers in glassy state, namely polysulfone (PSU), cellulose triacetate (CTA) and polyvinyl alcohol (PVA), and formed on glass supports with various roughness was studied by atomic force microscopy (AFM). The surface energetic characteristics of these films was evaluated by wettability tests using non-polar liquid. The films mechan-

ical properties (tensile strength, σ) were studied on a universal test machine. Based on the obtained data (surface structure, wettability and tensile strength), their comparative analysis was carried out, and correlation relationships of the «structure/properties» type were established.

Keywords: atomic force microscopy, polymeric materials, surface structure, mechanical properties, wettability.

ESTABLISHMENT OF MORPHOLOGY AND LOCAL ELECTRONIC STRUCTURE OF TITANIUM COATING OXIDE LAYER ON THE SURFACE OF HIGHLY ORIENTED PYROLYTIC GRAPHITE BY MEANS OF AFM AND STM/STS

N. V. Dokhlikova, S. Yu. Sarvadiy, V. A. Kharitonov, A. A. Kirsankin

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

Abstract. The titanium-based coating was deposited on the surface of the plate of highly oriented pyrolytic graphite by method of thermoresistive evaporation in vacuum, and then exposed to atmospheric oxygen. The coating thus synthesized was investigated by means of atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Specific features of the morphology and local electronic structure of the titanium coating and the oxide layer formed on its surface under the influence of atmospheric oxygen are determined.

Keywords: atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, titanium oxide, thermoresistive evaporation, grain boundary.

EFFECT OF SELENIZATION TIME AND TEMPERATURE ON THE MORPHOLOGICAL OF CZTSe THIN FILMS

A. V. Stanchik¹, S. M. Baraishuk², V. F. Gremenok¹, S. A. Bashkirov¹, A. I. Turovets²

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS Belarus, Minsk, Belarus

²Belorussian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus

Abstract. In comparison to the traditional use of glass substrates, thin films onto metal substrates offer economical large-scale roll-to-roll processing, lightweight and flexible products. The $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) solar cells are well suited for roll-to-roll mass production since they are formed mainly by non-toxic and earth-abundant elements. This paper presents a study of the time and temperature effect on the morphological of CZTSe films on glass/Mo and Ta-foil substrates by atomic force microscopy (AFM). CZTSe thin films were prepared by the electrodeposition of metal precursors, followed by selenization. It was found that the time and temperature of selenization affect on the morphology and roughness of the surface CZTSe films. It is established that CZTSe films on a Ta foil substrate are possible to be obtained with similar structural properties as CZTSe films on a glass/Mo substrate by varying the time and temperature of selenization.

Keywords: CZTSe, thin films, electrodeposition, selenization, morphology, atomic force microscopy.

PROBE MICROSCOPY OF TWO-COMPONENT NANOCATALISTS BASED ON ORGANOBORON AND METALLIC NANOPARTICLES

V. A. Kharitonov¹, S. A. Ulasevich², S. Yu. Sarvadiy¹, A. K. Gatin¹, B. R. Shub¹

¹Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

²The Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. Morphology and electronic structure of mono- and bicomponent coatings based on platinum nanoparticles and organoboron nanoparticles (OBN) on HOPG have been studied. The bicomponent coating is a branched structure formed by agglomerations from clusters of nanoparticles.

The results of topographic measurements indicate that this method of creating two-component coatings reduces the migration of OBN, their more uniform distribution over the surface. In comparison with monocomponent coatings, there are no multilayer agglomerations of OBN.

Keywords: nanocatalysts, nanoparticles, organoboronical nanoparticles, OBN.

Session 3

RESEARCH OF TRIBOLOGICAL SURFACES AND PROTECTIVE COATINGS

PROBE AND ELECTRON MICROSCOPY IN THE INVESTIGATION OF NEW ANTI-FRICTION ALLOYS BASED ON ALUMINUM BEFORE AND AFTER TRIBOLOGICAL TESTS WITHOUT LUBRICATION

T. I. Muravyeva, O. O. Shcherbakova, D. L. Zagorskij

Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russia

Abstract. Using the probe and electron microscopy methods, new anti-friction aluminum alloys with iron additives were investigated. Alloys were studied in cast state and after heat treatment, as well as before and after tribological tests without lubrication (according to the scheme – «roller-shoe»). Tests without lubrication simulated extreme operating conditions of the contact pair, and also were used as an express technique for estimation the wear resistance. Investigation of the initial surface of the alloys showed that, after heat treatment, the silicon and soft phases acquired a rounded shape, and the copper content decreased. An iron-containing phase was identified, which due to the addition of manganese acquired a favorable «skeletal» shape. It has been found that after friction-tests the large quantities of oxygen is present, which indicates active oxidation processes occurring during the friction process. Furrows and oxide particles appear on the surface of the shoe, which play the role of an abrasive during the friction, preventing the optimal operation of the friction units. The film of secondary structures is formed at the surface of the rollers, which is uneven in thickness in the case of tests without lubrication. With increasing pressure and temperature, a macrorelief develops and promotes scoring.

Keywords: probe microscopy, electron microscopy, anti-friction alloys, wear resistance.

EFFECT OF SUBSTRATE BIAS VOLTAGE ON THE SURFACE MORPHOLOGY OF ZrN COATINGS DEPOSITED BY CATHODIC ARC EVAPORATION

T. A. Kuznetsova¹, V. A. Lapitskaya¹, S. A. Chizhik¹, B. Warcholinski², A. Gilewicz²

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

²*Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland*

Summary. The wear-resistant ZrN coatings were obtained by magnetron sputtering. The effect of the bias voltage on the substrate during the coating formation on its surface microstructure is studied. The microstructure of the surface, the roughness, the distribution of microparticles and the size of the crystallites of the coatings were studied by atomic-force microscopy.

Keywords: atomic force microscopy (AFM), magnetron sputtering, coatings, ZrN, surface morphology, roughness, grains.

THE SELECTED METHODS OF INVESTIGATING THE SLIDE MICRO-BEARING

O. Lupicka¹, I. Maciejewski¹, B. Warcholinski¹, T. A. Kuznetsova², V. A. Lapitskaya²

¹Koszalin University of Technology, Faculty of Technology and Education, Koszalin, Poland

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

Abstract: The paper presents the experimental results considering an influence of the process time on surface properties of the slide micro-bearing. The surface of the bearings before and after operating process is evaluated by means of atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), contact and optical profilometers. The obtained results proved that the proposed research methodology makes possible to evaluate the wear of friction elements in micro- and nanoscale.

Keywords: slide micro-bearing, wear, AFM, SEM, surface roughness.

SURFACE PROPERTIES INVESTIGATION OF NANOCOMPOSITION MULTILAYER METAL-CARBON COATINGS USING AFM

T. A. Kuznetsova¹, A. A. Rogachev², V. A. Lapitskaya¹, R. E. Trukhan³,
V. Yu. Tsviatkou⁴, S. A. Chizhik¹

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus

²Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus

³Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

⁴Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

Abstract. Multilayered nanocomposite metal-carbon coatings based on amorphous carbon a-C and Ti are obtained. The carbon component of the coating was deposited using pulsed cathodic-arc method, metal – using DC arc discharge. The coatings were annealed at 350 °C in air environment. The coefficients and frictional forces of the coatings are determined using lateral forces microscopy with the regime of multipass technique. An increase in the friction coefficients after annealing is established.

Keywords: multilayer metal-carbon coatings, annealing, atomic force microscopy (AFM), surface morphology, multipass friction.

STUDY OF MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF SURFACE OF ANTIFRICTIONAL IRON-CONTAINING ALUMINUM ALLOYS AFTER TRIBOLOGICAL TESTS IN LUBRICATION MEDIA

O. O. Shcherbakova, T. I. Muravyeva, D. L. Zagorskij

Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russia

Abstract. The work is devoted to the study of antifriction iron-containing alloys after tribological tests in lubricant. Tests were carried out according to the scheme of the shoe-roller. The complex method of microscopy (SEM with elemental analysis and SPM) was used to study the surface of the samples. It was found that, after the tests, there are round solid particles on the surface of the shoe. These particles remain on the surface and, rolling in the lubricant, create a unique protective frame, which promote more stable operation of the contact pair. The study of the surface of the roller showed that the resulting film of secondary structures is distributed over the surface by a thin uniform layer protecting its surface from damage.

Keywords: antifriction alloys, tribological tests, scanning probe microscopy (SPM), scanning electron microscopy (SEM).

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MULTILAYER AlN/SiN COATINGS, DETERMINED USING AFM

T. A. Kuznetsova¹, V. A. Lapitskaya¹, S. A. Chizhik¹, A. A. Rysik², M. S. Lovetskij¹,
V. V. Uglov³, V. I. Shymanskiy³, N. T. Kvasov³

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

²*Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

³*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

Abstract. AlN/SiN multilayer coatings with the 300 nm thickness and with separate layers thicknesses of 10 and 5 nm were formed using reactive magnetron sputtering. The coatings were thermally annealed in the open air environment at the temperatures of 800 and 1000 °C. The microstructure of the coatings surfaces was studied using atomic-force microscopy and tribological characteristics were determined in the regime of multi-cycle friction.

Keywords: atomic force microscopy (AFM), multilayer coatings, AlN/SiN, annealing, surface morphology, multi-cycle friction.

TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS INVESTIGATION OF THE DIAMOND -LIKE FILMS USING THE LATERAL FORCES MICROSCOPY AND THE MULTI-PASS REGIME

T. A. Kuznetsova¹, V. A. Lapitskaya¹, S. A. Chizhik¹, V. V. Rabtsevich²,
V. Zavaleev³, O. Lupicka³

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

²*Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

³*Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland*

Abstract. The wear-resistant coatings of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) were obtained by vacuum arc evaporation. The surface microstructure and roughness were studied using atomic force microscopy. The tribological characteristics of the coatings were obtained using lateral forces microscopy. The effect of voltage bias on the substrate during the formation of coatings (ta-C) on their microstructure and tribological characteristics was studied.

Keywords: diamond-like coatings, tetrahedral amorphous carbon, atomic force microscopy (AFM), lateral forces microscopy, coefficient of friction.

Session 4

RESEARCH OF BIOLOGICAL CELLS AND TISSUES. APPLICATION OF THE SPM METHODS IN CHEMISTRY AND MEDICINE

USING THE SCANNING PROBE MICROSCOPY IN STUDYING INTERACTION OF BACTERIAL CELLS WITH POLYMER MEMBRANES

H. H. Valiev¹, A. V. Dirsh², N. S. Snegireva¹

¹*FGBUN Institute of Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Diarsi Center, Moscow, Russia*

Abstract. The structure of the surface of filtration and immunochromatographic polymer membranes was studied by scanning probe microscopy. Micro and nanoconglomerates of Salmonella and Bacillus Antracis cell complexes immobilized on the surface of immunochromatographic membranes were visualized. The interaction of bacteria with the porous membrane structure was analyzed.

Keywords: scanning probe microscopy, polymeric membranes, bacteria.

STUDY OF MORPHOLOGY AND ELASTIC PROPERTIES OF ULTRATHIN BIOPOLYMER FILMS BY ATOM-FORCE MICROSCOPY

T. Zhdanko, A. Kraskouskij, V. Kulikouskaya, V. Agabekov

Institute of chemistry of new materials of NAS Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. Ultra-thin multilayer films were obtained using layer-by-layer technique by alternating adsorption of negatively charged natural polyelectrolytes (pectin, carboxymethylcellulose or dextran sulfate) and a positively charged polysaccharide chitosan or synthetic polyethyleneimine. The morphology of the formed coatings was studied using atom force microscopy, and their elastic modulus was calculated using the force curves. It has been shown that the key factor determining the morphology of films surface and their elastic properties is the type of polycation constituent. It has been established that chitosan-containing films are more homogeneous and soft as compared to multilayers, which contain polyethyleneimine.

Key words: multilayer films, polysaccharides, morphology, roughness, elastic modulus, atomic force microscopy.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDY OF STRUCTURAL AND SURFACE MORPHOLOGICAL CHANGES OF FANCONI ANEMIA PATIENT FIBROBLASTS AND HEALTHY DONOR FIBROBLASTS OCCURRING AFTER EXPOSURE TO γ -RADIATION

L. V. Kukharenko¹, T. H. Schimmel², H. Fuchs³, M. Barczewski², T. V. Shman⁴, A. V. Tarasova⁴

¹*Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus*

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

³*University of Munster, Munster, Germany*

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

Abstract. Here the fibroblasts of Fanconi anemia patients and healthy donors were studied. The repair kinetics of fibroblasts cytoskeleton structure was investigated before (untreated) and at different times after exposure to γ -radiation (30 min, 24 hours) using atomic force and fluorescence microscopies.

Keywords: AFM; fibroblasts, Fanconi anemia, γ -radiation.

STRUCTURE AND HYDROPHYLIC PROPERTIES OF MEMBRANES MODIFIED BY NAFION LB-FILMS

G. B. Melnikova¹, O. G. Ledvig², A. L. Kozlovskij^{3,4}, M. V. Zdorovec^{3,4},
A. E. Shumskaya⁵, E. Yu. Kaniukov⁵

¹*Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Belarusian State Pedagogical University named Maxim Tank, Minsk, Belarus*

³*L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

⁴*Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan*

⁵*Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

Abstract. With using atomic force microscopy the structure of monolayer nafion LB-films and compositional with silicon dioxide nanoparticles on polysulfonic ultrafiltration and polyethyleneterephthalat track membranes has been studied. A different character of the change in the hydrophilic properties of surfaces after membrane modification has been established.

Keywords: atomic force microscopy, hydrophilic properties, nanoparticles of silicon dioxide, nafion, Langmuir-Blodgett films.

COMPLEX INFLUENCE OF SILICON OXIDE NANOPARTICLES AND VARIOUS TEMPERATURES ON THE PROPERTIES OF BLOOD CELL MEMBRANES

G. B. Melnikova¹, A. S. Petrovskaya¹, T. N. Tolstaya¹, E. E. Konstantinova¹,
O. N. Shyshko², S. A. Chizhik¹

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

²*Belarusian state medical university, Minsk, Belarus*

Abstract. The results of the study of complex influence of various temperatures and nanoparticles of silicon oxide on the mechanical properties of erythrocytes and platelets with using atomic force microscopy are presented. A change of aggregation properties of cells after incubation at different temperatures and with nanoparticles was established.

Keywords: structure of membranes, erythrocytes, platelets, silicon dioxide nanoparticles, atomic force microscopy, elastic modulus, adhesion force, erythrocyte sedimentation rate.

THE PROPERTIES OF ERYTHROCYTES SURFACES AFTER PROCESSING IN THE ATMOSPHERIC BARRIER DISCHARGE PLASMA

V. A. Lapitskaya¹, T. A. Kuznetsova¹, G. B. Melnikova¹, T. N. Tolstaya¹,
S. A. Chizhik¹, D. A. Kotov², S. A. Nikityuk², T. G. Kuznetsova³

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus*

²*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

³*Pirogov Russian National Research Medical University (RNRMU), Moscow, Russia*

Abstract. The erythrocytes surfaces after processing by a low-temperature plasma of a dielectric barrier discharge for 1 minute using atomic force microscopy were carried out. Morphological characteristics of both native erythrocytes and fixed by glutaraldehyde were evaluated. The structural changes in the surface of the erythrocyte membrane after plasma treatment were revealed.

Keywords: erythrocytes, low-temperature plasma of a dielectric barrier discharge (DBR), atomic force microscopy (AFM), membrane, surface morphology.

FORMATION AND MORPHOLOGY OF LANGMUIR–BLODGETT BILAYER OF STEARIC ACID AND COPPER COMPLEX OF 2,4-HENEICOSANEDIONE

A. E. Salamianskij, T. M. Zhdanko, V. E. Agabekov

The Institute of Chemistry of New Materials of NAS Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. Langmuir–Blodgett bilayer with a smooth uniform surface (roughness Rms ~ 0.15 nm) was obtained from behenic (BA) and oleic (OA) acids on silicon substrate by simultaneous formation of alternating BA and OA Langmuir layers. Its wear stability is 1.6 and 4.4 times higher than that of BA and OA coatings, respectively.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, behenic acid, oleic acid, atomic-force microscopy, morphology, microtribometer.

PHYSICAL-MECHANICAL IMAGES OF ERYTHROCYTE SURFACE IN HEREDITARY HEMOLYTIC ANEMIA

M. N. Starodubtseva^{1,2}, E. F. Mitsura³, I. E. Starodybtsev⁴, I. A. Chelnokova¹, N. I. Yegorenkov¹

¹*Gomel State Medical University, Gomel, Belarus*

²*Radiobiology Institute of NAS of Belarus, Gomel, Belaru*

³*Republican Scientific and Practical Center for Radiation Medicine and Human Ecology, Gomel, Belaru*

⁴*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

Abstract. The paper aims at studying the difference in obtained with atomic-force microscope NT-206 (Microtestmashines Co, Belarus) physical-mechanical images of cell surface for erythrocytes of different morphological types (discocytes, spherocytes, echinocytes) in hereditary spherocytosis patients. The following parameters were included into the physical-mechanical image of erythrocyte surface: friction forces, roughness of friction maps, Young's modulus, fractal dimension, lacunarity, and spectral parameters of lateral force maps. The difference in the mechanical properties of cell surface for different morphological types in hereditary spherocytosis at micro- and nanoscale levels as well their complex relationship were revealed.

Keywords: atomic force microscopy, erythrocyte, Young's modulus, friction force, the Fourier-transform, fractal dimension, roughness.

COMPARATIVE STUDY OF THROMBUS FORMATION BY MEANS OF RHEOLOGICAL, ELECTORRHEOLOGICAL METHODS AND AFM MICROSCOPY

N. Antonova¹, A. Alexandrova¹, E. E. Konstantinova², G. B. Melnikova², E. Zvetkova³,
I. Ivanov¹, A. S. Petrovskaya²

¹*Institute of Mechanics to the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria*

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

³*Bulgarian Society of Biorheology, Sofia, Bulgaria*

Abstract. The paper presents a comparative study of various methodological approaches and models for evaluating the mechanical and electrical properties of in vitro-induced clot – examined by rheological and electrorheological methods as well as with atomic force microscopy (AFM). The data of dynamic viscosity, electrical conductivity and viscoelastic properties of a clot are presented. The results were analyzed with topography of the blood clot (formed under the shear flow) and on the images of the activated platelets' clusters in the clot, obtained by AFM.

Keywords: thrombus formation in vitro, rheological method; electrorheological method; atomic force microscopy.

AFM PROBE LENGTH CONTRIBUTION TO THE APPARENT YOUNG MODULUS OF THE NATIVE NEURONS

A. V. Ankudinov^{1,2}, M. M. Halisov^{2,3}, V. A. Penniyaynen³, S. A. Podzorova³,
K. I. Timoshchuk^{2,3}, B. V. Krylov³

¹*Ioffe Institute, Saint-Petersburg, Russia*

²*ITMO University, Saint-Petersburg, Russia*

³*Federal State Budgetary Institute of Science Institute of Physiology. I. P. Pavlova Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*

Abstract. Native sensory neurons were studied. The dependence of the apparent Young's modulus of cells, measured in an atomic force microscope, from the ratio of the probe height to the console length of the used cantilever was found. To explain the result, the console deformation was analyzed in two extreme cases: slippery and sticky probe-sample contact.

Keywords: atomic-force microscopy, physiology, Young modulus, cells.

**NEW SPM TECHNIQUES. MODELING MICRO-
AND NANOSCALE PROCESSES USING SPM DATA**

**FEATURES OF OPERATION OF THE MAGNETIC-OPTICAL METHOD
IN THE MAGNETIC-FORCE MICROSCOPY**

Yu. E. Vysokikh, V. I. Shevyakov

National Research University of Electronic Technology

Abstract. This paper shows the results of features research of magneto-optical method functioning in composition of magnetic force microscopy. It was shown, that the magneto-optical method allows to execute preliminary verification of magnetic structure of the sample, herewith minimizing inaccuracy, which MFM have problems with. It has been offered constructive variations of magneto-optical method functioning in composition of MFM.

Keywords: magnetic force microscopy, magneto-optical effect, cantilever, verification.

**CONFOCAL-PROBE MAGNETIC-RESONANCE SPECTROSCOPY
AND CREATION OF PROBE SENSORS ON THE BASIS OF SPIN CENTERS
IN SILICON CARBIDE AND DIAMOND**

A. N. Anisimov, A. V. Ankudinov, P. G. Baranov

Ioffe institution Saint-Petersburg, Russia

Abstract. The method of optically detectable magnetic resonance (ODMR) combined with confocal optical and probe microscopy is considered, which opens interesting possibilities for studying the structure and properties of living and nonliving objects from the response of spin centers in silicon carbide and in diamond to weak variations of magnetic fields and temperatures.

Keywords: spectrometer, optical detected magnetic resonance, SiC, spin centers.

DETERMINATION OF FRACTURE TOUGHNESS BY AFM

V. A. Lapitskaya, T. A. Kuznetsova, S. A. Chizhik, P. S. Grinchuk

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

Abstract. The crack resistance of silicified ceramics (Si-SiC) has been studied. The images of microhardness prints were obtained using atomic force microscopy. It is established that AFM increases the accuracy of crack resistance determination due to the detecting of thin cracks with a width less than 50 nm, which are not be able to be determined by the optical method.

Keywords: silicified ceramics, crack resistance, atomic force microscopy (AFM), critical stress intensity factor, cracks.

INVESTIGATION OF INTERACTION IN THE SYSTEM STM PROBE – SAMPLE WITH A COMPLEX RELIEF

A. S. Antonov¹, D. N. Sokolov¹, N. Yu. Sdobnyakov¹, A. Yu. Kolosov¹,
V. S. Myasnichenko¹, V. I. Romanovskij²

¹Tver State University, Tver, Russia

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

Abstract. Using the Gupta many body potential and the Monte Carlo method, simulation of interaction in the probe (copper) – sample (gold) system with thermal expansion, depending on the distance between them has been carried out for two types of relief: «wave» type and «grain» type. It is established that the thermal expansion of the tip of the probe can reach values comparable to the width of the tunnel gap, and possibly the occurrence of an avalanche process of thermal expansion of the tip, leading to the formation of a contact between the tip of the probe and the surface of the sample. The recommendations on the standard technological mode of the scanning tunneling microscope have been formulated.

Keywords: Monte-Carlo method, Gupta potential, scanning tunneling microscopy, probe-sample contact.

ON THE PERSPECTIVES OF THE TECHNOLOGY FOR THE «GROWING» STRUCTURES WITH THE PREDETERMINED MORPHOLOGY OF THE SURFACE, INCLUDING FRACTAL PROPERTIES

A. S. Antonov¹, D. V. Ivanov¹, N. Yu. Sdobnyakov¹, D. N. Sokolov¹, A. A. Khort²

¹Tver State University, Tver, Russia

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

Abstract. Using scanning tunneling microscope the morphology of the relief for copper films on the surface of mica has been studied as an example to display the possibility of development a technology for «growing» structures with predetermined surface morphology (with the characteristic features of the nanorelief of the film surface – with a given range of relative and absolute altitude parameters), including fractal properties.

Keywords: scanning tunneling microscopy, nanorelief, fractal dimension, copper films.

PHOTOASSISTED KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY TO INVESTIGATIONS OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

A. N. Lappo¹, A. E. Pochtenny¹, I. P. Ilyushonok²

¹Belarussian State Technological University, Minsk, Belarus

²Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus

Abstract. The thin-film structures of the copper phthalocyanine and N,N'-bismethyl-terylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide have been investigated by photoassisted Kelvin probe force microscopy. The method of the photoassisted Kelvin probe force microscopy can be used for definition of the conductivity type in organic semiconductors. It is established by the method of the photoassisted Kelvin probe force microscopy, that the copper phthalocyanine was characterized as an organic p-type semiconductor, and terylene derivatives were characterized as an organic n-type semiconductors.

Keywords: Photoassisted kelvin probe force microscopy, organic semiconductors, copper phthalocyanine, N,N'-bismethyl-terylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

QUANTUM-CHEMICAL SIMULATING OF THE GOLD NANOPARTICLES AND GRAPHITE INTERFACE IMPACT ON HYDROGEN ADSORPTION

N. V. Dohlikova, N. N. Kolchenko, M. V. Grishin, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadiy, B. R. Shub

Institute of chemical physics NN Semenov RAS, Moscow, Russia

Abstract. Using quantum chemical modeling in the framework of the DFT theory, it was shown that the electronic states density of the Au₁₃C₁₃₈ supercluster is most significantly reduced near the Fermi level due to adsorption of hydrogen at the gold-carbon interface. The result corresponds to our experimental data.

Keywords: nanoparticles, adsorption, interface, gold, graphite, modeling.

PECULIARITIES OF MEASURING THE MICROHARDNESS OF DIELECTRIC SURFACES BY THE SILICON PROBE OF ATOMIC-FORCE MICROSCOPE

M. A. Bondarenko¹, S. A. Bilokon¹, YU. YU. Bondarenko¹, V. S. Antonyuk², V. A. Andrienko¹

¹*Cherkassy State Technological University, Cherkassy, Ukraine*

²*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine*

Abstract. The possibility of determining the microhardness of dielectric surfaces and coatings on them using the method of atomic-force microscopy is shown. Investigations of the microhardness of the surfaces of dielectric materials by a silicon probe of an atomic-force microscope, modified by an ultrathin (less than 10 nm) carbon coating in a single measurement cycle. The values of the microhardness of the silicon surface, the piezoelectric ceramic ZTP-19 and the optical glass K8, measured by the proposed method, are determined, which, respectively, are 11,62 GPa, 7,09 GPa, 4,77 GPa, which correlates well with the values obtained by microindentation at device DuraScan-10/20 (respectively, 12,11; 8,1; 4,56 GPa).

Keywords: silicon probe, atomic-force microscopy, microhardness.

Session 6

DEVELOPMENT OF HARDWARE AND SOFTWARE FOR SCANNING PROBE MICROSCOPY. SCANNING PROBE MICROSCOPY IN INDUSTRY

MODULAR FLUORESCENT MICROSCOPE COMBINED WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPE SCANNER: METHODS OF RESEARCH AND METROLOGICAL ASPECTS

S. A. Chizhik, S. A. Filatov, E. V. Batyrev, G. S. Kuchinskij, V. V. Chikunov, M. N. Dolgikh, O. S. Filatova, N. S. Gavrilenko, E. I. Yurenok

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

Abstract. A hardware-software research complex with an open modular architecture developed for laboratory use for the automated evaluation of the morphological and functional characteristics of living biological cells in vitro in the conditions of the processes of their vital activity with specialized methods for performing studies of living and fixed cellular objects allows simultaneously to study the optical and mechanical characteristics of nanoscale structures with high spatial and optical spectral resolution.

Keywords: atomic force microscope, probe methods, fluorescent microscope.

APPLICATION OF SPM METHODS (AFM, KPFM) FOR ANALYSIS OF CHANGES OF MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GEOMATERIALS UNDER THE ACTION OF HIGH-VOLTAGE NANOSECOND PULSES

I. Zh. Bunin, E. V. Koporulina, M. V. Ryazantseva, N. E. Anashkina

*Melnikov Institute for the Comprehensive Exploitation of Mineral Resources,
Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

Abstract. In this article, we studied the changes in the surface morphology, microhardness, structural-chemical and electrical properties of natural minerals under the action of high-voltage nanosecond pulses. In our investigations, we used the methods of atomic force microscopy (AFM and KPFM), zeta potential measurements using electrophoretic light-scattering techniques, Vickers microhardness testing, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Keywords: atomic force microscopy, Kelvin probe force microscopy, natural minerals, surface, microhardness, high-power electromagnetic pulses.

NEAR-FIELD SCANNING ABSORBENT OPTICAL MICROSCOPE WITH EVANESCENT PROBE: CURRENT TRENDS AND SOLUTIONS

S. A. Filatov¹, S. A. Chizhik¹, V. N. Belyj², P. I. Ropot², N. A. Khilo²,
E. V. Batyreu¹, H. S. Kuchinskij¹, O. S. Filatova¹

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus*

²*B. I. Stepanov Institute of Physics, Minsk, Belarus*

Abstract. The developed system of the near-field probe optical microscope makes it possible to investigate nanoscale structures in optically opaque samples with a planar surface with a resolution lower than the diffraction limit, due to the possibility of recording the presence in the far radiation zone of the traces of interaction between the scanning probe radiation and the nano-sized object in the so-called near light field localized at distance much smaller than the wavelength of the probing radiation.

Keywords: near-field optical microscopy, optical probe.

MATLAB AS A SHELL AND PROGRAMMING ENVIRONMENT FOR THE APPLICATION OF AFM DATA PROCESSING

M. Ihnatouskij

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus

Abstract. The article describes a way to expand the possibility of creating programs for AFM data processing. It is suggested to use the MATLAB program as a universal shell for using the already developed program modules and MATLAB's own data processing capabilities. A concrete example is given of creating a MATLAB application with a visual environment for connecting a software module that works with the AFM data formats of data, as well as segmenting an AFM image.

Keywords: processing of result, dynamic link libraries, portability, mobility, optimization of the development process.

APPLICATIONS OF PROBE MICROSCOPY METHODS FOR RESEARCH IN ARCHEOLOGY

S. A. Filatov, E. V. Batyrev, G. S. Kuchinskij, O. S. Filatova, M. N. Dolgikh

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

Abstract. At present, the methods of probe microscopy are widely used in archaeological research. The possibility of diagnostics of nanostructures of the investigated archaeological artifacts, non-destructive methods of local surface properties based on recording the interaction of the probe with the studied surface, element mapping – the combination of the capabilities of probe microscopy and microanalysis determine the unique capabilities of modern probe methods in archeology. In modern practice, the most frequently researched materials of archeological artifacts include ceramics, metals and glass. A comprehensive study of archaeological artifacts makes it possible to determine the features of their production, sources of raw materials and the place of production. It should be noted that, as a rule, the distribution of the elements in the solid solution is uneven in the samples under study, and besides the main phases, as a rule, numerous inclusions are present in the alloys, which requires the use of special probe analysis techniques in the characterization of the samples. When conducting studies, the local nature of the microanalysis (EDS) requires the integration of the analysis results over the sample area to characterize the artifact. The use of standard preparation methods, including polishing or etching of the surface of the artifact surface, is unacceptable, as well as the use of other destructive methods. The development of techniques for dating archaeological artifacts and methods for determining the sources of raw materials necessary for the study of crafts, trade or inter-regional links can be regarded as promising areas for the application of probe methods of microscopy and analysis. A probe microanalysis of inorganic materials from various sources and deposits can be effective when analyzing the impurities of rare elements (such as scandium and tellurium) at the level of ppm units. The role of modern methods of probe microscopy and microanalysis was confirmed when researching artifacts from the Turov fortified settlement, presented by the Institute of History of the National Academy of Sciences of Belarus.

Keywords: probe microscopy, archeology, surface microstructure.

SELECTION OF AFM-IMAGE'S OBJECTS BASED ON WAVE GROWING OF LOCAL MAXIMUM AREAS

V. V. Rabtsevich¹, V. Yu. Tsviatkou¹, M. Yu. Lovetskij¹, T. A. Kuznetsova², S. A. Chizhik²

¹*Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

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

Abstract. An algorithm for segmentation of atomic force microscopy images is developed on the base of regressive wave growth of local maximum regions. A comparison of the segmentation methods based on the structural similarity index (SSIM) and the normalized error is made.

Keywords: segmentation, AFM images, the index of structural similarity.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ (ИЛИ СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ)

- Абрамович М. С. 88
Агабеков В. Е. 200, 231
Айзикович С. М. 77
Алекперов Э. Ш. 38
Александрова А. 241
Алексеева Е. В. 99
Анашкина Н. Е. 296
Андриенко В. А. 286
Анисимов А. Н. 256
Анкудинов А. В. 35, 246, 256
Антонов А. С. 267, 272
Антонова Н. 241
Антонюк В. С. 286
Араслы Д. Г. 44
Асташинский В. М. 122
- Балашов** Е. М. 108
Барайшук С. М. 44, 146
Баран Л. В. 104
Баранов П. Г. 256
Батырев Е. В. 291, 301, 313
Башкиров С. А. 146
Бедин С. А. 113
Белый В. Н. 301
Бизяев Д. А. 113
Билоконь С. А. 286
Болотник Н. Н. 58
Бондаренко М. А. 286
Бондаренко Ю. Ю. 286
Бунин И. Ж. 296
- Валиев** Х. Х. 200
Вархолинский Б. 22, 163, 168
Воротынцев И. В. 136
Высоких Ю. Е. 251
- Гавриков** М. В. 64
Гавриленко Н. С. 291
Гараев Э. С. 38
Гатин А. К. 152, 281
Гахраманов Н. Ф. 38
Гилевич А. 22, 163
- Глуховской** Е. Г. 64
Гончаров А. В. 48
Горбатов С. В. 122
Горячева И. Г. 58
Гременок В. Ф. 146
Гринчук П. С. 260
Гришин М. В. 281
Гусев Н. С. 54
- Далидчик** Ф. И. 108
Данелян Э. Е. 72
Дирш А. В. 200
Долгих М. Н. 291, 301, 313
Дошликова Н. В. 141, 281
- Егоренков** Н. И. 235
Ермолаева О. Л. 54
- Жданко** Т. М. 200, 231
Жуков А. А. 58
Журавлева Т. С. 83
- Завалеев** В. 194
Завьялов С. А. 83
Загорский Д. Л. 58, 113, 157, 182
Заяц С. В. 68
Здоровец М. В. 217
Зубарь Т. И. 118
- Иванов** В. А. 91
Иванов Д. В. 272
Иванов И. 241
Иванова О. П. 83
Игнатовский М. И. 308
Ильин Н. В. 91
Ильющонок И. П. 277
- Кабанов** В. Ф. 64
Кайгородов А. С. 68
Канюков Е. Ю. 217
Карпович Н. Ф. 91
Квасов Н. Т. 188
Кирсанкин А. А. 141

- Ковалевский С. А. 108
Ковальский А. М. 122
Козлов И. В. 99
Козловский А. Л. 217
Колеху Д. С. 68
Колосов А. Ю. 267
Колченко Н. Н. 281
Комаров И. А. 72
Константинова Е. Э. 222, 241
Копорулина Е. В. 296
Котов Д. А. 227
Кравцевич А. В. 5
Крайнова Г. С. 91
Красковский А. Н. 200
Кренин Л. И. 77
Криничная Е. П. 83
Крылов Б. В. 246
Кузнецова Т. А. 2, 22, 118, 163, 168, 176, 188, 194, 227, 260, 318
Кузнецова Т. Г. 227
Кулешова Е. А. 99
Куликовская В. И. 200
Куприн А. С. 22
Кутровская С. В. 95
Кухаренко Л. В. 212
Кучинский Г. С. 291, 301, 313
- Лабынев М.** 125
Лапицкая В. А. 22, 163, 168, 176, 188, 194, 227, 260
Лаппо А. Н. 277
Ледвиг О. Г. 217
Лелекова А. Ф. 95
Ливонович К. С. 131
Ловецкий М. Ю. 188, 318
Лупицка О. 168, 194
- Макаревич В. Б.** 2
Мальцев Д. А. 99
Мамедов И. Х. 44
Маркова Л. В. 2
Матвеев А. Т. 122
Матиевский И. 168
Мельникова Г. Б. 217, 222, 227, 241
Миронов В. Л. 13, 54
Митрин Б. И. 118
Михалко А. М. 125
Мицура Е. Ф. 235
Муравьева Т. И. 58, 157, 182
Мясниченко В. С. 267
- Никитюк С. А.** 227
Новикова О. А. 95
- Овчаренко В. Д.** 22
Отвагина К. В. 136
- Панов Д. В.** 113
Паранин С. Н. 68
Пеннийнен В. А. 246
Петровская А. С. 222, 241
Пилипенко В. А. 2
Плевако Ф. В. 122
Плотников В. С. 91
Подзорова С. А. 246
Почтенный А. Е. 277
- Рабцевич В. В.** 194, 318
Рагимов Р. Н. 44
Ри Хосен 48
Ри Э. Х. 48
Рогачев А. А. 125, 176
Рогожник А. Н. 2
Романовский В. И. 267
Ропот П. И. 301
Рысик А. А. 188
Рязанцева М. В. 296
- Савватеев М. Н.** 58
Садрадинов С. А. 38
Садырин Е. В. 118
Сазанова Т. С. 136
Сарвадий С. Ю. 141, 152, 281
Сафонов Д. В. 99
Свириденко А. И. 5
Сдобняков Н. Ю. 267, 272
Смирнов И. П. 58
Снегирева Н. С. 200
Соколов Д. Н. 267, 272
Соломянский А. Е. 231
Станчик А. В. 146
Стародубцев И. Е. 88, 235
Стародубцева М. Н. 88, 235
Стручков Н. С. 72
- Тимощук К. И.** 246
Тишкевич Д. И. 118
Ткачев В. В. 91
Ткаченко Т. М. 22
Толмачева Г. Н. 22
Толстая Т. Н. 222, 227
Толстихина А. Л. 29
Трухан Р. Э. 176
Труханов А. В. 118
Труханов С. В. 118
Турувец А. И. 44, 146
- Углов В. В.** 188
Уласевич С. А. 152
- Федорец А. Н.** 91
Федотова С. В. 99

Филатов С. А. 2, 291, 301, 313
Филатова О. С. 291, 301, 313
Фролов А. С. 99

Халилова А. А. 44
Халисов М. М. 246
Харин Ю. С. 88
Харитонов В. А. 141, 152
Хило Н. А. 301
Хорт А. А. 272

Цветков В. Ю. 176, 318
Цветкова Е. 241
Цесарская А. К. 91

Челнокова И. А. 235
Черкасов Д. А. 113
Чижик С. А. 2, 22, 118, 163, 176, 188, 194, 222, 227, 260, 291
Чикунов В. В. 291

Шагурина А. Ю. 95
Шашура Л. И. 5
Шевейко А. Н. 122
Шевяков В. И. 251
Шестоперова Т. А. 136
Шиманский В. И. 188
Шишко О. Н. 222
Штанский Д. В. 122
Шуб Б. Р. 152, 281
Шумская Е. Е. 217
Шутова Т. Г. 131

Щербакова О. О. 58, 157, 182

Юринок Е. И. 291

Warczewski M. 212

Chizhik S. А. 2, 22, 118, 163, 176, 188, 194, 222, 227, 260, 291, 301, 318

Chomicki W. 19

Dietler G. 19

Foschia R. 19
Fuchs H. 212

Gilewicz A. 22, 163
Guérin K. 19

Harrold Z. 19

Kasas S. 19
Kohler A. C. 19
Kukhareenko L. V. 212
Kuprin A. S. 22
Kuznetsova T. A. 2, 22, 118, 163, 168, 176, 188, 194, 227, 260, 318

Lapitskaya V. A. 22, 163, 168, 176, 188, 194, 227, 260
Lupicka O. 168, 194

Maciejewski I. 168
Malovichko A. 19
Murray A. 19

Ovcharenko V. D. 22

Pfannenstill V. 19

Schimmel Th. 212
Shman T. V. 212
Stupar P. 19

Tarasova A. V. 212
Tolmachova G. N. 22

Venturelli L. 19

Warcholinski B. 22, 163, 168

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

<i>Чижик С. А., Кузнецова Т. А., Филатов С. А., Маркова Л. В., Пилипенко В. А., Рогожник А. Н., Макаревич В. Б.</i> Научно-технологический кластер «Нанодиагностика и сканирующие зондовые технологии в Беларуси»	3
<i>Свириденко А. И., Кравцевич А. В., Шашура Л. И.</i> Роль внешнего давления в технологиях формирования наномодифицированных полимерных композитов	5
<i>Миронов В. Л.</i> Магнитно-силовая резонансная микроскопия	13
<i>Kasas S., Stupar P., Murray A., Venturelli L., Harrold Z., Chomicki W., Foschia R., Kohler A. C., Pfannenstill V., Guérin K., Malovichko A., Dietler G.</i> Nanomotion based detection of living organism: medical and astrobiological applications	19
<i>Warcholinski B., Gilewicz A., Kuprin A. S., Tolmachova G. N., Ovcharenko V. D., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Chizhik S. A.</i> Effect of oxygen on mechanical properties of Cr-O-N and Zr-O-N coatings deposited using cathodic ARC evaporation	22
<i>Толстихина А. Л.</i> Влияние температурных и композиционных факторов на формирование доменной структуры триглицинсульфата по данным атомно-силовой микроскопии	29
<i>Анкудинов А. В.</i> Состояния скольжения-прилипания в силовом взаимодействии зонд-образец и информативные наномеханические измерения в атомно-силовом микроскопе ...	35

Секция 1

ФИЗИКА И МЕХАНИКА МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

<i>Алекперов Э. Ш., Гахраманов Н. Ф., Гараев Э. С., Садррадинов С. А.</i> Фазовый переход при термообработке аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$, полученных в электрическом поле	38
<i>Туровец А. И., Барайшук С. М., Ткаченко Т. М., Рагимов Р. Н., Мамедов И. Х., Араслы Д. Г., Халилова А. А.</i> Топография поверхности субмикронных пленок эвтектического композита GaSb-CrSb	44
<i>Гончаров А. В., Ри Хосен, Ри Э. Х.</i> Исследование нанотвердости структурных составляющих сплава ВАЛ10, модифицированного никелевой лигатурой	48
<i>Ермолаева О. Л., Миронов В. Л., Гусев Н. С.</i> МСМ-исследования доменной структуры модифицированных пленок и нанопроволок CoPt	54
<i>Жуков А. А., Смирнов И. П., Горячева И. Г., Савватеев М. Н., Загорский Д. Л., Муравьева Т. И., Щербакова О. О., Болотник Н. Н.</i> Оценка адгезионного взаимодействия полиимида с материалами космических аппаратов методами микроскопии	58
<i>Кабанов В. Ф., Глуховской Е. Г., Гавриков М. В.</i> Методика анализа параметров наночастиц полупроводников группы A^3B^5 методом туннельных вольт-амперных характеристик	64
<i>Колех Д. С., Кайгородов А. С., Заяц С. В., Паранин С. Н.</i> Исследование структуры композита $Al+Al_2O_3$ методом атомно-силовой микроскопии	68
<i>Комаров И. А., Стручков Н. С., Данелян Э. Е.</i> Особенности контролируемого восстановления пленок оксида графена лазерным излучением	72

<i>Айзикович С. М., Кренив Л. И.</i> Дисковая трещина на стыке двух неоднородных полупроводников с разными упругими свойствами	77
<i>Криничная Е. П., Иванова О. П., Завьялов С. А., Журавлева Т. С.</i> Синтез нанокomпозитных пленок ППК–PbSe и исследование структуры их поверхности.....	83
<i>Стародубцев И. Е., Харин Ю. С., Абрамович М. С., Стародубцева М. Н.</i> Метод спектральных оценок АСМ-изображений поверхностей эритроцитов разных морфологических типов при наследственном сфероцитозе.....	88
<i>Ткачев В. В., Цесарская А. К., Ильин Н. В., Крайнова Г. С., Иванов В. А., Плотников В. С., Федорец А. Н., Карпович Н. Ф.</i> Особенности структуры и магнитных свойств аморфных металлических сплавов системы Fe-Cu-Nb-Si-B при изменении содержания аморфизаторов	91
<i>Шагурина А. Ю., Кутровская С. В., Лелекова А. Ф., Новикова О. А.</i> Электро-индуцированная литография на базе АСМ.....	95

Секция 2

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Фролов А. С., Кулешова Е. А., Мальцев Д. А., Алексеева Е. В., Федотова С. В., Сафонов Д. В., Козлов И. В.</i> Использование РЭМ, ПЭМ И АЗТ для комплексного анализа микроструктуры облученных циркониевых сплавов	99
<i>Баран Л. В.</i> Магнитная структура пленок фуллерит-никель с разной атомной долей металла	104
<i>Далидчик Ф. И., Балашов Е. М., Ковалевский С. А.</i> Туннельная электронно-колебательная спектроскопия полиоксометаллатов и ультрамалых металлических наночастиц.....	108
<i>Загорский Д. Л., Бизяев Д. А., Бедин С. А., Черкасов Д. А., Панов Д. В.</i> Зондовая микроскопия в исследовании процесса получения нанопроволок	113
<i>Зубарь Т. И., Кузнецова Т. А., Чижик С. А., Митрин Б. И., Садырин Е. В., Труханов С. В., Тишкевич Д. И., Труханов А. В.</i> Эволюция микроструктуры тонких пленок Ni-Fe, полученных методом электрохимического осаждения.....	118
<i>Матвеев А. Т., Ковальский А. М., Швейко А. Н., Штанский Д. В., Асташинский В. М., Плевако Ф. В., Горбатов С. В.</i> Наноструктурированные покрытия нитрида бора. Синтез и структурные исследования.....	122
<i>Лабынев М. В., Михалко А. М., Рогачев А. А.</i> Электрофизические и сенсорные свойства покрытий на основе полианилина, формируемые низкоэнергетичным электронным лучом.....	125
<i>Ливонович К. С., Шутова Т. Г.</i> Морфология поверхности мультислойных покрытий на основе привитых гидрофильных сополимеров.....	131
<i>Сазанова Т. С., Отагаина К. В., Шестоперова Т. А., Воротынцева И. В.</i> Атомно-силовая микроскопия в корреляционном анализе свойств материалов на основе полимеров в стеклообразном состоянии	136
<i>Дохликова Н. В., Сарвадий С. Ю., Харитонов В. А., Кирсанкин А. А.</i> Определение морфологии и локальной электронной структуры оксидного слоя титанового покрытия на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методами АСМ и СТМ/СТС.....	141
<i>Станчик А. В., Барайшук С. М., Гременок В. Ф., Башикиров С. А., Туровец А. И.</i> Влияние времени и температуры селенизации на морфологию тонких пленок CZTSe.....	146
<i>Харитонов В. А., Уласевич С. А., Сарвадий С. Ю., Гатин А. К., Шуб Б. Р.</i> Зондовая микроскопия двухкомпонентных нанокатализаторов на основе борорганических и металлических наночастиц	152

Секция 3

ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

<i>Муравьева Т. И., Щербакова О. О., Загорский Д. Л.</i> Зондовая и электронная микроскопии в исследовании новых антифрикционных сплавов на основе алюминия до и после трибологических испытаний без смазки.....	157
<i>Кузнецова Т. А., Лапицкая В. А., Чижик С. А., Вархолински Б., Гилевич А.</i> Влияние напряжения смещения на морфологию поверхности покрытий ZrN, полученных магнетронным распылением.....	163
<i>Lipicka O., Maciejewski I., Warcholinski B., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A.</i> The selected methods of investigating the slide micro-bearing	168
<i>Кузнецова Т. А., Рогачев А. А., Лапицкая В. А., Трухан Р. Э., Цветков В. Ю., Чижик С. А.</i> Исследование триботехнических свойств поверхности нанокomпозиционных многослойных металл-углеродных покрытий с использованием АСМ.....	176
<i>Щербакова О. О., Муравьева Т. И., Загорский Д. Л.</i> Исследование морфологии и состава поверхности антифрикционных железосодержащих алюминиевых сплавов после трибологических тестов в смазочной среде	182
<i>Кузнецова Т. А., Лапицкая В. А., Чижик С. А., Рысик А. А., Ловецкий М. Ю., Углов В. В., Шиманский В. И., Квасов Н. Т.</i> Трибологические свойства многослойных покрытий AlN/SiN, определенные с использованием АСМ	188
<i>Кузнецова Т. А., Лапицкая В. А., Чижик С. А., Рабцевич В. В., Завалеев В., Лупицка О.</i> Исследование алмазоподобных пленок с использованием микроскопии латеральных сил и многопроходной методики	194

Секция 4

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ХИМИИ И МЕДИЦИНЕ

<i>Валиев Х. Х., Дириш А. В., Снегирева Н. С.</i> Использование сканирующей зондовой микроскопии при изучении взаимодействия бактериальных клеток с полимерными мембранами ...	200
<i>Жданко Т. М., Красковский А. Н., Куликовская В. И., Агабеков В. Е.</i> Анализ морфологии и эластичных свойств ультратонких биополимерных LbL-пленок методом атомно-силовой микроскопии	204
<i>Kukharenko L. V., Schimmel Th., Fuchs H., Barczewski M., Shman T. V., Tarasova A. V.</i> Atomic force microscopy study of structural and surface morphological changes of fanconi anemia patient fibroblasts and healthy donor fibroblasts occurring after exposure to γ -radiation	212
<i>Мельникова Г. Б., Ледвиг О. Г., Козловский А. Л., Здоровец М. В., Шумская Е. Е., Канюков Е. Ю.</i> Структура и гидрофильные свойства мембран, модифицированных ЛБ-пленками нафтона	217
<i>Мельникова Г. Б., Петровская А. С., Толстая Т. Н., Константинова Е. Э., Шишко О. Н., Чижик С. А.</i> Комплексное влияние наночастиц оксида кремния и различных температур на свойства мембран клеток крови пациентов с сахарным диабетом 2 типа.....	222
<i>Лапицкая В. А., Кузнецова Т. А., Мельникова Г. Б., Толстая Т. Н., Чижик С. А., Котов Д. А., Никитюк С. А., Кузнецова Т. Г.</i> Свойства поверхности эритроцитов после обработки в плазме атмосферного барьерного разряда	227
<i>Соломянский А. Е., Жданко Т. М., Агабеков В. Е.</i> Формирование и морфология бислоя Ленгмюра–Блоджетт бегеновой и олеиновой кислот.....	231

<i>Стародубцева М. Н., Мицура Е. Ф., Стародубцев И. Е., Челнокова И. А., Егоренков Н. И.</i> Физико-механические образы поверхности эритроцитов при наследственных гемолитических анемиях.....	235
<i>Антонова Н., Александрова А., Константинова Е. Э., Мельникова Г. Б., Цветкова Е., Иванов И., Петровская А. С.</i> Сравнительное исследование тромбообразования с использованием реологических, электрореологических методов и атомно-силовой микроскопии	241
<i>Анкудинов А. В., Халисов М. М., Пеннийнен В. А., Подзорова С. А., Тимощук К. И., Крылов Б. В.</i> Вклад длины зонда атомно-силового микроскопа в значения кажущегося модуля Юнга нативных нейтронов	246

Секция 5

НОВЫЕ МЕТОДИКИ СЗМ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАНЫХ

<i>Высоких Ю. Е., Шевяков В. И.</i> Особенности применения магнитно-оптического метода в составе магнитно-силовой микроскопии.....	251
<i>Анисимов А. Н., Анкудинов А. В., Баранов П. Г.</i> Конфокально-зондовая магнитно-резонансная спектроскопия и создание зондовых датчиков на базе спиновых центров в карбиде кремния и алмазе	256
<i>Лапицкая В. А., Кузнецова Т. А., Чижик С. А., Гринчук П. С.</i> Определение трещиностойкости с использованием АСМ.....	260
<i>Антонов А. С., Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Мясниченко В. С., Романовский В. И.</i> Исследование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом с развитым рельефом поверхности	267
<i>Антонов А. С., Иванов Д. В., Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н., Хорт А. А.</i> О перспективах технологии «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности, включая фрактальные свойства	272
<i>Лаппо А. Н., Почтенный А. Е., Ильюшонок И. П.</i> Фотоассистированная сканирующая зондовая электросиловая микроскопия Кельвина для исследования пленок органических полупроводников	277
<i>Дохликова Н. В., Колченко Н. Н., Гришин М. В., Гатин А. К., Сарвадий С. Ю., Шуб Б. Р.</i> Квантово-химическое моделирование влияния общей границы золота и графита на адсорбцию водорода	281
<i>Бондаренко М. А., Билоконь С. А., Бондаренко Ю. Ю., Антонюк В. С., Андриенко В. А.</i> Особенности измерения микротвердости диэлектрических поверхностей кремниевым зондом атомно-силового микроскопа.....	286

Секция 6

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СЗМ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. РАЗВИТИЕ АППАРАТНЫХ И ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ СЗМ

<i>Чижик С. А., Филатов С. А., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Чикунев В. В., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. С., Юринок Е. И.</i> Модульный флуоресцентный микроскоп, совмещенный с атомно-силовым сканером: методики исследования и метрологические аспекты.....	291
--	-----

<i>Бунин И. Ж., Копорулина Е. В., Рязанцева М. В., Анашкина Н. Е.</i> Применение методов СЗМ (АСМ, МЗК) для анализа изменений микроструктуры поверхности и электрических свойств геоматериалов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов....	296
<i>Филатов С. А., Чижик С. А., Белый В. Н., Хило Н. А., Долгих М. Н., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Ропот П. И., Филатова О. С.</i> Ближнепольный сканирующий безапертурный оптический микроскоп с эванесцентным зондом: современные тенденции и решения....	301
<i>Игнатовский М. И.</i> MATLAB в качестве оболочки и среды программирования прикладных задач для обработки результатов АСМ.....	308
<i>Филатов С. А., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Филатова О. С., Долгих М. Н.</i> Применение методов зондовой микроскопии для исследований в археологии.....	313
<i>Рабцевич В. В., Цветков В. Ю., Ловецкий М. Ю., Кузнецова Т. А., Чижик С. А.</i> Выделение объектов АСМ-изображений на основе волнового выращивания областей локальных максимумов.....	318
ABSTRACTS	324
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	346

Научное издание

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

XIII Международная конференция, Минск, 16–19 октября 2018 г.

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Редактор *Н. В. Козырева*

Художественный редактор *Д. А. Комлев*

Технический редактор *О. А. Толстая*

Компьютерная верстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 12.10.2018. Формат 70×100^{1/16}. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 28,76. Уч.-изд. л. 23,1. Тираж 120 экз. Заказ 220.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельства о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013, № 2/196 от 05.04.2017.

Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.