

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

IX Международная конференция,
Минск, 12–15 октября 2010 г.

СБОРНИК ДОКЛАДОВ



Минск
«Беларуская навука»
2010

УДК 53.086(082)
ББК 22.338я43
М54

Редакционная коллегия:

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор С. А. Чижик (председатель),
академик НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор А. И. Свириденко,
кандидат технических наук Н. В. Карелин,
С. О. Абетковская, А. А. Лаптенко

Рецензенты:

доктор физико-математических наук К. В. Доброго,
доктор технических наук В. А. Рудницкий

ISBN 978-985-08-1209-4

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова, 2010

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2010

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

МЕСТО СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В НАНОНАУКЕ И НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

А. И. Свириденко

*Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения
НАН Беларуси, Гродно, Беларусь*

Введение. Научная, политическая и деловая элита большинства экономически развитых стран мира все больше начинает сознавать, что уже ближайшее будущее будет определяться широким нанотехнологическим пониманием и формированием нанотехнологической среды, эффекты от создания которой соизмеримы с изобретением колеса, электричества, паровой машины и двигателя внутреннего сгорания, периодической системы химических элементов, радио и телефона, вычислительной машины, атомной бомбы и реактора, генома человека, сети Интернет.

В основе современных нанотехнологий, несомненно, лежат зондовые нанометоды, созданные около 30 лет назад [1–5]. Однако уже в 2005 г., когда проводилась оценка упоминаний в поисковой системе Google слов с префиксом *нано-*, в Интернете было зафиксировано более 75 млн таких обращений (табл. 1) [6].

Таблица 1. Использование терминов, включающих префикс *нано-*

Нанотермин	Упоминание в Google, млн раз	Нанотермин	Упоминание в Google, млн раз
Нанотехнологии	49,70	Нанопроизводство	0,58
Наношкала	5,17	Наноэлектроника	0,58
Нанометр	5,10	Наносистемы	0,44
Нанотрубы	4,41	Нанобиотехнология	0,40
Наночастицы	3,23	Наноприборы	0,28
Нанонаука	2,23	Нанолитография	0,18
Наноструктура	2,16	Наноинженерия	0,14
Наноматериалы	1,67	Наножидкости	0,12

Поэтому в мире идет серьезная борьба за достижение «нанотехнологического превосходства», сулящего победителям серьезные экономические, политические и военные преимущества. На рис. 1 представлен «нанотехнологический квадрат», наглядно отражающий места участвующих в соревновании стран по двум критериям: активность развития нанотехнологий и достигнутый уровень [7].

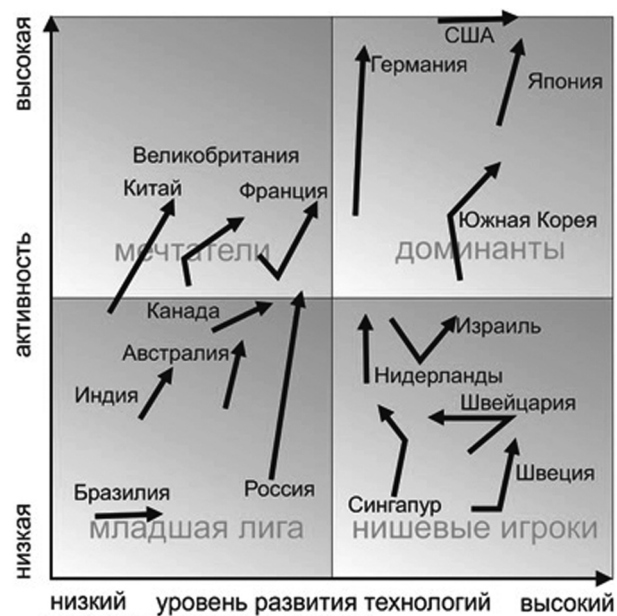


Рис. 1. Состояние нанотехнологического развития индустриально развитых стран мира (2007 г.)

Согласно Global Industry Analysis, лидером нанорынка являются США с объемом производства более 1 млрд долларов, немного отстают Западная Европа и страны Юго-Азиатского региона. Критериями текущей оценки нанотехнологического развития являются количество нанотехнологических центров и групп, исследователей, в том числе высокого уровня, число научных публикаций мирового уровня, международных патентов, наличие современного научного оборудования, доля занимаемого мирового рынка нанотехнологий. Например, для России в современных условиях она пока составляет только 0,3% мирового нанотехнологического рынка. Однако вектор активности ее развития (рис. 1) направлен вверх, наблюдается стремление расширить внутренний рынок как основу для выхода на мировой рынок нанотехнологий. Ожидается, что к 2015 г. в России исследованиями будут заняты более 25 тыс. человек.

Тенденции развития нанотехнологий в Беларуси. Наиболее крупным сосредоточением информации о научных и прикладных исследованиях и разработках является Государственная комплексная программа научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии» на 2006–2010 гг. [8]. Рассмотрим интенсивность развития основных нанотехнологических направлений в Беларуси в сравнении с практически аналогичной российской программой «Нанотехнологии и наноматериалы» (табл. 2) [9] и новой тематикой 7-й Рамочной программы Евросоюза (табл. 3) [10].

Таблица 2. Научная и прикладная активность развития актуальных направлений нанонауки и нанотехнологий в Беларуси и России

№ п/п	Основные направления	Количество заданий / исполнителей	
		Беларусь	Россия
1.	Нанофизика и нанохимия наноструктур, нанoeлектроника и фотоника	51/91	40/30
2.	Технологии получения наночастиц. Наноматериалы, структура и свойства	49/96	55/42
3.	Нанобиология и наномедицина	7/19	14/12
4.	Наноприборы. Наноизмерения. Наномеханика	9/15	22/20
5.	Нанодиагностика и контроль в экологии, энергетике и промышленности, обнаружение взрывчатых и других опасных веществ	10/21	15/15
6.	Прецизионные технологии, микроэлектромеханические системы (МЭМС) и нанoeлектромеханические системы (НЭМС)	4/6	9/9
Всего головных заданий и организаций-исполнителей		131/51	153/110

Таблица 3. Евросоюз: 7-я Рамочная программа: «Нанотехнологии, нанонауки, материалы и производственные процессы» [10]

Основные направления. Схема финансирования	Тематика проектов
1. Увеличение вклада нанотехнологий в устойчивое развитие. Большие научные проекты, бюджет 118 млн евро	NMP. 2011.1–1 Интеллектуальные и многофункциональные концепции упаковки на основе использования нанотехнологий
2. Нанотехнологии для защиты окружающей среды, энергетике и здравоохранения	NMP. 2011.1.2.2 Новая терапия с применением нанотехнологий для доставки макромолекул через биологические барьеры. NMP. 2011.1.4–1 Широкомасштабный экологически чистый и экономный синтез наночастиц и наноструктур. NMP. 2011.1.4–2 Разработка техники выявления и контроля дефектов на наноуровне для подложек больших размеров
3. Обеспечение безопасности нанотехнологий. Малые и средние научные проекты, бюджет 99,5 млн евро	NMP. 2011.1.3–1 Новые методы выявления, определения и измерения конструируемых частиц в продукции и/или окружающей среде. NMP. 2011.1.3–2 Защита работников, занятых в производстве наноматериалов, и стратегия управления рисками оказания воздействия при производстве, применении и утилизации наноматериалов. NMP. 2011.1.3–3 Интеллектуальные стратегии тестирования воздействия наноматериалов – навстречу регулированию и группированию материалов
4. Инструменты виртуального моделирования нанотехнологий. Открытые проекты на конкурс ЕС-Россия. Координация действий. Малые и средние проекты, бюджет 4,5 млн евро	NMP. 2011.1–4 Европейская платформа по популяризации нанотехнологий и диалогу. NMP. 2011.1.4–5 а. Теоретический анализ, проектирование и виртуальное тестирование гетеро- или гибридных наноструктурных элементов для использования в интеллектуальных системах, интегрированных системах, органических светодиодах, фотоэлектрической энергетике и других случаях энергосбережения. в. Теоретический анализ, проектирование и виртуальное тестирование органических связующих нанокompозитных материалов для промышленности. с. Теоретический анализ, проектирование и виртуальное тестирование свойств биосовместимых металлических материалов
Общий бюджет 231 млн евро	

Простое сравнение показывает, что в белорусской программе много внимания уделено нанofизическим исследованиям и получению различных материалов с наночастицами, но недостаточно активно разрабатывается направление, связанное с созданием техники нанoизмерений, МЭМС и НЭМС, а также с разработкой промышленных технологий производства отечественных наномодификаторов, безопасности наноматериалов. Практически нет работ в области виртуального проектирования наночастиц и наносистем.

Белорусские исследования и разработки в области нанoинженерии, нанoприборов, МЭМС и НЭМС. Результаты анализа тематики выполняемых в Беларуси работ в вышеназванных секторах нанотехнологий приведены в табл. 4 [3].

Таблица 4. Тематика исследований в области нанoинженерии, нанoприборов, МЭМС и НЭМС

Направления исследований и разработок	Основные исполнители
Разработка нанoинструментов-манипуляторов для формирования жгутов углеродных нанотрубок, модификации и исследования нанoповерхностей.	Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Институт физики, Институт механики и надежности машин НАН Беларуси, Государственный центр «Микросистемы», Белорусский государственный университет, Институт физико-органической химии, Институт физико-химических проблем, Научно-исследовательский институт радиоматериалов, Белорусский национальный технический университет, Научно-технический парк «Метолит»
Разработка методики силовой спектроскопии для анализа единичной макромолекулы, ДНК и биологических клеток.	
Разработка методов исследования и диагностики наноразмерных систем на основе спектроскопии комбинационного рассеивания и люминесценции.	
Локальная модификация поверхности полупроводников и металлов методами атомно-силовой микроскопии.	
Приборные наноструктуры и программное обеспечение их расчета.	
Формирование наноструктур на поверхностях кремния.	
Методы ионно-лучевого полирования наноразмерного рельефа по поверхности оптических материалов.	
Методы нанополирования в магнитном поле для формирования нанорельефа на прецизионных поверхностях.	
Магнитомягкие тонкопленочные материалы для микровыводов микросистемной техники.	
Создание конструктивно-технологических основ элементной базы механических устройств микро- и наносистем	

Новые аспекты сканирующей зондовой микроскопии. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) уже органически вписалась в нанонауку и нанотехнологии и стала порой восприниматься как стандартный аналитико-технологический инструмент, постепенно осваивающий новые исследовательские и технологические нанообласти. В Беларуси разрабатываются методы расширения возможностей отечественных приборов, в частности совмещающих методики оптической микроскопии и функций СЗМ для измерений субмикронных элементов в электронике, позволяющие визуализировать биологические клетки, комплексно изучать на нанoуровне геометрию и структуру поверхности наноматериалов. Объединение СЗМ с традиционными исследовательскими методами – одно из актуальных направлений развития методов изучения нанoобъектов.

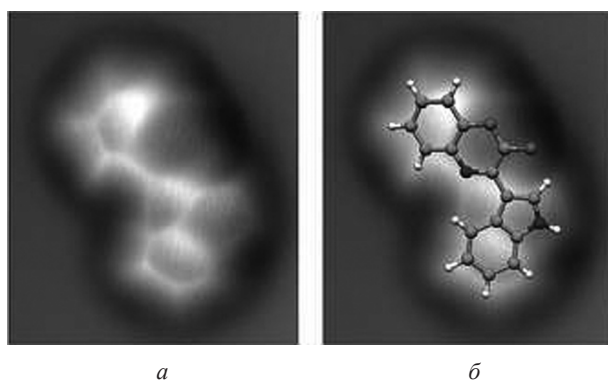


Рис. 2. Полученная в ходе исследования новым методом картина молекулы цефаландола А (а) и наложение на нее схематической структуры (б). Изображение пресс-службы ИВМ

Мировая нанонаука стремительно идет вперед, и фирме ИВМ удалось существенно улучшить разрешение атомно-силового микроскопа [11]. На кончик зонда поместили молекулу оксида углерода, которая позволила «предсказать» пространственную структуру молекул цефаландола А (рис. 2).

Таким образом, удалось непосредственно «рассмотреть» структуру цефаландола А. Этот факт убедительно свидетельствует о широких возможностях СЗМ.

Безопасность нанотехнологий. Нанотехнологии развиваются значительно быстрее, чем токсикологические знания о возможном воздействии наноразмерных материалов на здоровье, особенно при их попадании на кожные покровы и внутрь организма человека. Необходима разработка соответствующих рекомендаций для исследователей, конструкторов, технологов и производителей, работающих над созданием и применением наноматериалов и нанотехнологий, как это уже сделано в России [12]. Важность решения данной проблемы возрастает в связи с быстрой коммерциализацией использования наноматериалов и их возможным применением в террористических и военных целях.

Список использованных источников

1. Wood, J. Birthday celebration for STM / J. Wood // *Materials today*. – 2006. – Vol. 9, N 9. – P. 1–2.
2. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 51–55.
3. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М., 2006. – 336 с.
4. Чижик, С. А. Глаза и руки нанотехнологий / С. А. Чижик, А. И. Свириденко, А. А. Суслотов // *Наука и инновации*. – 2009. – № 3. – С. 53–55.
5. Сергеев, Г. В. Нанохимия / Г. В. Сергеев. – М., 2009. – 336 с.
6. Goodhew, P. Education moves to a new scale / P. Goodhew // *Nanotoday*. – 2006. – N 1, 2. – P. 40–43.
7. Место России на мировом рынке нанотехнологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cleandex.ru/articles/2010/02/11/nanotechnology-Russian-article2>.

8. План важнейших научно-исследовательских работ в области естественных технических, гуманитарных и социальных наук по Республике Беларусь на 2006–2010 гг.: в 3 ч. / НАН Беларуси. – Ч. 1. – Минск, 2006.

9. Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.portalnano.ru/print/databases/db5/ntk2>.

10. Тематика конкурсов 2011 г. по разделу 7 РП «Нанотехнологии, нанонауки, новые материалы и производственные процессы» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://fp7-nip.org.by/ru/6gp/news/NMP_topics.html.

11. Organic structure determination using atoming-resolution scanning probe microscopy / L. Gross [et al.] // Nature Chemistry. – 2010 (портал Nature News).

12. Оценка безопасности наноматериалов. Метод. рекомендации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gostrf.com./Basesdoc/52/52003/index.htm>.

ДИНАМИКА АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

А. А. Саранин, А. В. Зотов, Д. В. Грузнев

*Институт автоматизи и процессов управления ДВО РАН,
Владивосток, Россия*

Величины энергии связи атома и энергии активации диффузии на поверхности твердого тела заметно меньше, чем в его объеме. Если характерные значения для объема, как правило, превышают несколько электрон-вольт, то для поверхности они заметно меньше. Это свидетельствует о том, что даже при комнатной температуре на поверхности твердого тела такие процессы, как дефектообразование или поверхностная диффузия имеют уже заметные скорости и их необходимо учитывать при анализе свойств поверхности.

В настоящей работе с помощью сканирующей туннельной микроскопии исследованы процессы и явления на поверхности кремния, в которых динамика атомов имеет существенное значение.

Обнаружены и исследованы обратимые структурные фазовые переходы, происходящие при низких температурах в поверхностных фазах, образованных атомами металлов (In, Tl) на поверхностях полупроводниковых кристаллов, а именно: $\sqrt{7} \times \sqrt{3} \leftrightarrow \sqrt{7} \times \sqrt{7}$ в системе In/Si(111) [1] и $2 \times 1 \leftrightarrow (6,1) \times (0,6)$ в системе Tl/Si(100) [2].

На примере системы In/Si(100) 4×3 была продемонстрирована возможность модификации (легирования) атомных кластеров, т. е. изменения их состава и структуры, приводящие к возникновению электронных состояний внутри запрещенной зоны [3] и изменению механических свойств кластеров [4]. Оказалось, что легирование приводит к замещению центрального атома Si двумя атомами In и образованию несимметричного кластера Si₆In₈. Данный кластер имеет четыре эквивалентных состояния. Переключения между ними приводят к нестабильности таких кластеров при комнатной температуре.

Установлено, что адсорбция In на несоизмерной структуре Si(111) α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при 600 °C приводит к «плавлению» доменных стенок этой структуры формированию высокоупорядоченной фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au, In), практически свободной от структурных дефектов. Расчеты показали, что движущей силой перехода является значительное уменьшение поверхностного напряжения от +204 мэВ/Å² в исходной структуре до +39 мэВ/Å² [5].

Исследована динамика атомов Ge, адсорбированных на реконструированной поверхности Si(111)'5×5'-Cu. Эта поверхность представляет собой слой силицида Cu₂Si моноатомной толщины, на поверхности которого формируется квазипериодический рельеф, состоящий из неправильных шестиугольных ячеек со средним размером, равным примерно 5,5 периода подложки Si(111) [6]. Исследования показали, что при комнатной температуре происходит захват атомов Ge внутри шестиугольных ячеек рельефа, в то время как перескоки атомов из одной ячейки в другую крайне редки. Перемещение атомов между отдельными позициями (число которых обычно составляет 4–6) внутри ячейки происходит достаточно часто. Сопоставление экспериментальных данных с данными теоретических расчетов позволили определить основные закономерности диффузии атомов Ge на поверхности Si(111)'5×5'-Cu. На основе статистического анализа СТМ-изображений, полученных при разных температурах, была оценена величина энергетических барьеров, определяющих миграцию атомов Ge на квазипериодическом рельефе поверхности Si(111)'5×5'-Cu.

Список использованных источников

1. Reversible phase transitions in the pseudomorphic root7×root3-hex in layer on Si(111) / A. A. Saranin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 035436–7.
2. Long-periodic modulations in the linear chains of Tl atoms on Si(100) / A. A. Saranin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71, N 16. – P. 165307–4.
3. Doping of magic nanoclusters in the submonolayer In/Si(100) system / V. G. Kotlyar [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91, N 2. – P. 026104–4.
4. Atomic dynamics of the in nanoclusters on Si(100) / A. A. Saranin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 125304–6.
5. Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au phase modified by in adsorptoin: stabilization of the homogeneous surface by stress relief / D. V. Gruznev [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 115335–7.
6. Diffusion and clustering of adatoms on discommensurate surface template: Ge atoms on Si(111)'5×5'-Cu reconstruction / D. V. Gruznev [et al.] // Surface Science. – 2010. – Vol. 604, N 7–8. – P. 666–673.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ НАНОМЕХАНИКИ НА БАЗЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. А. Чижик

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

Согласно экспертным оценкам, уже в ближайшие десятилетия коренным образом будут изменены принципы создания материалов и построения технических устройств в различных областях техники, включая машиностроение, электронику, оптику, медицину и др. Это произойдет благодаря массовому внедрению нанотехнологий.

Одним из решающих условий активизации исследований в области нанотехнологий и их продвижения в промышленное производство является создание экспериментальных методов для оценки свойств материалов в наноразмерных объемах.

В работе представлены тенденции развития экспериментальных методов наномеханики с использованием возможностей атомно-силовой микроскопии (АСМ), показаны новые методики комплексной характеристики наноструктурных материалов с использованием изображений контраста, подходов силовой спектроскопии, нанотомографии, микро-, нанотрибологии, а также разрушающих методов наномеханики (наноиндентирование, наноизнашивание, наносверление). Продемонстрированы примеры решения задач экспериментальной наномеханики в материаловедении, трибологии, цитомеханике с помощью АСМ серий НАНОТОП и НАНОТЕСТЕР (ИТМО и ИММС НАН Беларуси, ОДО «Микротестмашины»).

Техническое обеспечение эксперимента. Экспериментальная оценка механических свойств материалов традиционно заключается в измерении восстанавливаемых и невосстанавливаемых изменений в размерах образцов при воздействии заданных (контролируемых) механических усилий, т. е. в выявлении зависимостей перемещение–сила [1, 2].

Конструкция любого атомно-силового микроскопа содержит базовые элементы для контроля сверхмалых (нанометровых) размеров (перемещений) и сверхмалых сил в диапазоне наноньютонов. Основным рабочим элементом (сенсором) в АСМ является зонд, состоящий из микроконсоли, закрепленный конец которой может приводиться пьезоэлектрическим элементом в колебательные движения. На свободном конце консоли расположено микроострие с нанометровым радиусом закругления (1–20 нм). Острие зонда является «ощупывающим» элементом, который, соприкасаясь с образцом в контактном и/или внеконтактном, полуконтактном режимах, воспринимает воздействия со стороны образца, зависящие от состояния приповерхностных слоев материалов.

Изогнутая микроконсоль зонда служит упругим нагружающим элементом, способным реализовать сверхмалые силы в диапазоне наноньютонов при касании острием образца и до миллиньютонов при его индентировании. Микроконсоль одновременно является сенсором сил взаимодействия между острием и образцом. Существует возможность выбрать зонды АСМ в зависимости от решаемых задач, варьируя жесткость консоли (для коммерческих зондов в диапазоне 0,1–50 Н/м), радиус закругления острия и материал острия (Si, Si₂N₃, металлические и другие покрытия, алмаз), а также заменить острие некоторой наноструктурой (углеродной нанотрубкой, фуллереном), микрошаром (сталью, сапфиром, стеклом) или коллоидом, например биологического характера (биоклеткой, вирусом и др.). Усилия, прилагаемые к острию «ощупывающего» микрозонда, в зависимости от жесткости консоли (0,1–100 Н/м) и степени сближения с исследуемой поверхностью могут быть минимальными, не деформирующими поверхностные слои материала, осуществляющими упругие деформации, а также неупругие разрушающие деформации.

В зависимости от применения существующих режимов АСМ их можно классифицировать по способам характеристики физико-механических свойств материалов в наномасштабе (рис. 1).

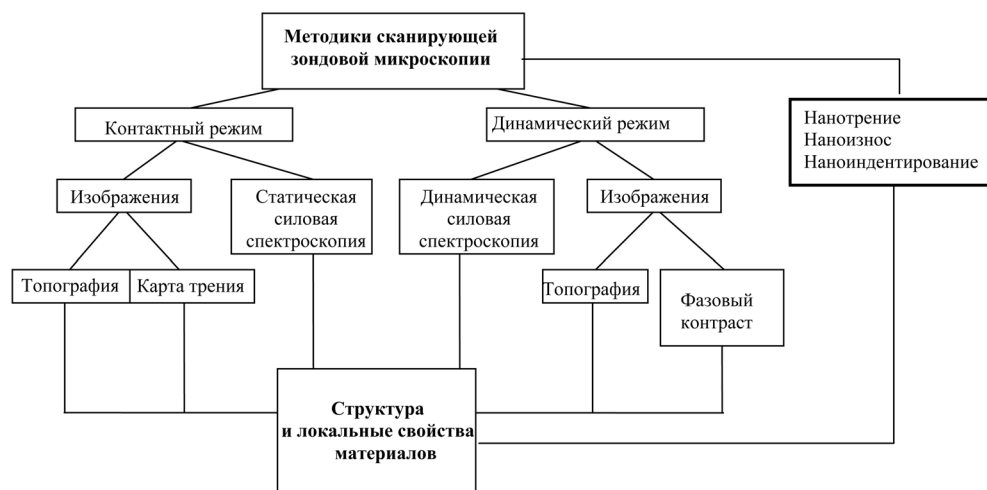


Рис. 1. Методики сканирующей зондовой микроскопии при упругом и неупругом воздействии зонда на исследуемый материал

Статический (контактный) и динамический (полуконтактный) режимы сканирования дают изображения топографии поверхности и изображения контрастов. Изображения контрастов при соответствующей интерпретации можно рассматривать как карты неоднородности физико-механических свойств материалов (модуля упругости, вязкости, поверхностной энергии и др.).

Практически во всех коммерческих моделях АСМ осуществляется процедура силовой спектроскопии, при реализации которой статический или динамический (колеблющийся) зонд сближается с поверхностью образца в заранее

выбранной точке в пределах участка сканирования. Регистрируемым параметром является величина силы, действующей на острие в зависимости от перемещения зонда. При реализации процедур силовой спектроскопии, как правило, осуществляется упругое деформирование поверхности образца острием зонда. Результатом применения силовой спектроскопии служит оценка величины модуля упругости в зависимости от глубины деформирования поверхностного слоя, параметры вязкоупругости, адгезионные свойства материала.

Отдельным направлением в применении АСМ в механических исследованиях является осуществление острием разрушающих действий на образец: нанотрение, наноизнос, наноиндентирование.

Максимальный эффект от использования сканирующей зондовой микроскопии обеспечивается при сочетании подходов формирования мультиизображений (топографии и изображения контрастов) и силовой спектроскопии.

Теоретические модели. Важным условием правильной интерпретации результатов оценки физико-механических свойств является использование адекватных теоретических моделей для описания взаимодействия острия с поверхностью образца.

Традиционно в этом случае используются решения контактных задач теории упругости. При упругом взаимодействии острия с образцом обычно применяется теория Герца. В этом случае локальный модуль упругости в точке исследуемой поверхности будет рассчитываться по следующей формуле:

$$E = \frac{3}{4}(1 - \nu^2) \frac{k}{R^{1/2}} \frac{Z_{defl}}{Z_{depth}^{3/2}} \quad (1)$$

где ν – коэффициент Пуассона образца; R – радиус закругления острия зонда; k – коэффициент жесткости микроконсоли; Z_{pos} – положение зонда относительно начального положения; Z_{defl} – величина изгиба консоли.

Для определения модуля упругости высокоэластичных материалов предлагается использовать модели контакта с учетом сил адгезии, влияние которых существенно, в случае исследования биологических объектов. Предлагаемый способ базируется на основе модели Джонсона–Кенделла–Робертса (ДЖКР) и включает в рассмотрение силы внеконтактного взаимодействия до момента наступления контакта острия с поверхностью, а также после выхода последнего из контакта [3, 4]. Данная модель используется для контактов, характеризующихся относительно низкой жесткостью, высокими силами адгезии и большими радиусами острия. Зависимость контактных и внеконтактных сил взаимодействия от перемещений контактирующего острия определяется при решении следующего уравнения:

$$F_{JKR} \left(\frac{z}{z_c} \right) = \left(\frac{z}{z_c} \left(\frac{F_{JKR}}{P_c} \right) \right)^{-1}, \quad (2)$$

в котором зависимость контактных сил от зазора острие–образец задана в неявном виде:

$$\frac{z}{z_c} = \begin{cases} -\left(3\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1} - 1\right) \left[\frac{1}{9}\left(\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1} + 1\right)\right]^{1/3}, & \frac{z}{z_c} \leq 3^{-2/3}; \\ \left(3\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1} + 1\right) \left[\frac{1}{9}\left(1 - \sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1}\right)\right]^{1/3}, & 3^{-2/3} \leq \frac{z}{z_c} \leq 1; \end{cases} \quad (3)$$

$$z_c = \frac{1}{3R} \left(\frac{3RP_c}{k_s}\right)^{2/3}, \quad P_c = \frac{3}{2} \pi R \Delta\gamma; \quad \Delta\gamma = \frac{|F_{LJ}|}{2\pi R},$$

где Z_c – точка отрыва при разделении контакта зонда и образца; z – положение острия; F_{LJ} – внеконтактные силы взаимодействия; R – радиус закругления острия; $\Delta\gamma$ – удельная поверхностная энергия.

Представляют интерес модели взаимодействия острия со слоистыми материалологическими системами, при вязкоупругом характере взаимодействия [5], при действии капиллярных сил и др.

Силовая спектроскопия. В этом случае измеряются зависимости силы взаимодействия острия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними [2] (статическая силовая микроскопия). При реализации процедуры динамической силовой спектроскопии с поверхностью образца сближается осциллирующий зонд, и в качестве базовой экспериментальной зависимости регистрируются изменения динамических параметров зонда (амплитуда, частота, фаза) от расстояния острие–образец. Эти данные могут характеризовать упругие, вязкоупругие и адгезионные свойства материала. Нами предпринята попытка использовать зависимость амплитуды осцилляций зонда от расстояния для оценки модуля упругости локальных областей поверхности, имеющих различный контраст на изображении сдвига фазы [6]. На рис. 2 приведены результаты применения динамической силовой спектроскопии к характеристике неоднородной поверхности алмазоподобного покрытия (АПП) на подложке из кремния.

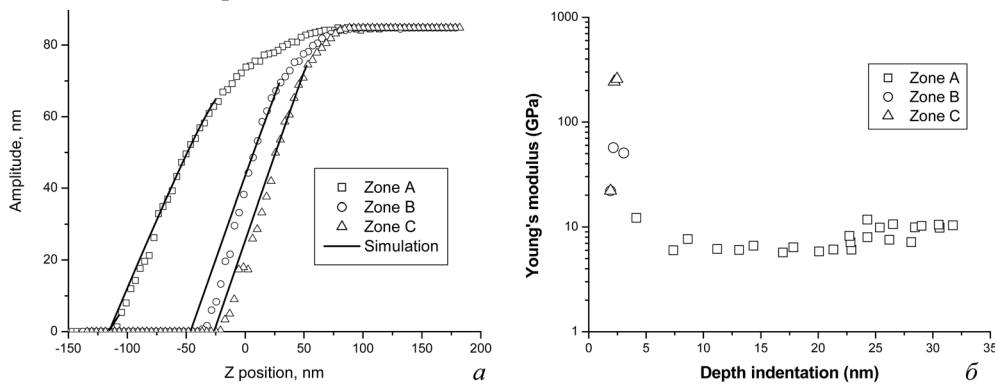


Рис. 2. Результаты динамической силовой спектроскопии для АПП. Зона А – неструктурированный углерод, зона В – кремний, зона С – АПП: а – экспериментальная зависимость амплитуда–расстояние; б – расчетная зависимость модуля упругости от глубины индентирования

Оценка свойств материалов в нанобъеме. Представляются подходы получения материалов в нанобъемах и их последующий анализ. Для этого предлагается мембранно-капиллярный метод осаждения материала на острие зонда АСМ (рис. 3).

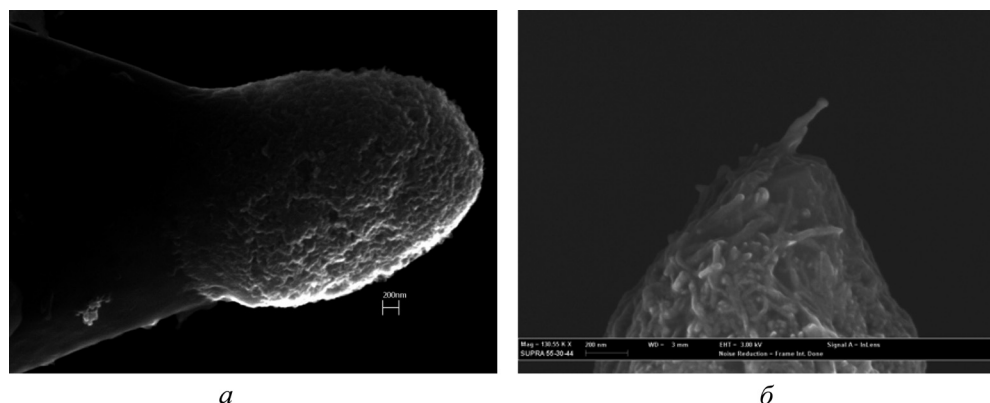


Рис. 3. Результат осаждения материалов на острие методом мембранно-капиллярного транспорта: *а* – электрохимический солевой осадок; *б* – углеродные нанотрубки

Анализ свойств осуществляется путем использования метода силовой спектроскопии модифицированным зондом абсолютно жесткой подложки с теоретическим описанием процесса деформирования материала. В результате испытаний одиночной углеродной трубки при ее изгибе получены значения упругости до 1 ТПа (рис. 4), что соответствует литературным данным [7].

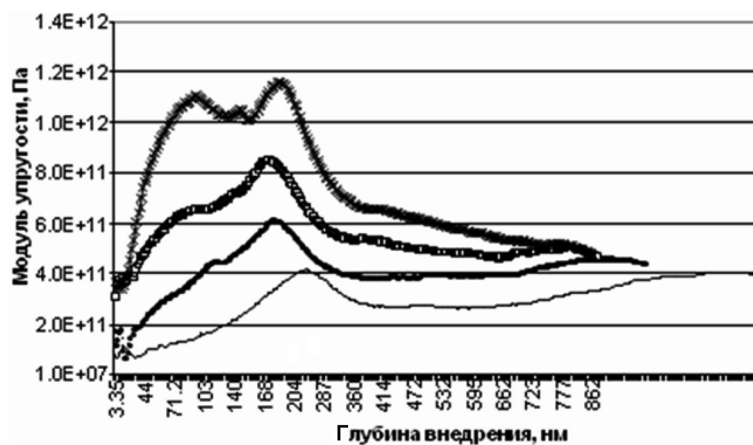


Рис. 4. Результат оценки модуля упругости многослойной углеродной нанотрубки (рис. 3, б) при последовательном индентировании подложки алмаза

Микро- и нанотрибometрия. Метод измерения сил трения с помощью латерально-силовой микроскопии заключается в измерении латерального отклонения (кручения) консоли зонда АСМ при прямом и обратном скольжении острия по образцу ($dX1$ и $dX2$ соответственно). На основании этих данных рассчитывается сила трения $F_{fr} = 0,5k_t(dX1 + dX2)$, где k_t – коэффициент жесткости консоли на кручение. Метод позволяет также оценить величину предварительного смещения и коэффициент трения в режиме перехода от трения покоя к трению скольжения.

Нами разработан метод осциллирующей микро- и нанотрибometрии как дополнительной процедуры АСМ, который заключается в колебаниях микроиндентора на резонансной частоте латерально к поверхности образца (рис. 5, а). При этом диссипация энергии в результате трения приводит к изменению динамических характеристик системы, которые регистрируются. Сила трения может быть рассчитана $F_{fr} = \pi k(A_0 - A)/(4Q)$, где k – жесткость осциллирующей консоли, Q – параметр добротности системы индентор-образец, A_0 – исходная амплитуда колебаний, A – рабочая амплитуда колебаний. С помощью данного подхода может быть реализован метод экспресс испытаний материалов на многоцикловое трение, так как частота колебаний индентора составляет 1–10 КГц.

На рис. 5, б приведены результаты измерения коэффициента трения для различных типов материалов в условиях сухого трения и трения со смазкой, которые демонстрируют работоспособность метода. Дополнительно могут быть получены изображения, характеризующие изменения параметров динамической системы зонд–образец в процессе трения, которые позволяют оценить механизм трения в исследуемой системе.

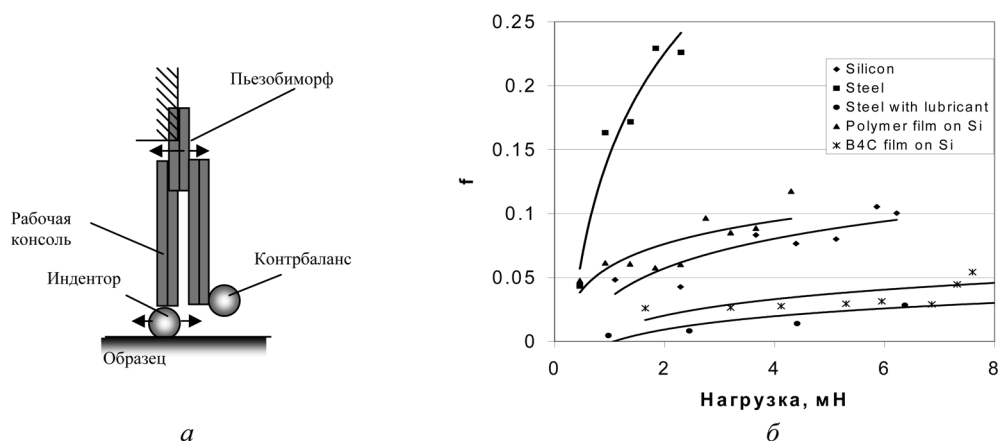


Рис. 5. Схема осциллирующего датчика (а) и результаты измерения коэффициента трения, полученные методом осциллирующей микро- и нанотрибometрии (б)

Заключение. Количественная характеристика поверхностей с целью оценки локальных механических свойств с нанометровым разрешением является комплексной проблемой, как по методам ее решения, так и по приложениям при проектировании контактных систем, нанокompозитов, а также при интерпретации измерений неоднородных поверхностей в контактном и полуконтактном режимах сканирования.

Для более строгого решения поставленных задач потребуется создание более адекватных моделей статических и динамических взаимодействий в системе острие–образец и особенностей осцилляций кантилевера под их влиянием.

Следует отметить, что измерения на нанометровом масштабном уровне с использованием АСМ пока не являются тривиальными и требуют реализации достаточно сложных функций калибровки, распознавания и исключения возможных артефактов в изображениях.

В будущем можно предсказать активное развитие методов силовой спектроскопии при стимулировании образцов различными факторами, такими, как микроволны, оптическое и рентгеновское излучение, магнитные поля и т. д.

Список использованных источников

1. Bhushan, B. *Applied Scanning Probe Methods* / B. Bhushan, H. Fuchs, S. Hosaka. – Berlin: Verlag; Heidelberg: Springer, 2002. – 475 p.
2. Burnham, N. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope / N. Burnham, R. J. Colton // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1989. – Vol. 7. – P. 2906–2913.
3. Свириденко, А. И. *Механика дискретного фрикционного контакта* / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск, 1990. – 290 с.
4. Sarid, D. *Exploring scanning probe microscopy with Mathematica* / D. Sarid. – New York: John Wiley & Sons, Inc., Interscience, 1997. – 262 p.
5. Balabanava, N. Estimation of young's modulus and adhesive force of polymeric films by use of atomic force microscope / N. Balabanava, Z. Rymuza, S. A. Chizhik // *Metrology and measurement systems.* – 2006. – Vol. XIII, N 3. – P. 253–262.
6. Цуан, Янь. Наноиндентирование тонких титансодержащих углеродных покрытий методом атомно-силовой микроскопии / Янь Цуан, С. А. Чижик // *Трение и износ.* – 2005. – Т. 25, № 4. – С. 523–530.
7. Елецкий, А. В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А. В. Елецкий // *Успехи физических наук.* – 2007. – Т. 117, № 3. – С. 233–274.

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ С АЛМАЗНЫМ ОСТРИЕМ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

О. Г. Лысенко, В. И. Грушко, Н. В. Новиков

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
Киев, Украина*

Приведены методики отбора синтетических полупроводниковых алмазных монокристаллов для острия сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), технология изготовления нанозондов, а также результаты их комбинированного применения при сканировании и индентировании поверхности. Обсуждены возможности использования СЗМ с алмазным острием в качестве нанотехнологического инструмента.

Введение. Одной из основных проблем СЗМ является обеспечение стабильности формы острия зонда. Если в процессе его взаимодействия с поверхностью происходит массоперенос между зондом и поверхностью, то это приводит к неуправляемому изменению регистрируемых параметров и, соответственно, к искажению получаемой информации. Эта проблема может быть решена за счет использования острия, устойчивого к различным механическим, тепловым, электрическим, химическим и прочим воздействиям. Речь идет об алмазном острие. Применение его в СЗМ позволяет проводить разнообразные комбинированные исследования поверхности на наноуровне, которые включают процедуры сканирования поверхности, индентирования, царапания, а также процедуры теплового, электрического и магнитного воздействия на нее.

Kaneko и Oguchi [1] впервые предложили использовать алмаз в качестве острия сканирующего туннельного микроскопа. Для экспериментов по царапанию и индентированию Hamada и Kaneko [2], Miyamoto [2, 3] и Bhushan [4–6] использовали в качестве острия кристаллы природных алмазов, которые были заточены в форме трехгранной пирамиды радиусом округления 100 нм. Известны конструкции острия СЗМ из полупроводникового алмаза, полученного методом ионной имплантации [1, 7]. Однако данный метод обычно включает операцию отжига, что может приводить к графитизации алмаза с соответствующим ухудшением рабочих характеристик острия.

Отличительной особенностью авторской разработки является использование для острия СЗМ полупроводникового алмаза, синтезированного в условиях высоких давлений и температур.

Характеристики алмазного острия. Исходным материалом для изготовления полупроводникового острия послужили алмазные монокристаллы, синтезированные из расплава никель-марганец-углерод эвтектического состава [8]. Источником углерода стал графит марки МГОСЧ-7-3 с величиной примесей других элементов не более 0,007%. Для легирования использовался бор

чистотой не менее 99,9 ат.%, в виде порошка с дисперсностью $\sim 10,0$ мкм, который добавлялся в шихту для синтеза в количестве $0,6 \pm 2,0$ мас.%. Синтез проводился при давлении 4,0–4,2 ГПа и температуре 1260–1300 °С.

Для изготовления нанозондов отбирались синтезированные алмазные кристаллы размером порядка 0,5 мм. Такой размер был выбран в результате компромисса между требованиями технологичности механической обработки исходных алмазов и задачей минимизировать размер острия для возможности его крепления на консоли атомно-силового микроскопа.

При выборе исходных алмазных монокристаллов для изготовления острия СЗМ проводился анализ неструктурных примесей в виде включений. По морфологическим особенностям включения синтетические алмазы делят на четыре группы: нитевидные, зональные, хлопьевидные и неправильной формы [9]. Их формирование происходит на разных стадиях роста, а элементный состав соответствует составу среды кристаллизации. Отобранные для изготовления острия алмазные кристаллы имели октаэдрический габитус с четко сформированными вершинами без посторонних включений.

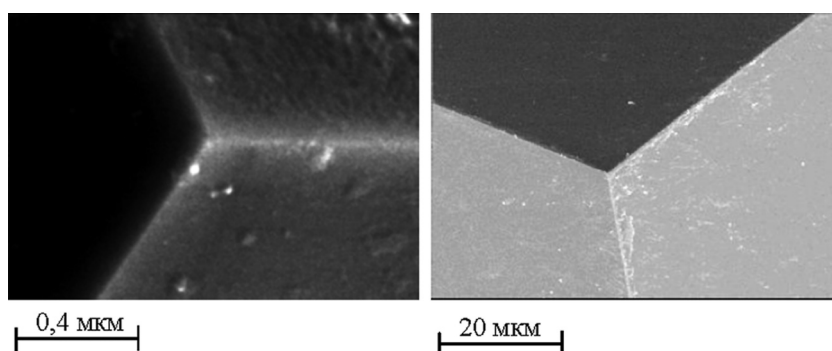


Рис. 1. Изображение вершины алмазного острия в форме пирамиды Берковича, полученное методом растровой электронной микроскопии

При изготовлении острия ставилась задача получить пирамиду Берковича с радиусом округления порядка десятков нанометров. В качестве шлифовального инструмента использовались специальные чугуны, прошедшие так называемое многолетнее старение. Для шаржирования рабочей поверхности шлифовального круга использовались микропорошки зернистостью менее 1 мкм. Путем опробования различных технологических параметров шлифования были определены режимы, позволяющие получать острие заданного радиуса округления. На рис. 1 показано острие, которое исследовалось методом растровой электронной микроскопии с системой анализа изображений, имеющей разрешающую способность 4096×4096 пикселей на 256 градаций яркости. Такой метод позволяет оценить порядок радиуса округления острия, который составил ~ 60 нм [10]. В дальнейшем мы планируем разработать методику оценки радиуса округления с разрешающей способностью 1 нм.

Методы исследований и экспериментальные результаты

Исследование характеристик поверхности на наноуровне методом индентирования. Принципиальной особенностью алмазно-зондовой микроскопии является возможность управляемого контактного взаимодействия зонд–образец в нанометровом диапазоне нагрузок и перемещений. В большинстве случаев подобные эксперименты включают процедуры индентирования или царапания поверхности с последующим сканированием с целью исследования различных физико-механических характеристик поверхности на наноуровне.

В силу ряда таких факторов, как упругое восстановление отпечатка, наличие навалов, шероховатость поверхности образца и др., метод определения твердости по нагрузочной кривой имеет существенные ограничения, и с появлением СЗМ проводятся исследования по развитию метода определения твердости на наноуровне по параметрам отпечатка. На рис. 2, 3 приведены характерные результаты по индентированию поверхности золота алмазным острием, заточенным в форме пирамиды Берковича.

Максимальная нагрузка для эксперимента, результат которого показан на рис. 2, выбиралась опытным путем для получения проекции размера отпечатка на весь размер кадра и составила 20 мН. На боковом разрезе полученного отпечатка (рис. 2, б) наблюдается усечение нижней границы отпечатка, связанное с влиянием подложки. Рис. 3 иллюстрирует отпечаток на поверхности того же образца с меньшей нагрузкой (2,6 мН). Как видно из рис. 2, 3, профиль отпечатка соответствует профилю треугольной пирамиды. Точная иденти-

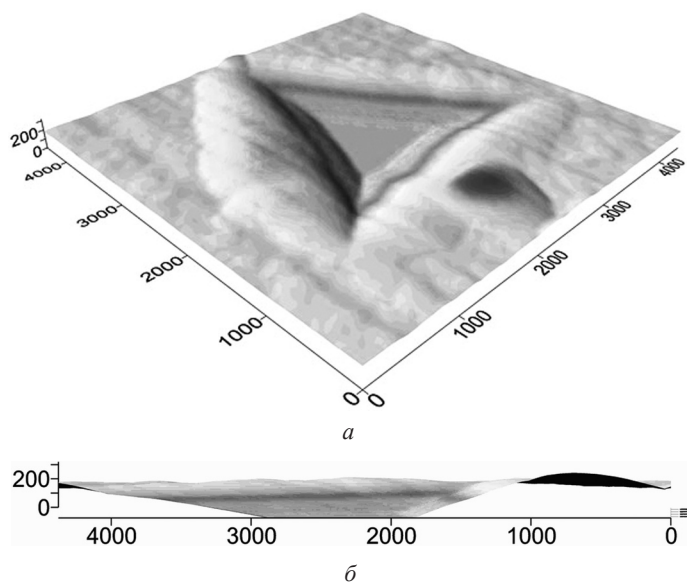


Рис. 2. СТМ-изображение отпечатка на золоте, осажденном на кремниевую подложку, при максимальной нагрузке индентирования, равной 20 мН: *a* – трехмерное изображение, *б* – сечение отпечатка

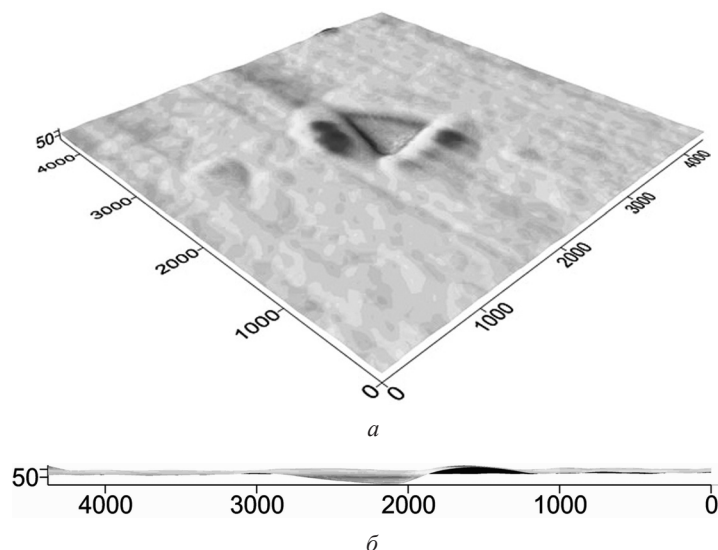


Рис. 3. СТМ-изображение отпечатка на золоте, осажденном на кремниевую подложку, при максимальной нагрузке индентирования, равной 2,6 мН: *a* – трехмерное изображение, *б* – сечение отпечатка

кация границ отпечатка для расчета площади проекции затруднительна из-за наличия так называемых навалов (pile-up). Современные методы обработки изображений позволяют определить как объем вытесненного материала, так и границы отпечатка на уровне базовой поверхности. Однако для количественной оценки характеристик материала по параметрам нанотпечатка необходимо дальнейшее развитие теоретической и экспериментальной базы наноиспытаний.

Формирование регулярных поверхностных наноструктур методом индентирования. Возможность сканирующей алмазно-зондовой микроскопии объединять процедуры многократного индентирования с последующим сканированием может быть использована для формирования профиля поверхности с заданной регулярной структурой. Например, такая поверхность может представлять собой последовательность отпечатков, которую при дальнейшем сканировании можно интерпретировать как двоичный код цифрового носителя информации. Такой подход представляет собой основу так называемого контактного метода записи информации [11]. Очевидно, что информационная емкость цифровых носителей, полученных таким способом, ограничена минимально возможной величиной отпечатка. По сравнению с другими зондовыми методами сверхплотной записи информации (например, нанолитографическими, где в качестве логических нулей или единиц могут быть использованы единичные атомы или небольшие кластерные группы на поверхности и достигается плотность записи информации порядка 100 Тбит/дюйм² [12, 13]) метод многократного наноиндентирования обладает на несколько порядков меньшими показателями по информационной плотности. Однако он более

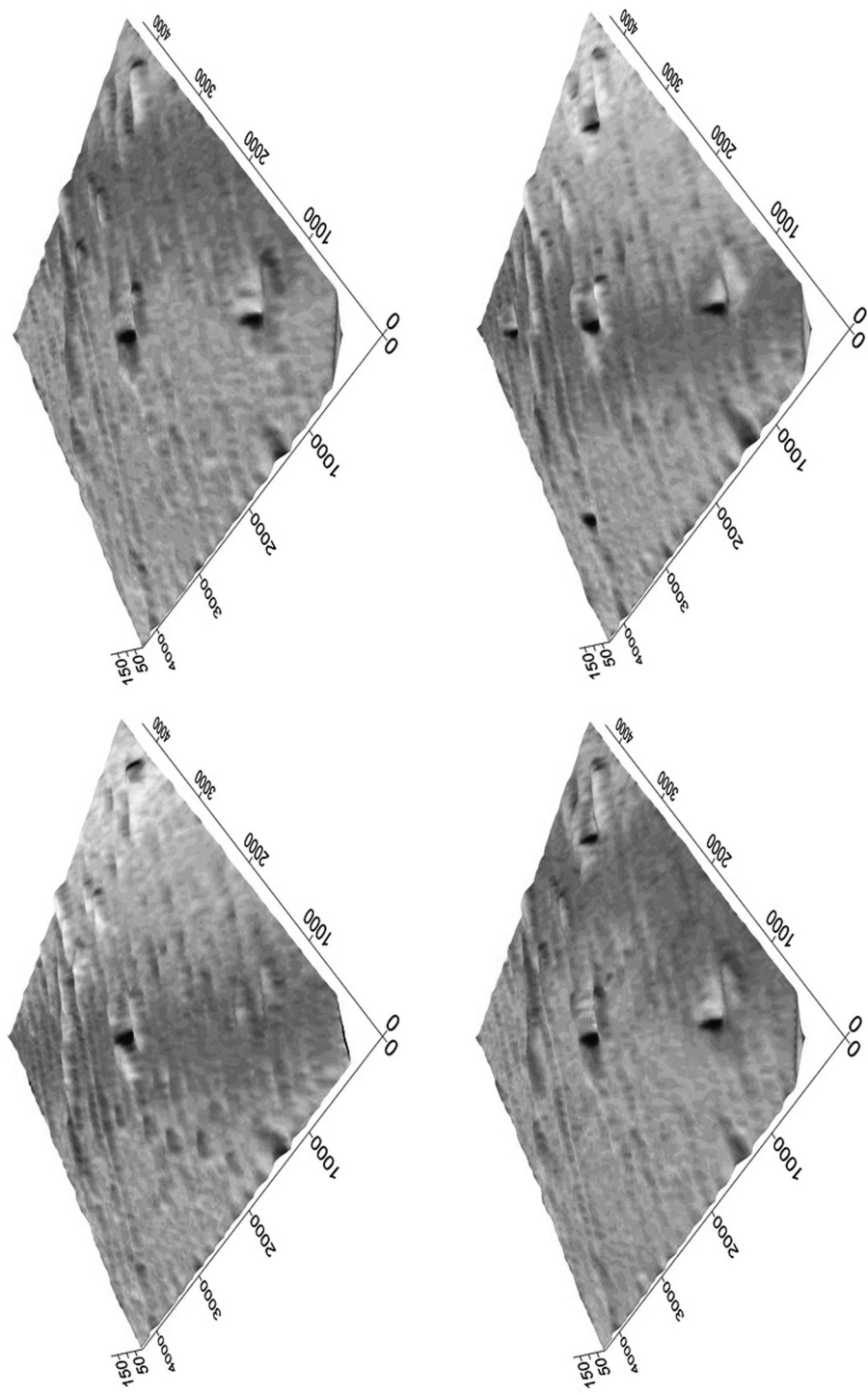


Рис. 4. STM-изображение результатов многократного индентирования поверхности алюминия с минимальной нагрузкой

надежен с точки зрения хранения записанных данных, в то время как атомарные кластерные структуры можно получать только в особых условиях окружающей среды, и они крайне неустойчивы при обычных атмосферных условиях.

На рис. 4 показан результат эксперимента по многократному индентированию участка поверхности с минимальными достоверно измеряемыми отпечатками на фоне шероховатости поверхности. Минимально различимая площадь проекции отпечатков составила около $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. Как видно из рис. 4, на указанной площади удалось разместить в заданном порядке пять достоверно различимых отпечатков, что соответствует плотности записываемой информации порядка 50 Гбит/дюйм². Очевидно, что контактный метод имеет значительно меньшую скорость записи информации по сравнению с магнитным и не может использоваться для кратковременного хранения информации, однако он является весьма интересным при необходимости длительного хранения данных, поскольку, в отличие от современных носителей информации на полимерсодержащих магнитных дисках, алюминиевый нанотиск не теряет свои физико-механические свойства неограниченное время без создания особых условий хранения. Поэтому нанопечать на алюминиевых поверхностях может быть эффективна в целях длительного хранения в цифровом виде информации, имеющей особую ценность: архивных документов, произведений искусства, литературы, музыки и т. п.

Заключение. Представленные в статье результаты СЗМ-экспериментов позволяют сделать вывод о том, что СЗМ-зонды, изготовленные из монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза, могут быть чрезвычайно эффективным и перспективным инструментом при работе СЗМ как в режиме сканирования поверхности, так и в режиме ее наномодификации. Во всех случаях при правильно отобранном острие имеют место достоверность и повторяемость результатов в обоих режимах работы СЗМ.

Постоянство физико-механических свойств монокристаллов алмаза делает целесообразным использование алмазных нанозондов при других видах СЗМ-наномодификации, таких, как изменение фазового состава локальным разогревом поверхности туннельным током высокой плотности. Корректный и достоверный результат может быть ожидаем при соответственно корректном отборе монокристаллов, пригодных для использования в качестве острия зондов. Для создания промышленных СЗМ-технологий необходимо и в дальнейшем исследовать параметры обработанной поверхности и износостойкости острия при различных параметрах нанобработки широкого класса материалов. В то же время следует развивать методики нанобработки с целью повышения производительности метода, что может быть осуществлено путем увеличения скорости перемещения острия зонда относительно поверхности образца, а также благодаря применению многозондовых систем.

Список использованных источников

1. Kaneko, R. Ion-Implanted diamond tip for a scanning tunneling microscope / R. Kaneko, S. Oguchi // Japanese J. of Appl. Phys. – 1990. – Vol. 29. – P. 1854–1855.

2. Hamada, E. Microdistortion of polymer surfaces by friction / E. Hamada, R. Kaneko // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1992. – Vol. 25. – P. A53–A56.
3. Miyamoto, T. Tribological characteristics of amorphous carbon films investigated by point contact microscopy / T. Miyamoto, R. Kaneko, S. Miyake // J. Vac. Sci. Technol. – 1991. – Vol. B9. – P. 1336–1339.
4. Miyamoto, T. Wear resistance of C+-implanted silicon investigated by scanning probe microscopy / T. Miyamoto, S. Miyake, R. Kaneko // Wear. – 1993. – Vol. 162–164. – P. 733–738.
5. Bhushan, B. Tribological studies of silicon for magnetic recording applications / B. Bhushan, V. N. Koinkar // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 75. – P. 5741–5746.
6. Bhushan, B. Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy / B. Bhushan, V. N. Koinkar // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 64. – P. 1653–1655.
7. Fabrication of single crystal diamond tips and their arrays : пат. US 6,902,716 B2.
8. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / редкол. : Новиков Н. В. (отв. ред.) [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1986. – С. 280.
9. Примеси и включения в синтетических алмазах и их влияние на структуру и свойства кристаллов / А. В. Вишнеvский [и др.] // Синтетические алмазы в промышленности : сб. – 1974. – С. 41–47.
10. Fabrication and characterization of single crystal semiconductive diamond tip for combined scanning tunneling microscopy / O. Lysenko [et al.] // Diamond Relat. Mater. – 2008. – Vol. 17. – P. 1316–1319.
11. High-density data storage using proximal probe techniques / H. J. Mamin [et al.] // IBM J. Res. Develop. – 1995. – Vol. 39, N 6. – P. 681–699.
12. Sato, A. Nanometre-scale recording and erasing with the scanning tunnelling microscope / A. Sato, Y. Tsukamoto // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 431–432.
13. Becker, R. Atomic-scale surface modifications using a tunneling microscope / R. Becker, G. Golovchenko, B. Swartzentruber // Nature. – 1987 – Vol. 325. – P. 419–421.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АНСАМБЛЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

А. Н. Титков

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время существует значительный интерес к получению и изучению свойств малых металлических частиц с размерами на уровне единиц нанометров. Именно столь малые наночастицы металлов требуются в современных работах по нановоздействию и нанофабрикации в химии, биологии, медицине, при создании новых электронных приборов и в других областях. Отметим, что многообразие полезных свойств металлических наночастиц в значительной степени определяется малым кругом параметров, а именно: их формой, линейными размерами, взаимным расположением в ансамблях, а также электрическим состоянием. В докладе сопоставлены возможности изучения дисперсности размеров, текстуры и электрических свойств ансамблей

металлических наночастиц различной плотности традиционным методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и появившимися относительно недавно методами сканирующей зондовой микроскопии.

Следует обратить внимание на существенное снижение эффективности ПЭМ-метода при изучении наночастиц размером 1–2 нм и менее, особенно в плотных ансамблях. Для малых частиц имеет место ухудшение контраста ПЭМ-изображений, затрудняющее выявление частиц в ансамбле и на фоне материала несущей поверхности. В настоящее время современными модификациями ПЭМ-метода (с улучшенной фокусировкой электронного пучка и применением моды фильтрации не упругорассеянных электронов по энергии) удастся уверенно выделять одиночные металлические частицы с размерами до 1 нм, т. е. получение распределений наночастиц по диаметрам с положением максимума распределения вблизи 1 нм является проблематичным. При наблюдении вдоль несущей поверхности (поперечной ПЭМ), казалось, можно было бы определять среднюю высоту наночастиц в планарном ансамбле на поверхности. Однако это не получается из-за интерференционного характера изображения, формируемого тремя пучками электронов, прошедших через подложку, слой металлических наночастиц на ней и верхний слой клея. Дополнительные трудности возникают из-за нагрева металлических наночастиц электронным лучом, вызывающим коалесценцию металлических наночастиц с изменением их размеров и статистики ансамблей в целом.

Новые возможности в исследовании ансамблей металлических наночастиц возникают при использовании методов сканирующей зондовой микроскопии [1, 2]: сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). В этих методах имеет место прямое взаимодействие между зондом прибора и конкретной частицей, что позволяет провести индивидуальный анализ свойств последней. Надо отметить различный характер взаимодействий, используемых в этих методах: в АСМ-методе анализируются силы взаимодействия между зондом и частицей, а в СТМ-методе – туннельный ток, протекающий между ними. Последний резко увеличивает пространственное разрешение СТМ-метода относительно возможностей АСМ-метода. Однако для достижения предельных разрешений СТМ-метода требуется высокая чистота изучаемых поверхностей, что приводит к необходимости проведения исследований в сверхвысоком вакууме (СВВ). Достоинства применения СТМ-метода при изучении ансамблей металлических наночастиц могут быть замечены на рис. 1, где сопоставляются изображения трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и СВВ СТМ-изображения ансамблей наночастиц Pt.

В СВВ СТМ-изображении отчетливо проявляется каждая наночастица на поверхности, что уже позволяет определять плотность частиц в ансамбле и является важным при определении дозы депозиции частиц. Так же открывается возможность для определения линейных размеров частиц и статистики размеров по ансамблю. Характерными размерами являются диаметры частиц

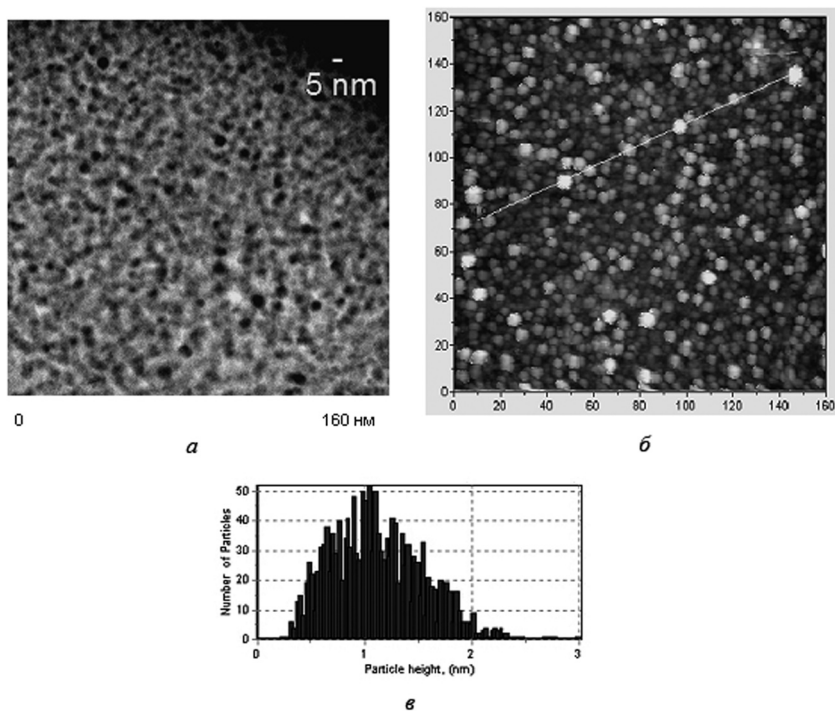


Рис. 1. Сопоставление ТЭМ- (а) и СВВ СТМ- (б) изображений ансамблей наночастиц Pt одной плотности; распределение наночастиц по высотам в СВВ СТМ-изображении (в)

и их высоты. При использовании СТМ-зондов измерения диаметров частиц могут быть высокоточными и лишь незначительно завышать реальные значения из-за вклада формы зонда. На практике зонды быстро тупятся, и определение значений диаметров наночастиц является проблемной задачей. В отношении измерения высот наночастиц ситуация более благоприятная, так как острота зонда здесь не так важна. При сканировании поверхности, преодолевающая наночастицу, любой зонд поднимется на одну и ту же высоту, равную высоте наночастицы. Точность измерения высот может составлять несколько ангстрем. Существенно, что измерения могут проводиться и для ансамблей частиц высокой плотности, закрывающих почти всю поверхность подложки. Для получения репера отсчета высоты достаточно иметь лишь несколько наномалых свободных участков поверхности. На рис. 1 приведен пример СВВ СТМ-исследования на поле $160 \times 160 \text{ nm}^2$ ансамбля наночастиц Pt, полученных в ФТИ им. А. Ф. Иоффе методом лазерного электродиспергирования [3]. Данное распределение наночастиц по высоте показывает чрезвычайно малую дисперсию размеров у приготовленных таким образом частиц.

СТМ-метод предоставляет удобные условия для изучения модификации ансамблей металлических частиц под различными воздействиями. Прежде всего, возникает удобная возможность исследования эффекта коалесценции наночастиц при прогреве. Действительно, в СВВ камере СТМ можно осуществ-

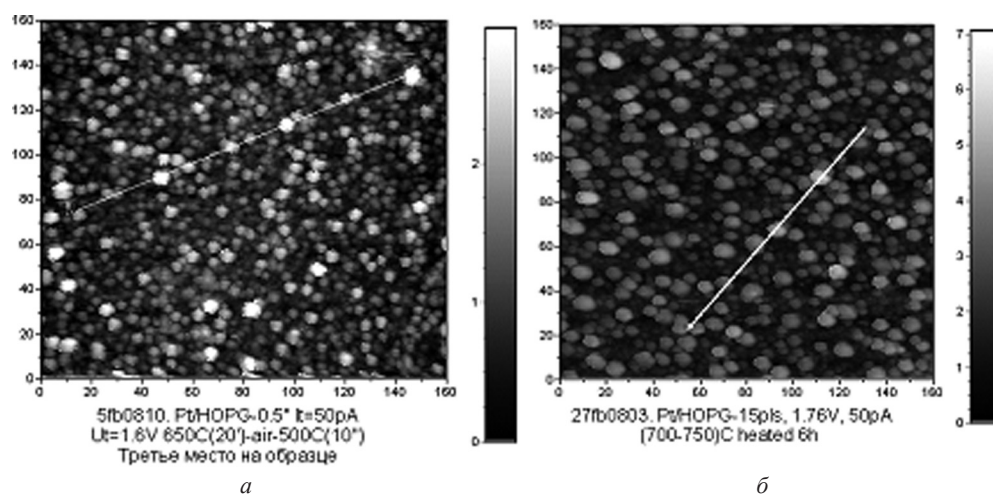


Рис. 2. СВВ СТМ-изображения ансамблей наночастиц Pt после отжига различной длительности при разных температурах: *a* – $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{ мин}$; *б* – $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 360\text{ мин}$. Шкалы приведены в нанометрах

влять контролируемый отжиг образцов с промежуточным контролем изменения статистики размеров наночастиц ансамбля. На рис. 2 сопоставлены изображения ансамблей наночастиц Pt после различных этапов прогрева. На рис. 2, *б* наночастицы были прогреты при более высоких температурах в течение более длительного времени, что привело к заметному изменению статистики размеров и всей структуры ансамбля наночастиц. Перепад высот в ансамбле увеличился от 2,5 до 7 нм, что привело к появлению большого числа более крупных наночастиц и уменьшению доли мелких. Данное наблюдение является характерным проявлением эффекта коалесценции наночастиц Pt. Интересно, что коалесценция начинает развиваться уже при температурах 200–300 °C в разы меньших температуры плавления объемной платины ($T = 1769\text{ }^{\circ}\text{C}$). Наблюдаемый эффект может иметь важное практическое применение, так как позволяет направленно изменять средние размеры металлических наночастиц и подгонять их под оптимальные для конкретных химических реакций.

Как уже было отмечено, пространственное разрешение АСМ-метода существенно ниже (рис. 3) и даже наиболее острые из известных АСМ-зондов [4] не могут разрешить отдельные наночастицы Pt в ансамбле. Удастся выделить и записать только одиночно стоящие частицы в верхнем его слое. При этом наблюдается уширение изображений наночастиц до 10–30 нм относительно реальных значений в 1–5 нм, наблюдаемых в ТЭМ и СВВ СТМ-изображениях на рис. 2, 3.

Понятно, что такое сильное уширение реальных наночастиц в АСМ-изображениях делает невозможным их уверенное выделение АСМ-методом даже для относительно разреженных ансамблей наночастиц. Однако АСМ-исследования морфологии ансамблей наночастиц могут оказаться весьма по-

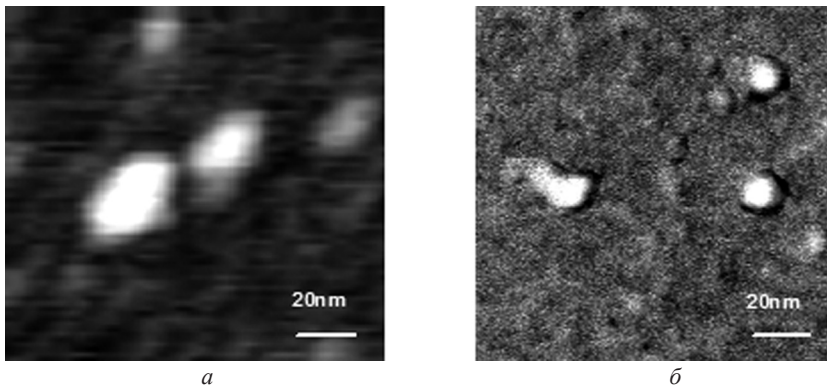


Рис. 3. АСМ-изображения плотного ансамбля наночастиц Pt, полученные АСМ-зондами с радиусами окончания 10 нм (а) и 3 нм (б)

лезными в случае собирания наночастиц в объемные кластеры из нескольких частиц. В случае многослойных кластеров их изучение ПЭМ-методом становится малоинформативным из-за трудности в различении наночастиц, лежащих одна на другой. В то же время АСМ-наблюдения позволяют делать это.

Следует отметить, что при кластеризации частиц снижается и эффективность применения СВВ СТМ-метода из-за снижения его разрешающей способности. На структурированных кластерах наночастиц с достаточно крутыми перепадами высот велика вероятность касания кластера боковой поверхностью СТМ-зонда с потерей латерального разрешения. На рис. 4 проиллюстрирован пример применения АСМ-метода, используемого при исследовании структурированных слоев наночастиц, к изучению структурированных ансамблей наночастиц Co.

Еще одним эффективным применением АСМ-методов являются измерения толщины нанотонких слоев, которые могут проводиться в комнатных условиях с точностью измерения высот до 0,1 нм. Для этого на поверхности подложки

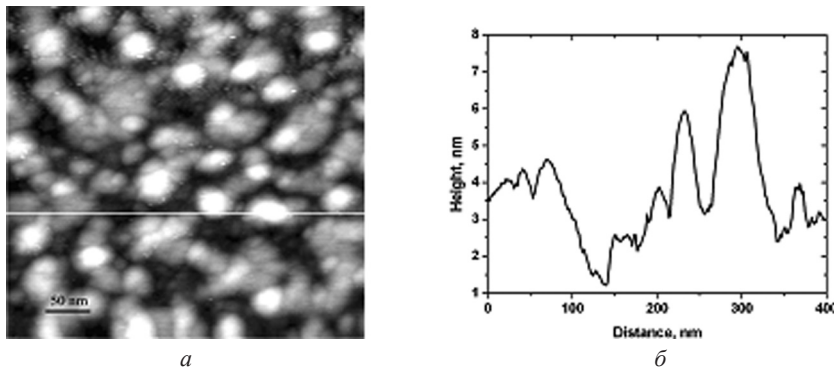


Рис. 4. АСМ-изображения структурированного ансамбля наночастиц Co (а) и его характерный профиль (б)

создается ступенька измеряемого слоя за счет прикрытия части поверхности при осаждении наночастиц удаляемым литографическим резистом.

Следует отметить уникальную возможность исследования электрических свойств ансамблей металлических наночастиц методами электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) [5]. Применяемые ЭСМ-методы позволяют оценить зарядовое состояние ансамбля и возможность обмена зарядами в нем между соседними частицами, а также с подложкой. Такая информация важна, например при использовании наночастиц металла в качестве катализаторов в химических реакциях. Идея измерений состоит в локальной зарядке слоя наночастиц посредством приведения зонда АСМ в контакт с поверхностью слоя и приложения импульса напряжения между ними. Затем, уже в режиме бесконтактного сканирования поверхности, детектируется электростатическое взаимодействие зонда АСМ с поверхностью. Усиление взаимодействия в каком-то месте поверхности обнаруживает область зарядки слоя [6]. В дальнейшем можно отслеживать изменение во времени латеральных размеров области зарядки и величины заряда в ней. Отсюда появляется прямая информация о скорости диффузии зарядов в плоскости слоя и о вероятности их ухода в несущую подложку.

Метод СВВ СТМ создает благоприятные условия и предоставляет возможность для изучения статистики у малых частиц нанометровых и субнанометровых размеров. Для применения в этих целях АСМ- и ПЭМ-методов требуется улучшение их разрешающей способности. ЭСМ-метод предоставляет возможность изучения локальных электрических свойств наночастиц в ансамблях разной плотности.

СВВ СТМ-исследования позволяют обнаруживать и изучать эффекты коалесценции металлических наночастиц, наступающих при легко достигаемых температурах, в разы меньших температур плавления объемных металлов. Эффект коалесценции открывает возможность управляемого изменения размеров наночастиц и связанного с этим направленного влияния на их свойства.

Список использованных источников

1. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy: theory, techniques and applications / ed. by Dawn A. Bonnell. – New York: VCH Publishers, 1993. – P. 436.
2. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / под ред. В. Л. Миронова. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. – 114 с.
3. Kozhevin, V. M. Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission / V. M. Kozhevin // J. of Vacuum Science and Technology B. – 2000. – Vol. 18, N 2. – P. 1402–1411.
4. Сайт компании НТ–МДТ, производящей АСМ/СТМ приборы и комплектующие к ним [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ntmdt.com>
5. Girard, P. Electrostatic Force and Force Gradient Microscopy in book Applied Scanning Probe Methods II / P. Girard, A. Titkov; ed. by B. Bhushan, H. Fuchs. – Heidelberg: Springer–Verlag, 2006. – P. 283–320.
6. Нанолокальная зарядовая запись в тонких слоях SiO₂ со встроенными Si нанокристаллами под зондом АСМ / М. С. Дунаевский [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, вып. 20. – С. 80–87.

МАГНИТНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ НАМАГНИЧЕННОСТИ

В. Л. Миронов, А. А. Фраерман, Б. А. Грибков,
О. Л. Ермолаева, С. А. Гусев

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

В работе приводится обзор результатов по исследованию неоднородных магнитных состояний в многослойных ферромагнитных наночастицах и в однослойных наночастицах сложной крестообразной формы методами магнитно-силовой микроскопии. Обсуждаются особенности процессов локального перемагничивания таких объектов под действием неоднородного поля зонда магнитно-силового микроскопа.

Интерес к паттернированным ферромагнитным наноструктурам, обусловлен, прежде всего, перспективностью их применения в приборах спинтроники, в системах записи информации, а также в элементах гибридной магнитной логики [1, 2]. В связи с этим необходимо изучение магнитных состояний в сложных ферромагнитных наносистемах и механизмов их перемагничивания в локальных внешних магнитных полях. В этом случае магнитно-силовой микроскоп (МСМ) предоставляет уникальные возможности, поскольку, с одной стороны, зонд МСМ обладает значительными полями рассеяния, вызывающими эффекты перемагничивания, а с другой стороны, МСМ одновременно позволяет контролировать результаты такого локального воздействия. В настоящей работе приведен обзор результатов наших исследований ферромагнитных наноструктур за последние несколько лет [3–8].

Методика эксперимента. Массивы ферромагнитных наночастиц различного состава и формы изготавливались методами электронной литографии и ионного травления тонкопленочных ферромагнитных структур, выращенных методом магнетронного напыления на подложках Si. Исходные структуры представляли собой либо одиночные слои Co, либо многослойные структуры Co/Si/Co или Co/Si/Co/Si/Co, в которых ферромагнитные слои Co разделялись тонкой немагнитной прослойкой из Si. Сверху структуры покрывались маскирующим слоем V и слоем электронного резиста ФП-9102. Электронная литография проводилась на установке “ELPHY PLUS” на основе сканирующего электронного микроскопа “Supra 50VP” (компания “Carl Zeiss”). Формирование защитной маски в слое V производилось ионным травлением в атмосфере фреона. На итоговой стадии массивы ферромагнитных наночастиц формировались посредством ионного травления в атмосфере Ar^+ . Магнитные состояния в наночастицах и процессы локального перемагничивания исследовались с помощью вакуумного зондового магнитно-силового микроскопа “Solver HV”

(компания “НТ-МДТ”). Компьютерное микромагнитное моделирование основных состояний намагниченности частиц и процессов их перемагничивания зондом МСМ проводилось с помощью стандартного пакета OOMMF [9] и специально разработанного в ИФМ РАН пакета SIMMAG.

Однослойные нанодиски. В однослойных ферромагнитных нанодисках, в зависимости от аспектных соотношений, реализуются несколько типов распределения намагниченности, такие, как однородное (ОС), вихревое (ВС), квазиоднородное С-состояние или так называемые луковичные состояния [10, 11]. При этом с помощью специальных алгоритмов прохода МСМ-зонда над частицами удается переводить их из одного состояния в другое. Так, посредством несимметричных проходов зонда нам удалось осуществить переходы между однородными состояниями с различным направлением магнитного момента $OC^{\pm} \Rightarrow OC^{\mp}$ [3, 4], а также переходы между однородными и вихревыми состояниями $OC \Rightarrow BC$, в том числе и с изменением знака завихренности магнитного вихря $BC^{\pm} \Rightarrow OC \Rightarrow BC^{\mp}$ [4, 5]. Нами были исследованы и процессы МСМ-перемагничивания круглых нанодисков CoPt с перпендикулярной анизотропией [6]. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты селективного МСМ-перемагничивания нанодисков CoPt диаметром 30 нм (пространственный период структуры – 120 нм).

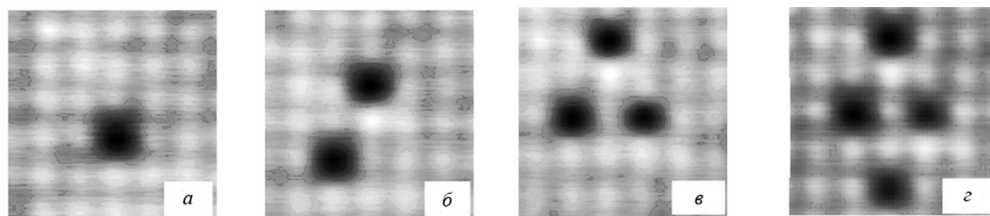


Рис. 1. Последовательные (а–г) МСМ-изображения одного и того же участка массива нанодисков CoPt в процессе перемагничивания полем зонда (размер кадра – 700×700 нм)

Микромагнитное моделирование показало, что во всех случаях перемагничивание частиц происходит через сильно неоднородные состояния намагниченности [3–6].

Двухслойные нанодиски. Были проведены исследования процессов локального перемагничивания нанодисков Co/Si/Co под действием неоднородного поля МСМ-зонда. В экспериментах исследовались эллиптические нанодиски с латеральными размерами 400×250 нм. Толщина слоев Co составляла 15 нм, толщина прослойки Si – 3 нм. В силу достаточно большого аспектного соотношения в таких частицах реализуются две устойчивые конфигурации магнитных моментов в соседних ферромагнитных слоях. Основное состояние соответствует антиферромагнитной упорядоченности намагниченности слоев Co($\uparrow\downarrow$). Другое состояние с ферромагнитной упорядоченностью магнитных моментов в слоях Co($\uparrow\uparrow$) является метастабильным. Непосредственно перед экспериментом образец намагничивался в направлении, параллельном длинной

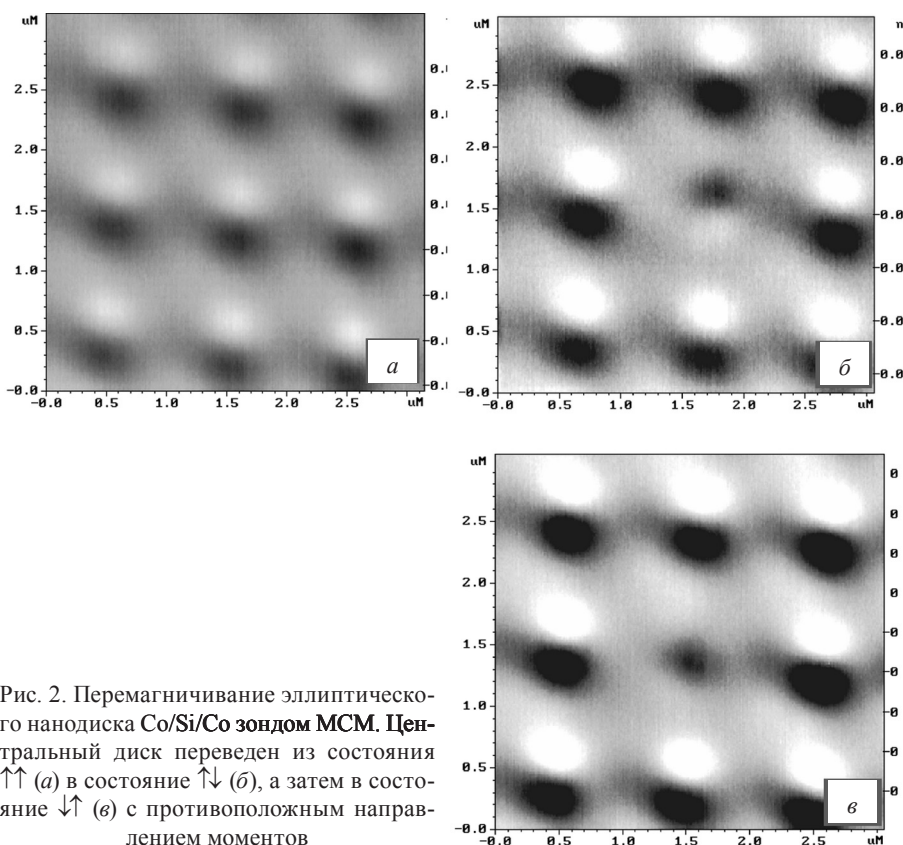


Рис. 2. Перемагничивание эллиптического нанодиска Co/Si/Co зондом МСМ. Центральный диск переведен из состояния $\uparrow\uparrow$ (а) в состояние $\uparrow\downarrow$ (б), а затем в состояние $\downarrow\uparrow$ (в) с противоположным направлением моментов

оси дисков, и все частицы оказывались в $\uparrow\uparrow$ конфигурации (рис 2, а). Затем центральная частица была переведена из $\uparrow\uparrow$ в $\uparrow\downarrow$ состояние (рис 2, б). С этой целью применялось сканирование на малой высоте (~ 30 нм) в направлении, перпендикулярном направлению магнитного момента частицы. После этого было проведено повторное перемагничивание центрального нанодиска. При этом наблюдалось инвертирование МСМ-контраста без изменения его амплитуды (рис 2, в). Это свидетельствует об одновременном перемагничивании верхнего и нижнего ферромагнитных слоев. Значит, направление магнитных моментов в обоих слоях меняется на противоположное. Было проведено микромагнитное моделирование, показывающее динамику перемагничивания двойных частиц в поле движущегося зонда МСМ.

Трехслойные нанодиски. Нами были проведены экспериментальные МСМ-исследования состояний намагниченности в круглых многослойных дисках, состоящих из трех слоев Co, разделенных немагнитными прослойками Si [7]. Теоретически было предсказано, что в таких частицах возможна реализация как коллинеарных состояний различной симметрии, так и состояний с неколлинеарным (геликоидальным) распределением намагниченности (рис 3, а). Для наблюдения неколлинеарного состояния была предложена

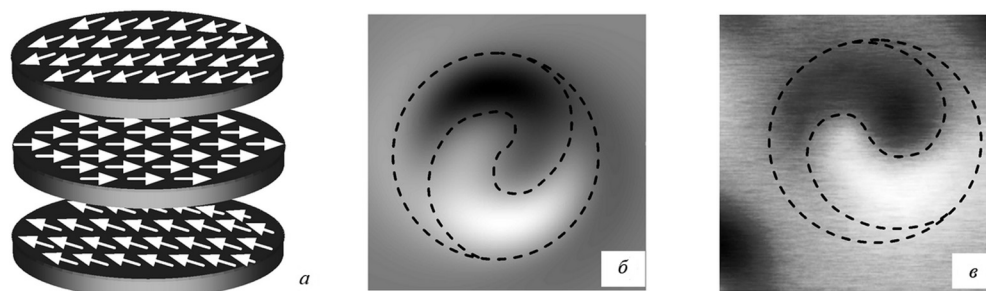


Рис. 3. Структура намагниченности трехслойной частицы в геликоидальном состоянии (а); модельное МСМ-изображение геликоидального состояния (б); экспериментальное МСМ-изображение (в). Пунктирные линии разделяют области с темным и светлым контрастом

оптимальная структура частицы, в которой значение толщины слоев S_0 возросло с увеличением расстояния между слоем и зондом. При этом вклады различных слоев в формирование МСМ-контраста становились приблизительно одинаковыми и делали возможным наблюдение спирального МСМ-контраста, соответствующего геликоидальному состоянию. Модельные расчеты показали, что частицы диаметром 300 нм с толщиной слоев S_0 8–11–16 нм и толщиной S_1 прослойки 3 нм имеют геликоидальное состояние с углами между магнитными моментами слоев 109° и 257° и являются оптимальными для наблюдения спирального МСМ-контраста (рис. 3, б). При исследованиях оптимизированных частиц было экспериментально зарегистрировано спиральное распределение МСМ-контраста, соответствующее геликоидальной конфигурации магнитных моментов слоев S_0 (рис. 3, в).

Частицы крестообразной формы. Интерес к магнитным состояниям ферромагнитных частиц крестообразной формы обусловлен несколькими причинами. Во-первых, сложная форма частиц приводит к формированию сильно неоднородных состояний. Во-вторых, в таких частицах реализуется так называемое антивихревое распределение намагниченности, которое проявляется в необычной спиновой динамике при перемагничивании, а также может выражаться в топологическом эффекте Холла.

В зависимости от аспектного отношения, т. е. отношения длины сектора креста к его ширине, в таких частицах могут реализовываться различные состояния намагниченности. В частицах с достаточно большим аспектным отношением $g = a/b$ ($g > 1$) реализуются квазиоднородные распределения намагниченности (рис. 4).

Для реализации антивихревого состояния нами были предложены и изготовлены крестообразные частицы несимметричной формы, у которых два сектора имели на концах заострения, повышающие коэрцитивность, а еще два – утолщения, понижающие ее. Латеральные размеры составляли $a = 1$ мкм, $b = 100$ нм ($g = 10$), ширина части с утолщением – 150 нм, толщина частицы – 40 нм. Антивихревое состояние реализовывалось в таких частицах в процессе перемагничивания во внешнем однородном поле за счет различной коэрцитивности секторов креста (рис. 5, в) [8].

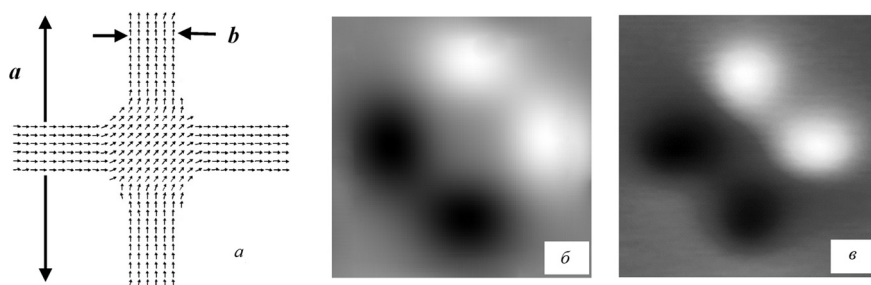


Рис. 4. Квазиоднородное состояние в крестообразной частице. Модельное распределение намагниченности (а); модельное распределение МСМ-контраста (б); экспериментальное МСМ-изображение креста с латеральными размерами $a = 600$ нм, $b = 100$ нм ($g = 10$) (в). Толщина частицы – 40 нм

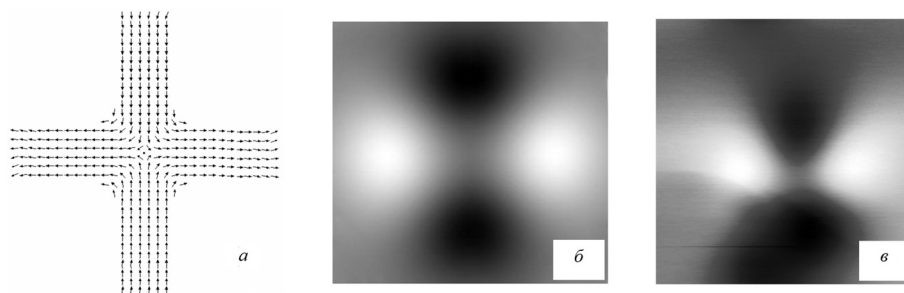


Рис. 5. Антивихревое состояние в крестообразной частице. Модельное распределение намагниченности (а); модельное распределение МСМ-контраста (б); экспериментальное МСМ-изображение несимметричного креста с латеральными размерами $a = 1$ мкм, $b = 100$ нм ($g = 10$) (в). Толщина частицы – 40 нм

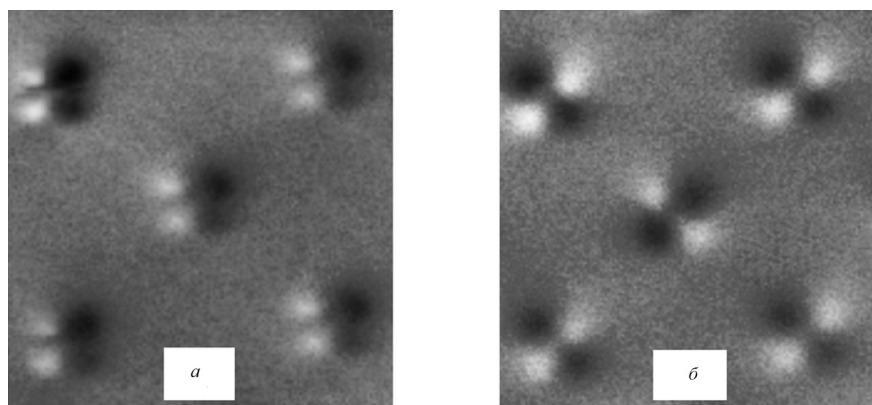


Рис. 6. Формирование антивихревых состояний под действием поля зонда МСМ. Исходное состояние (а); антивихревые состояния (б), сформированные МСМ-зондом

Нами также были проведены эксперименты по перемагничиванию частиц крестообразной формы под действием поля МСМ-зонда (рис. 6). Вначале образец намагничивался во внешнем магнитном поле, приложенном вдоль

диагонали креста. Все частицы имели состояние с квазиоднородной намагниченностью (рис. 6, а). Затем посредством сканирования на малой высоте частицы переводились в антивихревое состояние (рис. 6, б).

Таким образом, нами было проведено микромагнитное моделирование, показывающее динамику перемагничивания частиц крестообразной формы и формирование антивихревого состояния в поле зонда МСМ.

В заключение авторы выражают благодарность А. Ю. Климову, В. В. Рогову, С. Н. Вдовичеву, Е. В. Скороходову за подготовку образцов, а также И. А. Шерешевскому, И. М. Нефедову и И. Р. Каретниковой за помощь в микромагнитном моделировании.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-02-01202) и Федерального агентства по образованию РФ (контракты ПЗ48 и П417).

Список использованных источников

1. Prinz, G. A. *Magnetoelectronics* / G. A. Prinz // *Science*. – 1998. – Vol. 282 – P. 1660–1663.
2. Zutic, I. *Spintronics: fundamentals and applications* / I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma // *Rev. of Modern Phys.* – 2004. – Vol. 76. – P. 323–410.
3. Magnetization reversal of ferromagnetic nanoparticles under inhomogeneous magnetic field / J. Chang [et al.] // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 309 – P. 272–277.
4. Magnetic state control of ferromagnetic nanodots by magnetic force microscopy probe / J. Chang [et al.] // *J. of Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 104304.
5. MFM probe control of magnetic vortex chirality in elliptical Co nanoparticles / V. L. Mironov [et al.] // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 312. – P. 153–157.
6. Magnetic force microscope tip induced remagnetization of CoPt nanodiscs with perpendicular anisotropy / V. L. Mironov [et al.] // *J. of Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 053911.
7. Magnetic force microscopy of helical states in multilayer nanomagnets / A. A. Fraerman [et al.] // *J. of Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103 – P. 073916.
8. Antivortex state in crosslike nanomagnets / V. L. Mironov [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 094436.
9. Object Oriented Micromagnetic Framework Беларусь [Электронный ресурс] / National Institute of Standards and Technology, USA. – 2006. – Режим доступа: <http://math.nist.gov/oommf>. – Дата доступа: 15.04.2010.
10. Metlov, K. L. Map of states for thin circular nanocylinders / K. L. Metlov, Y. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92 – P. 112–506.
11. J. Kin Ha. Micromagnetic study of magnetic configurations in submicron permalloy disks / J. Kin Ha, R. Hertel, J. Kirschner // *Phys. Rev. B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 224432.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т. Е. Суханова¹, М. Э. Вылегжанина¹, С. В. Валуева¹, Л. Н. Боровикова¹,
А. Я. Волков¹, Н. А. Матвеева¹, М. Л. Гельфонд²

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Научно-исследовательский институт онкологии им. Н. Н. Петрова,
Росмедтехнологий, Санкт-Петербург, Россия*

Введение. Наноструктурированные материалы на основе наноразмерных частиц и кластеров, стабильных к агрегации, обладающие уникальными оптическими, электронными, магнитными, каталитическими и другими свойствами, привлекают все большее внимание современных исследователей. Проблеме их получения и изучения структурно-морфологических характеристик посвящено значительное количество статей и монографий [1–4]. Одним из наиболее перспективных методов синтеза стабильных наночастиц (НЧ) металлов является восстановление их ионных форм в водных растворах полимеров, в результате чего образуются, как правило, наноструктуры типа «металлическое ядро – полимерная оболочка» [3, 4]. При этом макромолекулы полимера обеспечивают высокую стабильность дисперсной системы и непосредственно участвуют в процессе ее формирования, контролируя размер и форму НЧ. Для обозначения материалов, состоящих из органической фазы (полимера) и нанодисперсной минеральной фазы, чаще всего используются термины «гибридные нанокompозиты», «наноструктурные композиты».

В литературе гораздо больше внимания уделено получению и исследованию полимер-стабилизированных НЧ металлов, чем неметаллов. Практически отсутствуют работы по синтезу и изучению структуры и свойств селеносодержащих нанокompозитов на основе аморфного селена (нано-*a*-Se⁰). Эти системы обладают широким профилем биологической активности, а также уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами [5]. В зависимости от метода синтеза и природы полимерной матрицы-стабилизатора, можно получать наноструктуры различной морфологии: трубки, стержни, торы, иглы, сферы.

Известно, что НЧ в отсутствие стабилизаторов представляют собой лиофобные коллоиды, характеризующиеся весьма низкой устойчивостью, поэтому для ее повышения применяют самые разнообразные вещества, из которых наиболее перспективными являются высокомолекулярные соединения (ВМС). В результате стабилизации с помощью ВМС, получившей название стерической, НЧ, как правило, окружены предохраняющим барьером, представляющим собой сплошной слой сольватированных полимерных цепей с размерами, достаточными для достижения неограниченной устойчивости коллоидной системы. В этом смысле такие стабилизированные наноструктуры можно рас-

смагивать как двухфазные, состоящие из лиофобного ядра и лиофильного наружного слоя.

Цель работы – АСМ-исследование морфологии новых полимерных селенсодержащих наноструктур на основе НЧ нуль-валентного селена (Se^0) и селенида цинка (ZnSe), стабилизированных водорастворимыми полимерами различной природы. ZnSe – важный широкозонный полупроводник группы $\text{A}^{\text{II}}\text{--B}^{\text{VI}}$ с диапазоном пропускания 0,5–22,0 мкм, обладающий также большой фоточувствительностью.

Материалы и методы исследования. Селенсодержащие наноструктуры полимер-нано- $a\text{-Se}^0$ получали восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой [6]. Реакцию проводили при pH 3,2, фиксированной концентрации полимера в водном растворе ($c = 0,1\%$) и различных значениях массового соотношения ν селен : полимер ($\nu = 0,025\div 0,2$). Наноструктуры полимер- ZnSe получали в ходе гидротермального окислительно-восстановительного синтеза с использованием в качестве восстановителя гидразин гидрата (с конверсией 75% от расчетной).

Стабилизацию наночастиц $a\text{-Se}^0$ и ZnSe в водных растворах проводили физиологически активными полимерами различной природы: неионогенным – поли(N -винил-2-пирролидоном) (ПВП) с молекулярной массой (ММ) = 12 600, ионогенным полимером (поликатионом) – поли- N,N,N,N -триметилметакрилоксиэтиламмоний метилсульфатом (ПТМАЭМ) и с ионогенным полимером (полианионом) – полиметакриловой кислотой (ПМАК) с ММ = 350 000.

Изучение топографии поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов полимер-нано- $a\text{-Se}^0$ и полимер- ZnSe на поверхности твердотельных подложек (слюды и стекла), проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nanotop NT-206 («Микротестмашины», Беларусь). Каплю раствора наносили на подложку и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Измерения проводили в контактном и полуконтактном режимах в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов CSC38 и NSC11. **Обработка экспериментальных данных производилась с помощью программы Surface Explorer.**

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из растворов ПМАК-нано- $a\text{-Se}^0$ с различными значениями ν . Видно, что по мере увеличения значения ν от 0,1 до 0,2 происходят сильные изменения размеров, формы, плотности и характера агрегирования наноструктур. При $\nu = 0,1$ и $\nu = 0,2$ на поверхности пленки ПМАК хорошо видны изолированные наноструктуры, имеющие четкую сферическую форму и более высокую плотность, чем глобулы полимера. Оценка размеров наноструктур для образца с $\nu = 0,1$, соответствующим насыщению адсорбционной емкости НЧ аморфного селена, дает среднее значение радиуса (R) 132 нм, а для образца с $\nu = 0,2$ – 59 нм (по данным молекулярной оптики – 90 и 60 нм соответственно) (табл.). В то же время при $\nu = 0,05$ и $\nu = 0,15$ наблюдаются крупные (доли микрон) ассоциаты, состоящие из частиц вытянутой формы.

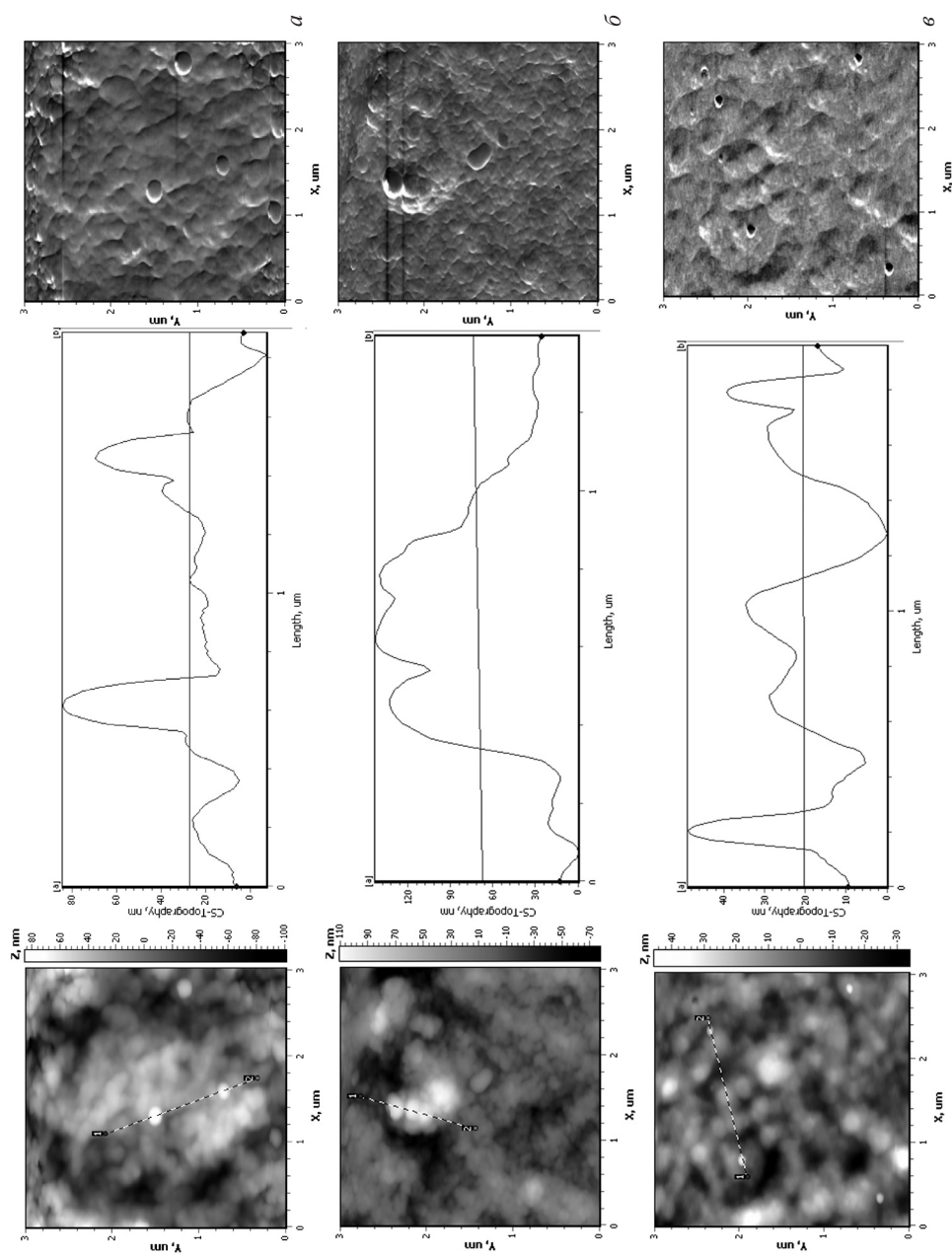


Рис. 1. АСМ-изображения топографии поверхности, профиль и контраст латеральных сил наносистемы ПМАК/Se⁰ при $\nu = 0,10$ (а), $0,15$ (б), $0,20$ (в)

**Морфологические и термодинамические характеристики
селенсодержащих наноструктур на основе ПМАК**

ν	$M_n^* \cdot 10^{-6}$	N^*	$A_2^* \cdot 10^4, \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ г}^{-2}$	$R_g^*, \text{ нм}$	$2R_{сф}^*, \text{ нм}$	$R_h^*, \text{ нм}$	ρ^*	$\Phi^*, \text{ г/см}^3$	$R_{АСМ}, \text{ нм}$
0,10	150	4300	0	90	232	90	1,0	0,04	134
0,15	50	1429	0,9	55	142	65	0,9	0,06	Ассоц.
0,20	90	2571	0,8	60	155	60	1,0	0,08	59

Следует отметить, что образцу с $\nu = 0,15$ соответствует понижение структурно-конформационного параметра $\rho^* \leq 0,9$.

Минимальные размеры и самое узкое распределение по размерам наноструктур обнаружены в системе с $\nu = 0,2$. При увеличении содержания селена в 2 раза ($\nu = 0,1$ и $\nu = 0,2$) образуются наноструктуры, радиус которых уменьшается примерно в 1,5–2 раза, а плотность увеличивается с 0,04 до 0,08, что свидетельствует о процессах компактизации и внутренней перестройке наноструктур.

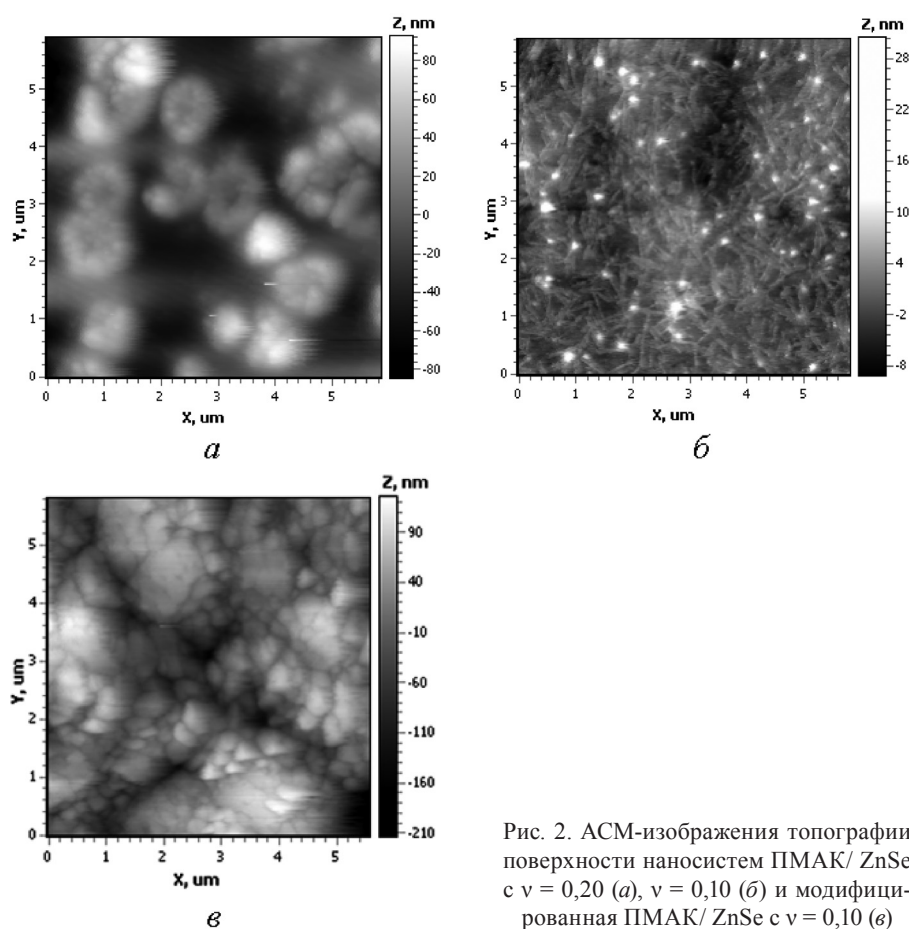


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности наносистем ПМАК/ ZnSe с $\nu = 0,20$ (а), $\nu = 0,10$ (б) и модифицированной ПМАК/ ZnSe с $\nu = 0,10$ (в)

На рис. 2 приведены АСМ-изображения тонких пленок, полученных из растворов ПМАК-ZnSe с различной концентрацией реагентов. Для наносистем со стандартной концентрацией [7] (рис. 2, а) на поверхности пленки наблюдаются крупные ассоциаты микронных размеров. Уменьшение концентрации реагентов (рис. 2, б) приводит к образованию гибридной наноструктуры: на поверхности пленки видны отдельные частицы с размерами 80–100 нм, равномерно распределенные по поверхности матрицы, имеющей фибриллярную морфологию. При модификации полимера, изменяющей гидрофильно-гидрофобный баланс в системе, формируется пленка из доменов овальной формы с гладкой поверхностью (рис. 2, в).

Заключение

1. С помощью метода АСМ разработана технология исследования стабильных наносистем полимер-нано- a -Se⁰ и полимер-ZnSe с размерами от 3 до 200 нм.

2. Методами молекулярной оптики установлено, что адсорбированные на нано- a -Se⁰ макромолекулы полимеров формируют сверхвысокомолекулярные наноструктуры сферической формы (например, в случае ПМАК с $M_w^* = (50–150) \cdot 10^6$, с радиусом 55–90 нм), включающие в свой состав до 4300 плотно упакованных макромолекул.

3. Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур (по величине A_2^*). Показано, что во всей области варьирования v комплекс полианион–наночастица находится вблизи границы его термодинамической устойчивости. Стабильные изолированные наноструктуры обнаружены в образцах с $v = 0,1$ и $v = 0,2$.

4. Обнаружено, что размеры и средняя плотность наноструктур Φ^* существенно зависят от концентрации a -Se⁰ и ZnSe в растворе. При этом первые уменьшаются примерно в 2 раза, а вторая возрастает с увеличением v .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10–03–01075.

Список использованных источников

1. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
2. Золотые наночастицы (синтез, свойства, биомедицинское применение) / А. А. Дыкман [и др.]. – М.: Наука, 2008. – 315 с.
3. Broun, K. R. Seeding of colloidal Au nanoparticle solutions.
4. Improved control of particle size and shape / K. R. Broun, D. G. Walter, M. J. Natan // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12, N 2. – P. 306–313.
5. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах / А. Ю. Оленин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 1. – С. 78–84.
6. Biological effects of nano red elemental selenium / J. S. Zhang [et al.] // Biofactors. – 2001. – Vol. 15, N 1. – P. 27.
7. Морфология и термодинамические характеристики селеносодержащих наноструктур на основе полиметакриловой кислоты // С. В. Валуева [и др.] // Журнал физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 9. – С. 1479–1487.

АСМ-АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АГЕНТОВ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ВКЛЮЧАЯ БИОПОЛИМЕРЫ

М. Н. Стародубцева¹, Н. И. Егоренков²

¹Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

²Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
Гомель, Беларусь

Объемные механические (например, напряжение разрушения, относительное удлинение, модули упругости, тангенс угла механических потерь), а также связанные с ними контактно-механические (например, коэффициенты трения скольжения и качения; сопротивление нормальному отрыву, сдвигу, расслаиванию адгезионных соединений) свойства аморфных полимеров, включая биополимеры, в существенной мере зависят от их релаксационного состояния, на которое решающее влияние оказывают температура окружающей среды и скорость механического воздействия [1, 2]. В зависимости от температуры окружающей среды и/или скорости деформации аморфные полимеры могут существовать в трех основных релаксационных состояниях: стеклообразном, высокоэластическом (вязкоупругом) и вязкотекучем. При уменьшении температуры и/или увеличении скорости деформации они последовательно переходят из вязкотекучего в высокоэластическое, а затем в стеклообразное состояние (температурно-временная аналогия). Релаксационные свойства полимеров связаны с подвижностью их основных структурно-кинетических единиц: макромолекул (вязкотекучее состояние); сегментов макромолекул, включающих от нескольких атомов до нескольких десятков атомов основной цепи (высокоэластическое состояние); отдельных атомных групп (стеклообразное состояние). Наиболее важной характеристикой аморфных полимеров является температура структурного стеклования. Свойства аморфно-кристаллических полимеров, а также композиционных материалов на основе аморфных и аморфно-кристаллических полимеров, включая биополимеры и композиты на их основе, также в значительной мере зависят от релаксационного состояния аморфных областей полимеров.

Клетки человека, животных и растений являются природными органическими композитами (биокомпозитами), поведение которых при механических воздействиях определяется в основном свойствами входящих в них биополимеров и параметрами окружающей среды. Упругие и адгезионно-фрикционные свойства клеток существенно зависят от температуры [3]. Эритроциты являются хорошей моделью для изучения различных свойств и функций клеток организма, таких, как деформируемость, упругие и вязкие свойства мембраны и цитоскелета, транспорт ионов и малых молекул и др. Применение химически активных реагентов, включая окислители, модифицирует макромолекулы

и, соответственно, изменяет структуру и свойства синтетических полимеров, биополимеров и клеток организмов. Пероксинитрит является высокоактивным окисляющим агентом, образующимся в организме человека в повышенных количествах при различных патологических состояниях (например, при воспалении, диабете, нейродегенеративных заболеваниях). Пероксисоединения, иницируя окислительные процессы в полимерах, могут вызывать как деструкцию, так и сшивку их молекул (образование межмолекулярных химических связей). Другой химически активный агент, глутаровый альдегид, широко применяется для фиксации «прижизненной» формы клеток в цитологических исследованиях. Известно, что упругие модули как синтетических аморфных полимеров [2], так и включающей цитоскелет мембраны эритроцитов существенно изменяются при увеличении температуры.

Уникальные возможности для изучения структурно-механических свойств полимеров предоставляет атомно-силовая микроскопия (АСМ), а точнее – атомно-силовой микроскоп, оборудованный термоплатформой. В процессе сканирования поверхности образца на атомно-силовом микроскопе в контактном режиме производится запись карты вертикальных отклонений (рельефа поверхности) и карты отклонений в горизонтальной плоскости (карты латеральных, боковых сил) иглы-зонда прибора, закрепленной на упругой консоли (кантилевере) прибора. Карта латеральных сил несет в себе информацию не только о величине механических (деформационных, адгезионных, фрикционных) свойств материала, а также ее изменениях, но и о характере распределения этих изменений по поверхности исследуемого образца.

Цель работы – сравнительный анализ влияния химически активных агентов (пероксинитрита и глутарового альдегида) на релаксационное состояние синтетических аморфных полимеров и биологических композитов (клеток) на основе температурных зависимостей АСМ-параметров.

Материалы и методы исследования. АСМ-исследования проводили на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» («МикроТестМашины», Республика Беларусь) в контактном режиме сканирования с использованием игл-зондов («MikroMash») CSC38 (уровень В, коэффициент жесткости 0,03 Н/м). Регистрировали топографию и карты латеральных сил поверхности образцов. Изучение температурных зависимостей АСМ-параметров проводили в диапазоне температур от 20 до 100 °С, используя входящую в комплект прибора «НТ-206» термоплатформу ТТ-01. После достижения образцом определенной температуры он выдерживался при ней в течение 5–10 мин для установления теплового равновесия. Прибор обеспечивал измерение и поддержание температуры с точностью до 0,1 °С. В качестве биокompозитов использовали клетки крови (эритроциты). В работе исследовали эритроциты крови здоровых доноров и здоровых беспородных трехмесячных крыс с добавлением антикоагулянта гепарина. Кровь наносили на обезжиренные предметные стекла размером 0,8×0,8 см в виде тонкого мазка и высушивали последний на воздухе. Глутаровый альдегид и пероксинитрит вносили в цельную кровь,

выдерживали 1 ч и 10 мин соответственно. После обработки эритроцитов глутаровым альдегидом клетки отмывали один раз в фосфатном буфере и два раза в дистиллированной воде. Затем клетки наносили на обезжиренные предметные стекла и высушивали на воздухе. В качестве синтетического аморфного полимера использовали поливинилбутираль (ацеталь поливинилового спирта и масляного альдегида). Пленки из поливинилбутираля толщиной 500 мкм получали плавлением слоя его порошка на алюминиевой фольге в среде воздуха при температуре 200 °С (время – 10 мин). Полученные пленки поливинилбутираля при комнатной температуре были полупрозрачны и имели слегка белесый цвет. Исследовали поверхностный слой пленки полимера, контактировавшего в процессе плавления порошка с воздухом. Выбор полимера был обусловлен тем, что верхние температурные пределы работоспособности поливинилбутираля и эритроцитов близки

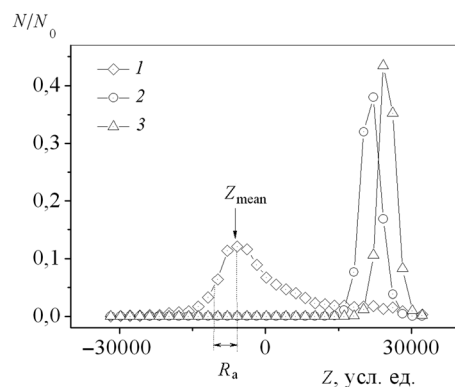


Рис. 1. Типичное распределение латеральных сил участка поверхности эритроцитов крысы при температурах 65 °С (1), 37 °С (2) и 15 °С (3)

поливинилбутираля и эритроцитов близки (температура структурного стеклования поливинилбутираля составляет 45–80 °С [4], а температура денатурации спектрина – одного из основных белков мембранного скелета эритроцитов – близка к 50 °С [3]). Для количественной оценки распределения латеральных сил (Z) АСМ-зонда при сканировании поверхности пленки синтетического аморфного полимера (поливинилбутираля) и поверхности клетки (эритроцита) размером от 1×1 мкм до 10×10 мкм использовали средние значения (Z_{mean}) и отклонение от среднего значения (R_a , шероховатость карт) латеральных сил на участке поверхности (рис. 1). Результаты статистического анализа экспериментальных данных представлены на рисунках в виде границ доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95 ($n = 2-10$).

Результаты и их обсуждение. На рис. 2, а, б, кривые 1, представлены температурные зависимости параметров распределения латеральных сил участка поверхности поливинилбутираля. Величина средних значений латеральных сил (Z_{mean}) участка поверхности образца существенно не изменяется в диапазоне от комнатной температуры 20–25 °С до температуры 45–50 °С. При более высоких температурах наблюдается существенное уменьшение Z_{mean} и увеличение R_a (рис. 1, 2, кривые 1). При температуре выше 55–60 °С разброс параметров Z_{mean} и R_a к величине начинает достигать или превышать средние значения этих параметров. При этом полимер становится прозрачным и практически бесцветным.

При температурах выше значения структурного стеклования (45–65 °С) поливинилбутираль находится в высокоэластическом (при значимой скорости

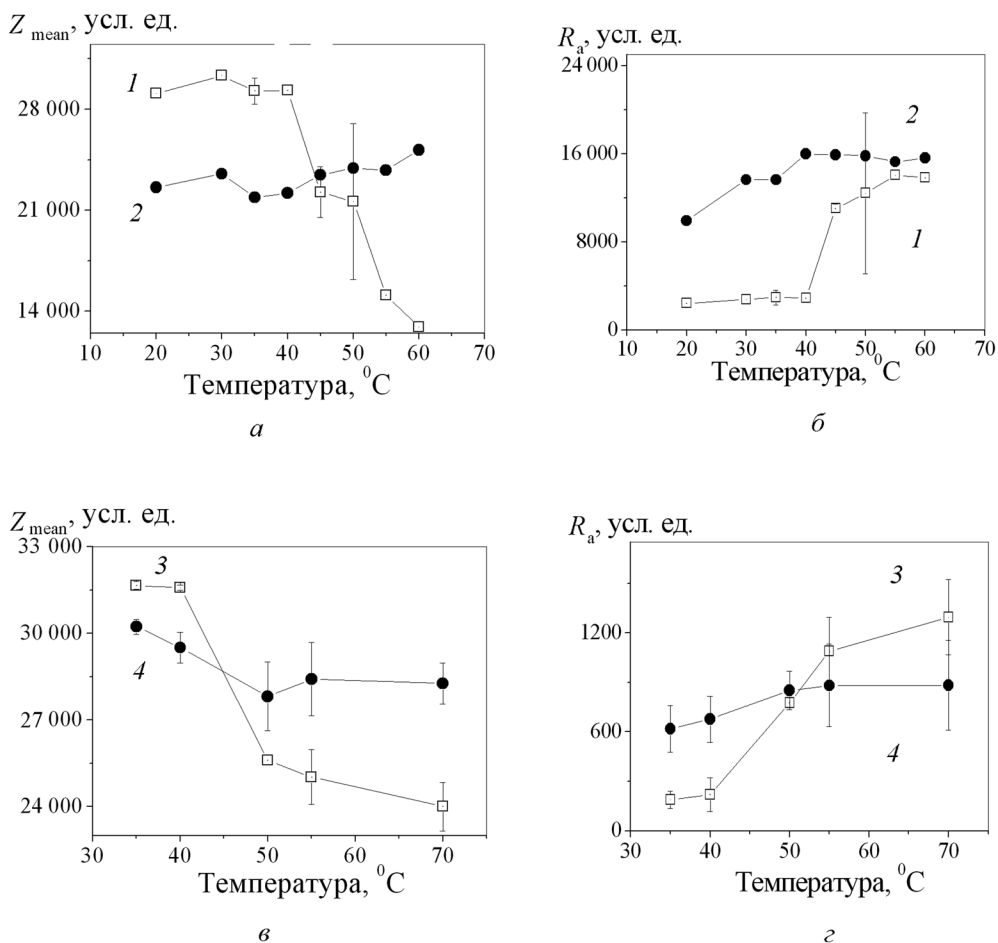


Рис. 2. Температурная зависимость АСМ-параметров (Z_{mean} и R_a) для поливинилбутирала (а, б) и эритроцитов человека (в, г): 1 – исходный поливинилбутираль; 2 – поливинилбутираль после обработки его поверхности раствором пероксинитрата (концентрация 150 мМ); 3 – контрольные эритроциты; 4 – эритроциты после обработки 1%-ным раствором глутарового альдегида

механического воздействия) или вязкотекучем (при бесконечно медленной скорости воздействия) состоянии. В высокоэластическом состоянии время релаксации структурно-кинетических единиц полимеров уменьшается с увеличением температуры более существенно, чем в стеклообразном состоянии. При этом заметно изменяются все упругие модули полимера [1, 2]. На рис. 2, в, г, кривые 3, представлены температурные зависимости параметров распределения латеральных сил участков поверхности препаратов эритроцитов. Основные закономерности температурных зависимостей АСМ-параметров для поверхностного слоя отдельных эритроцитов качественно схожи с закономерностями, наблюдаемыми для поливинилбутирала. При температуре выше 40 °C (нормальная температура тела человека 36,6 °C, крыс – 37,5–39,5 °C) значение параметра Z_{mean} для эритроцитов уменьшается, а параметра R_a – существенно

увеличивается, хотя и не достигает средних значений Z_{mean} , как это наблюдается для аморфного полимера (рис. 2, а, б). Схожесть изменения характера температурных зависимостей механических свойств (латеральных сил) поверхностного слоя отдельных эритроцитов (биокомпозита) и поливинилбутираля (синтетического аморфного полимера) дает основание предполагать, что для эритроцитов значение температур 40–50 °С может рассматриваться как область температуры стеклования (ветрификации) биополимеров, входящих в состав мембранного скелета эритроцитов. Следует отметить, что примерно в этой же области температур фиксируется фазовый переход в липидном бислое [1]. Как известно, липидные монослои мембран могут находиться в двух структурно различающихся состояниях: в жидкокристаллическом и в состоянии геля. Однако многими исследователями экспериментально показано, что сдвиговая жесткость эритроцитов обусловлена только их мембранным скелетом. Липидный же бислой практически не оказывает влияние на модуль упругости эритроцитов при сдвиге (в отличие от модулей упругости эритроцитов при изотропном растяжении или изгибе) [5]. На величину же боковых отклонений АСМ-зонда (параметр Z) при сканировании поверхности материала оказывает влияние именно сопротивление деформации сдвига, а не изотропного растяжения или изгиба. Вывод о том, что составляющий основу цитоскелета эритроцитов биополимер (белок спектрин, спектрин-актиновая сеть) при температурах ниже 40 °С находится в стеклообразном состоянии согласуется с современной гипотезой о цитоскелете как статистической полимерной сети, которая находится *in vivo* (при температурах 40 °С и ниже) в состоянии «мягкого стекла» (soft glass) [6].

После обработки поверхности поливинилбутираля окисляющим агентом (концентрированным раствором пероксинитрита) практически исчезает зависимость АСМ-параметров от температуры (рис. 2, а, б, кривые 2). Обработка эритроцитов глутаровым альдегидом приводит к подобному же изменению температурных зависимостей АСМ-параметров (рис. 2, в, г, кривые 4). Глутаровый альдегид является агентом, широко используемым в цитологии для фиксации прижизненной формы клеток в результате образования многочисленных межмолекулярных сшивок между белками, в основном цитоскелета. Концентрированный раствор пероксинитрита вызывает окисление молекул полимера с образованием межмолекулярных сшивок. Сшивание молекул полимера (биополимера) уменьшает молекулярную подвижность и изменяет его релаксационное состояние. В результате химического модифицирования полимера в исследуемом температурном интервале переход «стеклообразное состояние – вязко-текучее состояние» практически не фиксируется (исчезает). Опыты с глутаровым альдегидом также свидетельствуют в пользу предположения о том, что АСМ-параметры отражают релаксационное состояние белков цитоскелета, а не липидов мембран эритроцитов. Использование концентрированного раствора пероксинитрита для обработки живых клеток невозможно вследствие их гибели из-за нарушения транспортных процессов через мембрану и целостности самой мембраны. В концентрациях порядка 1 мМ

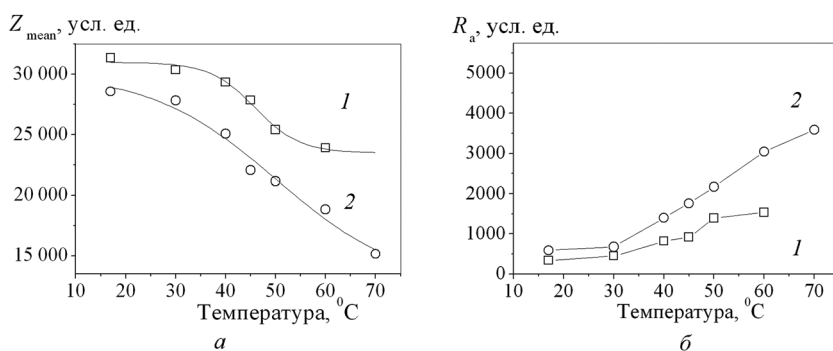


Рис. 3. Типичные температурные зависимости АСМ-параметров (Z_{mean} и R_a) для эритроцитов человека, обработанных пероксинитритом в концентрации 290 мкМ (1) и 1 мМ (2)

и ниже пероксинитрит не вызывает лизиса клеток. Обработка эритроцитов пероксинитритом до 1 мМ приводит к изменению формы температурных зависимостей АСМ-параметров (рис. 3). С увеличением концентрации пероксинитрита наблюдаются рост параметра R_a и сглаживание скачкообразного изменения параметра Z_{mean} в области структурного стеклования биополимеров эритроцитов (рис. 3, кривые 2). Таким образом, пероксинитрит в концентрации до 1 мМ влияет на релаксационное состояние белков цитоскелета, что отражается в изменении механической жесткости клеток и времени ответа последних на механическую нагрузку.

Релаксационно-кинетический подход к объяснению механизма функционирования цитоскелета как несущего каркаса клеток в условиях механических воздействий, которым они постоянно подвергаются в физиологических условиях (особенно клетки крови), может способствовать более обоснованному пониманию многих процессов и явлений, имеющих место в клетках живых организмов. Например, он указывает на существенную роль подвижности структурно-кинетических единиц цитоскелета в механизмах проведения сигналов в живой клетке при воздействии ряда факторов, в том числе температуры.

Список использованных источников

1. Никольский, В. Г. Стеклование полимеров / В. Г. Никольский // Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – Стб. 489–498.
2. Бартенев, Г. М. Высокоэластическое состояние / Г. М. Бартенев // Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – Стб. 559–568.
3. Черницкий, Е. А. Структура и функции эритроцитарных мембран / Е. А. Черницкий, А. В. Воробей. – Минск: Наука и техника, 1981. – 216 с.
4. Розенберг, М. Э. Поливинилбутираль / М. Э. Розенберг // Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – Стб. 781.
5. Fischer, Th. Human red cell shape and the mechanical characteristics of the membrane / Th. Fischer // Red cell membrane transport in health and disease. – Berlin, Heidelberg, New York, Honkong, London, Mailand, Paris, Tokio: Springer. – P. 61–82.
6. Lenormand, G. Biological effects of nano red elemental selenium / G. Lenormand, J. J. Fredberg // Biorheology. – 2006. – Vol. 43. – P. 1–30.

АРТЕФАКТЫ ПРИ АСМ-ИЗМЕРЕНИЯХ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ: ИХ ИСТОЧНИКИ И СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ

А. Л. Толстихина

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

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – метод сам по себе уникальный. В отличие от других традиционных видов микроскопии получение изображения основано на других физических принципах. Интерпретация изображений в ней не всегда однозначна. Получить картинку, казалось бы, нетрудно, однако очень важно понимать, что в ней отражается от самого объекта исследования, а что искусственно воспроизводится самим прибором. В АСМ на результаты измерений оказывают влияние факторы самого различного происхождения, в том числе окружающая среда.

Проблема артефактов в АСМ очень серьезная, поэтому анализу искажений изображений уделяется должное внимание, особенно со стороны производителей приборов. Составлены полезные руководства, дающие детальное описание искажений изображений по источникам возникновения – составляющим прибора, а именно: по сканеру, зонду, системам цифровой обработки изображения, вибросистеме [1–3]. Однако этим далеко не исчерпывается перечень всевозможных артефактов данного метода, с которыми приходится сталкиваться пользователям микроскопов. Чтобы упорядочить накопленные знания об искажениях изображений, нужна система.

Цель работы – рассмотреть некоторые виды искажений топографических изображений, с которыми приходится сталкиваться при работе прибора в воздушной среде, и сформулировать принцип изучения артефактов в АСМ: от источника возникновения – к путям решения.

Результаты и их обсуждение. Предлагается выделить три группы артефактов по основным независимым источникам их возникновения: прибор, оператор, объект.

1. Инструментальные артефакты – искажения изображений, которые вносятся от составляющих прибора. Два основных конструктивных элемента микроскопа – сканер и зонд – являются основными источниками инструментальных артефактов. Кроме того, искажают изображения механические вибрации и акустические шумы. Эти проблемы решаются в основном производителями приборов.

2. Артефакты режима – то, что вносит оператор – ошибки при установке параметров режимов работы. Эти проблемы решаются производителями приборов и самими исследователями в виде выработки рекомендаций по методике ведения измерений.

3. Артефакты состояния – то, что привносит сам объект. Они возникают вследствие эффектов, связанных с особенностями взаимодействия между зондом и поверхностью исследуемых объектов. В данном случае через АСМ-

изображения проявляется специфика каждого изучаемого объекта и состояние окружающей воздушной среды. Решение этих проблем – в руках пользователей микроскопов.

Наиболее значимая и многочисленная – это группа *инструментальных артефактов*. К ним относятся артефакты пьезоэлектрического сканера, происходящие от свойств пьезокерамики: нелинейность, гистерезис, крип, старение, перекрестные помехи, которые достаточно подробно описаны в работах [1–3], и артефакты зонда, связанные с его геометрией. Поскольку изображение в АСМ является, по существу, сверткой изображений изучаемой поверхности и геометрии зонда, это приводит к значительным отклонениям экспериментальных изображений поверхности от реальных, когда зонд поврежден или загрязнен. Кроме этого, от истинных величин могут отличаться измеряемые латеральные размеры выступов или впадин, соизмеримые с радиусом острия. Механические и акустические вибрации являются причиной появления шумов на изображении [1, 2]. Артефакты различной природы могут накладываться (рис. 1).

Следующая группа – *артефакты режима*. Как известно, данные о рельефе поверхности при работе АСМ в воздушной среде можно получить, используя контактный и прерывисто-контактный режимы. Контактный режим дает преимущества в исследовании твердых объектов с развитым рельефом. Его недостаток при измерении параметров нанорельефа – завышение или занижение размеров объектов по XU (при относительно точном определении размеров по Z). Прерывисто-контактный режим дает преимущества в исследовании мягких

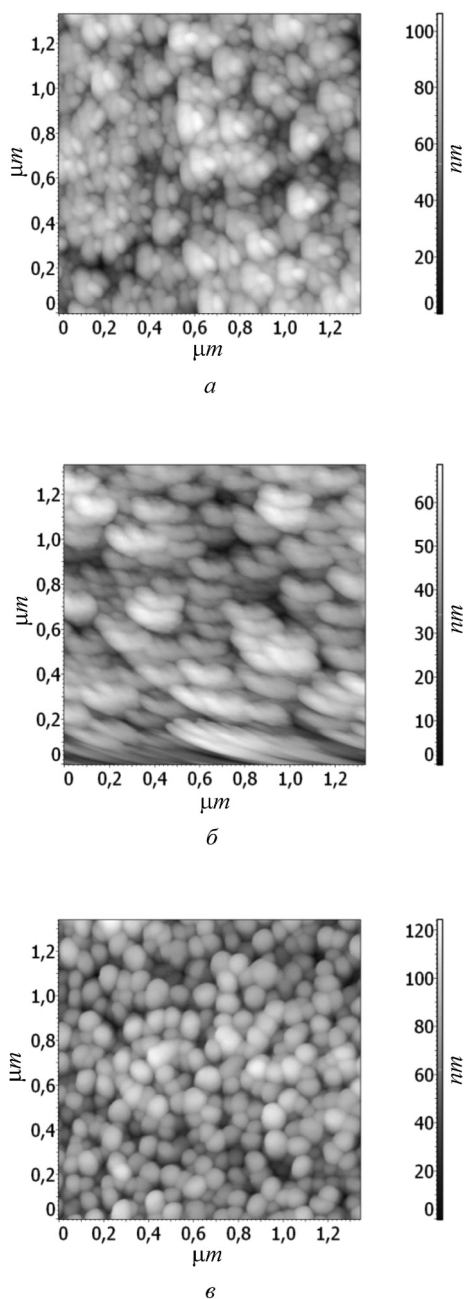


Рис. 1. Топографические изображения пленки ZnO, полученные в прерывисто-контактном режиме: *a* – искажение изображения из-за повреждения зонда; *b* – из-за повреждения зонда и крипа; *v* – качественное изображение

объектов, но существует возможность ошибки при определении размеров нанорельефа по Z [4]. Это связано с тем, что в прерывисто-контактном режиме существует большой диапазон в выборе амплитуд колебаний (10–100 нм). В нем выделяют по преобладающему характеру сил два различных подрежима: притяжения – малых амплитуд колебаний и отталкивания – больших амплитуд колебаний [5]. Выбор того или иного подрежима можно осуществлять, измеряя зависимость амплитуды колебаний кантилевера от расстояния между кончиком острия и поверхностью образца. При неправильном выборе установочных параметров обоих режимов может быть потеряна разрешающая способность, а в ряде случаев это может привести к повреждающему воздействию на образец вплоть до его разрушения [6, 7].

Выбор режимов получения изображения особенно важен для объектов со сложной природой контраста. Ярким примером может служить сегнето-электрический кристалл триглицинсульфата [7]. На топографических изображениях поверхности естественного скола (010), полученных в прерывисто-контактном режиме, обнаруживаются элементы доменной структуры. В контактном режиме отображается реальный микрорельеф. В прерывисто-контактном режиме на изображение микрорельефа накладываются доменные границы, разделяющие положительные и отрицательные домены, в виде ярких полос – кажущиеся выступы. Обнаружена зависимость измеряемой высоты доменной границы от амплитуды колебаний кантилевера. При изменении амплитуды колебаний кантилевера 29,4–53,9 Å измеряемая высота сигнала на стенке изменялась с 3,1 до 6,2 нм.

Наконец, *артефакты состояния*. Источником ошибок иногда является само состояние поверхности образцов, которая может быть загрязненной в прямом смысле. Встречаются более запутанные ситуации, например при исследовании диэлектриков, когда могут проявляться электростатические эффекты [8]. Примером может служить полученное в прерывисто-контактном

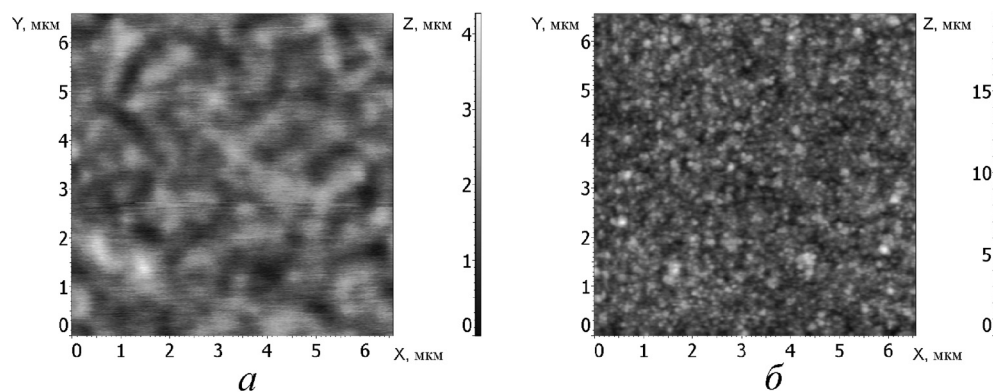


Рис. 2. Топографическое изображение поверхности пленки MoO_3 : a – в условиях обычной съемки; b – после специальной операции по снятию электростатического заряда с поверхности образца

режиме топографическое изображение поверхности пленки оксида молибдена на стеклянной подложке до и после снятия статического заряда с поверхности (рис. 2). Первоначальное изображение характеризуется сильным размытием микроструктуры пленки. В действительности микроскоп способен дать четкое изображение поверхностной микроструктуры. При этом измеряемые метрические характеристики одной и той же пленки изменяются в зависимости от условий съемки в несколько раз. Параметры шероховатости для одного и того же образца отличаются в 4 раза, регистрируемый латеральный размер зерна уменьшается на порядок величины. Могут иметь место и локальные искажения изображений [9].

Заключение. Предложенный принцип может быть положен в основу построения наиболее полной системы классификации артефактов АСМ-изображений, которую в дальнейшем можно использовать при обучении и создании экспертных систем.

Список использованных источников

1. West, P. A guide to AFM image artifacts [Электронный ресурс] / P. West, N. Starostina // Pacific Nanotechnology, Inc. – 12 p. – Режим доступа: <http://www.pacificnanotech.com/afm-artifacts.html>.
2. Ricci, D. Recognizing and avoiding artifacts in AFM imaging / D. Ricci, P. C. Braga // Atomic force microscopy: biomedical methods and applications. Series: Methods in molecular biology. – 2003. – Vol. 242. – P. 25–37.
3. ASTM E2382 – 04 guide to scanner and tip related artifacts in scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.astm.org/Standards>.
4. Anomalies in nanostructure size measurements by AFM / A. Mechler [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 125407.
5. Garcia, R. Dynamic atomic force microscopy methods / R. Garcia, R. Perez // Surf. Sci. Reports. – 2002. – Vol. 47. – P. 197–301.
6. San Paulo, A. High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: attractive and repulsive tip-sample interaction regimes / A. San Paulo, R. Garcia // Biophysical J. – 2000. – Vol. 78. – P. 1599–1605.
7. Knoll, A. Tapping mode atomic force microscopy on polymers: where is the true sample surface? / A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch // Macromolecules. – 2001. Vol. 34. – P. 4159–4165.
8. Multimode atomic force microscopy of triglycine sulfate crystal domains structure / R. V. Gaynutdinov [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 368, N 1. – P. 42–48.
9. Специфические артефакты топографических изображений диэлектрических материалов в атомно-силовой микроскопии / А. Л. Толстихина [и др.] // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 939–946.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ФИЗИЧЕСКИХ,
ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
В ИССЛЕДОВАНИИ СТОЙКОСТИ К МОРСКОЙ ВОДЕ
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ
СТЕКЛОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ПОТОКОМ**

**Ю. И. Коваленко, Г. В. Канашевич, В. П. Бойко,
В. А. Ващенко, М. П. Рудь, И. В. Яценко**

*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина*

Приведены результаты исследования стойкости к морской воде модифицированной поверхности металлических тонких пленок на оптическом стекле К8 методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что воздействие на металлизированную поверхность низкоэнергетическим электронным потоком существенно уменьшает разрушение поверхности.

Введение. В последнее время широкое распространение в приборостроении, лазерной технике и других отраслях науки получили элементы микрооптики и интегральной оптики, выполненные из оптического стекла. К таким элементам предъявляются более жесткие требования к качеству поверхностей (однородность металлического покрытия, остаточные микронеровности не более 25 нм, полное отсутствие нанодфектов – нанотрещин, точек и т. п.) и более высокие требования к технико-эксплуатационным характеристикам (сроку эксплуатации, стойкости в условиях агрессивной среды, например, в морской воде, соляном тумане, повышенной кислотности или щелочности) [1].

С целью получения металлизированных покрытий на оптических стеклах с улучшенными эксплуатационными характеристиками, коллективом Международного учебно-научного Центра «Микронанотехнологии и оборудование» (МУНЦ МНТО) был разработан комбинированный способ, который объединяет в одном технологическом цикле технологию нанесения тонких металлических пленок на оптическое стекло марок К8 (К108, К208) и их дальнейшую модификацию ленточным электронным потоком на модернизированном оборудовании на базе вакуумной установки УВН-71 [2].

Материалы и методы исследования. Авторами проведен ряд экспериментов по исследованию влияния морской воды на однородность и стойкость

металлизированных поверхностей оптических стекол. Для проведения исследований в качестве объектов использовались круглые пластины диаметром 20 мм и толщиной 2 мм из оптического стекла К8 в количестве 30 шт. На одну из поверхностей пластины проводилось осаждение тонких металлических (Al, Ni, Ag, Cr, Cu) пленок толщиной 500 ± 15 нм (контроль толщины осаждаемых пленок проводился по методу, описанному в [3]).

После осаждения пленок половина образцов (15 шт.) подвергалась обработке низкоэнергетическим ($E \leq 6$ кэВ) электронным потоком ленточной формы при удельной мощности $P_{уд} = 2 \cdot 10^3 \dots 3 \cdot 10^5$ Вт/см² и скорости обработки $V_{обр} = 2,5 \dots 4$ см/с.

Далее все образцы были разделены на пять групп по шесть образцов в каждой. Причем в каждую группу были отобраны три образца без обработки и три образца, подвергшиеся обработке электронным потоком по описанной ранее технологии. Эксперименты по влиянию морской воды на изменение микрогеометрии исследуемых объектов проводились согласно ОСТ 1.90033–71. Четыре группы образцов выдерживались в морской воде (место забора – г. Мариуполь, август 2009 года) соленостью 10,8‰ при температуре +20 °С в течение 1, 15, 60 и 900 мин соответственно.

Пятая группа образцов для воспроизведения условий агрессивной среды с одновременным влиянием на исследуемые объекты механического воздействия выдерживалась в резервуаре с морской водой при наложении ультразвуковых колебаний (30 кГц; 45 Вт) в течение 15 мин.

Исследование микрогеометрии поверхностей образцов проводилось на атомно-силовом микроскопе «NT–206» (производитель: ОДО «Микротестмашины», г. Гомель, Беларусь) в лаборатории «Прикладной оптики и атомно-силовой микроскопии» МУНЦ МНТО. При этом были использованы кремниевые зонды «Ultrasharp CSC12» (производитель: «Mikromasch», Германия). В состав микроскопа также входили система микропозиционирования и встроенный оптический длиннофокусирующий микроскоп Logitech (производитель: «Logitech Inc.», США), с помощью которых осуществлялось позиционирование измерительной системы АСМ на отдельных участках поверхности образца. Измерение микрорельефа поверхности образцов проводилось в статистическом режиме на участках поверхности максимальным размером 13×13 мкм.

Результаты и их обсуждение. В ходе проведенных исследований было установлено, что для немодифицированных и модифицированных низкоэнергетическим электронным потоком ленточной формы образцов при последующей их выдержке в морской воде на протяжении 1, 15 и 60 мин, остаточные микронеровности составили 16,8, 17,3 и 17,8 нм соответственно – для образцов без модификации и 15,3, 17,1 и 18,0 нм – для модифицированных образцов соответственно, что не превышает предельных значений остаточных микронеровностей (25 нм), допустимых для этих изделий. Для сравнения укажем, что исходное значение остаточных микронеровностей поверхностей этих образцов составляло 15...17 нм (рис. 1, образцы 1, 2).

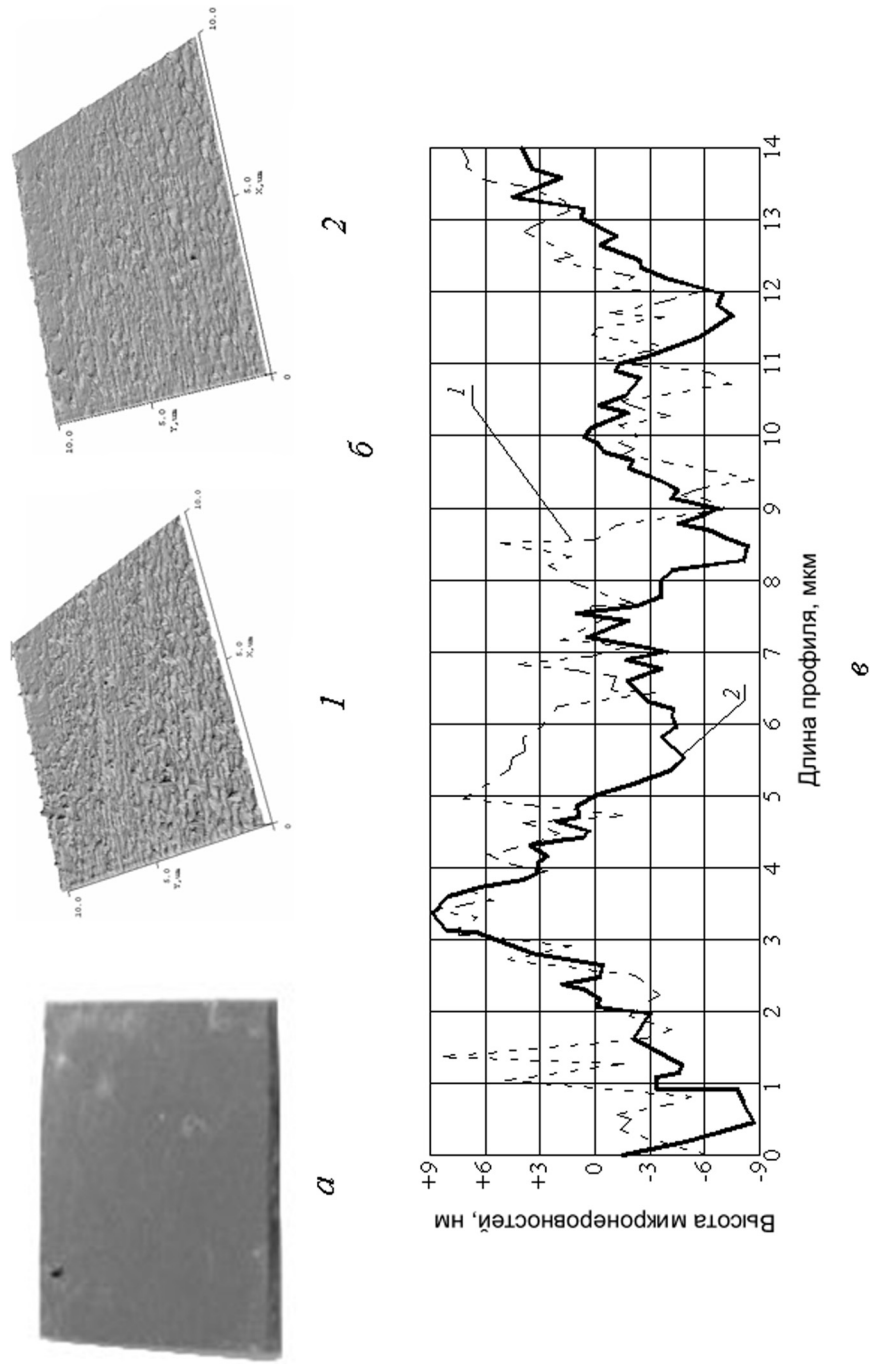
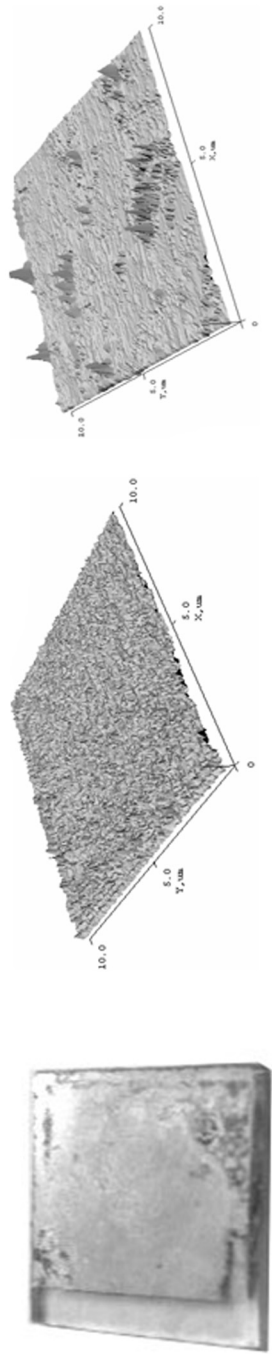


Рис. 1. Внешний вид (а), топограмма (б) и профилограмма (в) поверхности (площадка 10×10 мкм) пластины из стекла К8 (размером 20×20 мм) с покрытием А1: 1 – без модификации; 2 – с модификацией электронным потоком и дальнейшей выдержкой в морской воде в течение 60 мин

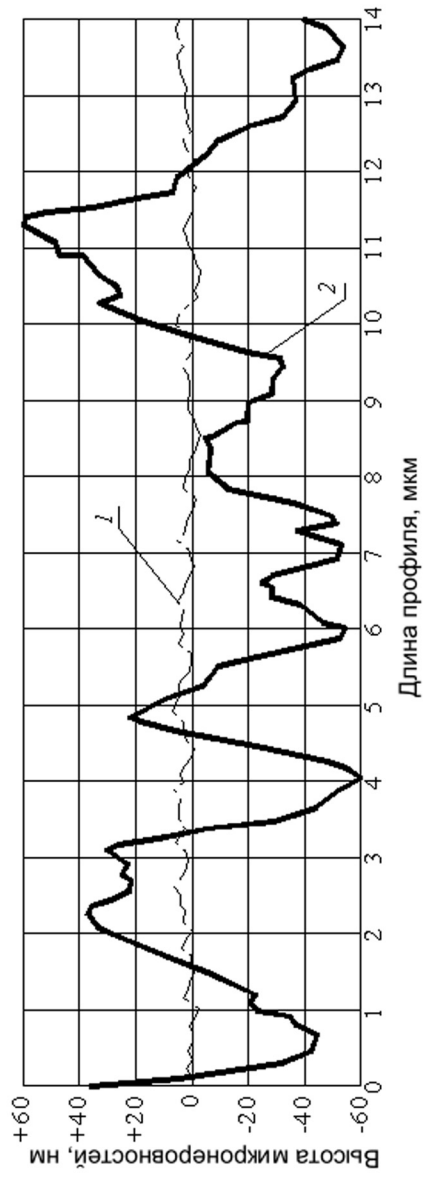


a

исходная поверхность

поверхность после УЗ-воздействия

б



в

Рис. 2. Внешний вид (*a*), топограмма (*б*) и профилограмма (*в*) поверхности (площадка 10×10 мкм) пластины из стекла К8 (размером 20×20 мм) с покрытием Al без модификации поверхности электронным потоком до (*1*) и после (*2*) УЗ-воздействия в течение 15 мин в среде морской воды. NT-206

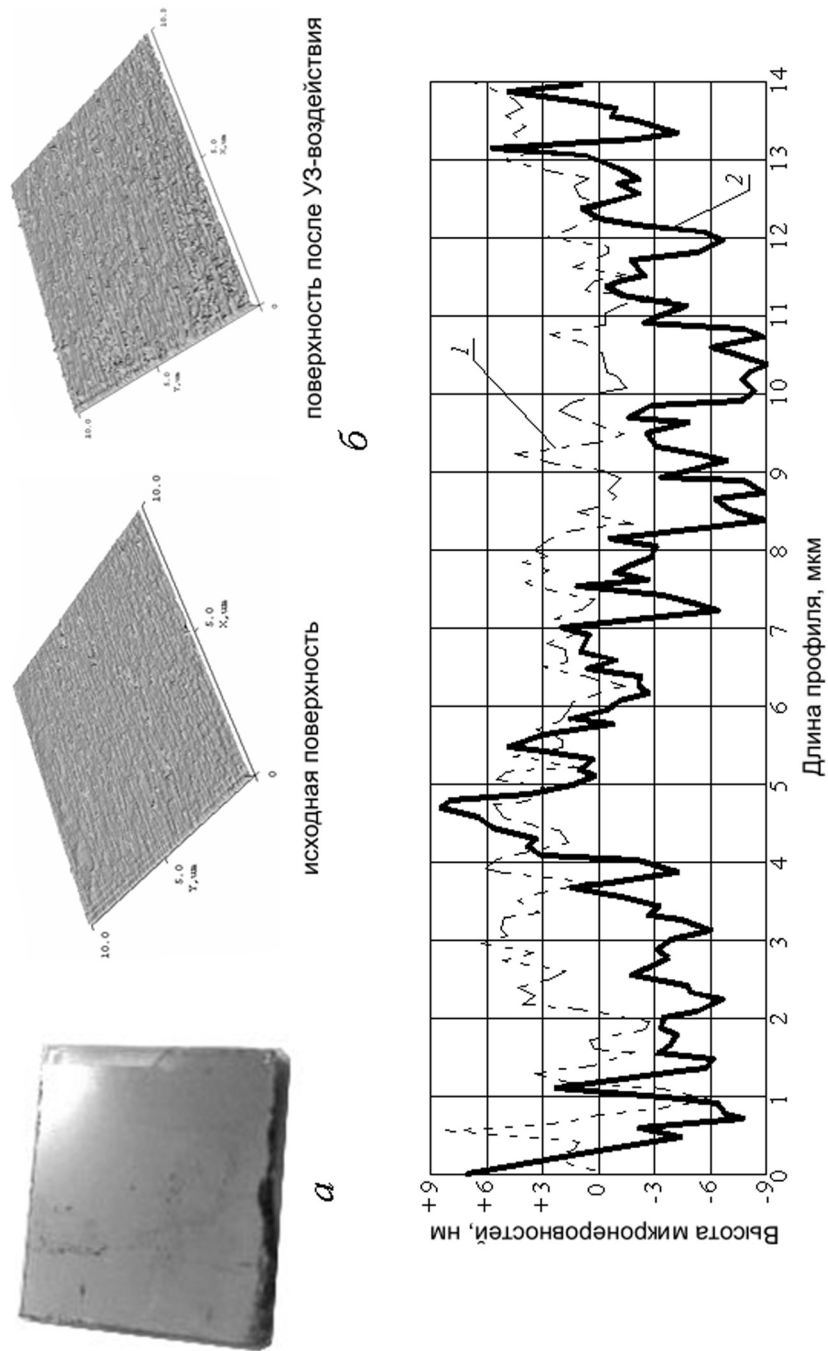


Рис. 3. Внешний вид (а), топограмма (б) и профилограмма (б) поверхности (площадка 10×10 мкм) пластины из стекла К8 (размером 20×20 мм) с покрытием Al после модификации поверхности электронным потоком до (1) и после (2) УЗ-воздействия в течение 15 мин в среде морской воды. NT-206

При этом остаточные микронеровности металлизированных поверхностей оптических образцов, выдержанных в морской воде в течение 900 мин без предварительной электронно-лучевой модификации, составили 27,9 нм, а для образцов с предварительной модификацией остались на уровне 22,3 нм. В то же время исследование профилограмм поверхностей образцов позволило установить, что металлизированные поверхности, которые не были модифицированы электронным потоком, являются более неоднородными и содержат определенное количество нанодфектов (рис. 1, б, кривая 1; в, кривая 1) по сравнению с образцами, поверхности которых были модифицированы низкоэнергетическим электронным потоком (рис. 1, б, кривая 2; в, кривая 2), что, по мнению авторов, является основной причиной ускоренного разрушения таких покрытий. Были также проведены исследования образцов, которые выдерживались в морской воде при одновременном воздействии на них ультразвукового колебания (30 кГц; 45 Вт) в течение 15 мин. Было установлено, что остаточные микронеровности металлизированной поверхности оптического стекла, не модифицированной электронным потоком, увеличиваются с 15...17 до 110...125 нм, а сама поверхность становится более неоднородной и содержит значительное количество нанодфектов (рис. 2).

В то же время остаточные микронеровности образцов, модифицированных низкоэнергетическим электронным потоком, остаются на уровне 15...18 нм (рис. 3).

Заключение. В результате проведенных исследований стойкости оптических элементов к воздействию морской воды было установлено следующее.

Для оптических элементов с нанесенными на их поверхность металлическими пленками остаточные микронеровности при выдержке образцов в течение 1, 15, 60 и 900 мин в морской воде не превышают значений 16,8, 17,3, 17,8 и 27,9 нм соответственно (при начальном значении высоты остаточных микронеровностей поверхностей этих образцов, равном 16,7 нм).

Для оптических элементов с металлизированными поверхностями, которые были модифицированы низкоэнергетическим электронным потоком ленточной формы, остаточные микронеровности изменяются с начального значения 15 нм до 15,3, 17,1, 18,0 и 22,3 нм соответственно после выдержки образцов в морской воде в течение 1, 15, 60 и 900 мин и при этом не превышают граничного значения остаточных микронеровностей (25 нм), которое допустимо для этих изделий.

1. Для немодифицированных электронным потоком оптических элементов уже после 15-минутной выдержки в морской воде и воздействия ультразвуковыми колебаниями (30 кГц; 45 Вт) остаточные микронеровности увеличиваются с 15...17 до 110...125 нм, в то время как остаточные микронеровности металлизированной поверхности после модификации электронным потоком остаются практически не измененными.

Таким образом, показано, что модификация металлизированной поверхности оптического стекла с использованием низкоэнергетического электронного потока приводит к повышению стойкости поверхности к воздействию морской воды и к увеличению срока эксплуатации изделий.

Список использованных источников

1. Канашевич, Г. В. Спеціальні методи обробки оптичного скла / Г. В. Канашевич, Д. І. Котельніков, В. А. Ващенко // під ред. проф. Д. І. Котельнікова. – Чернігів: Сіверська думка, 2002. – 215 с.
2. Пристрій для електронно-променевого полірування виробів: пат. 4177 Україна, МКИ С03В29/00, Н01J37/305 / Г. В. Канашевич, Ю. І. Коваленко, М. О. Бондаренко, В. А. Ващенко, В. П. Бойко, М. П. Рудь, І. В. Яценко; заявл. 20.02.04; опубл. 17.01.2005 // Бюл. № 1.
3. Вимірювання товщини тонких композиційних покриттів в процесі їхнього осадження у вакуумі / М. О. Бондаренко [та інш.] // Приладобудування 2009: стан і перспективи: Тези доповідей VIII Міжнар. наук.-техн. конф., Київ, 28–29 квітня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 122–123.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОЛОВО–ФУЛЛЕРИТ ПРИ ОТЖИГЕ

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа исследованы особенности изменения структуры, фазового состава и электрических свойств пленок олово–фуллерит с атомной долей металла 8, 10, 12%, конденсированных из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложки из окисленного монокристаллического кремния и ситалла в результате термического воздействия в вакууме. Установлены зависимости емкости системы зонд–пленка и удельного электрического сопротивления от структурно-фазового состояния пленок олово–фуллерит.

Введение. Одним из приоритетных направлений развития фундаментальных и прикладных научных исследований является создание новых материалов с заданными свойствами. Фуллерит – новая углеродная фаза, представляющая огромный интерес для исследователей. Фуллерит является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2 эВ [1]. Легирование фуллерита атомами щелочных металлов приводит к появлению сверхпроводящих свойств. Не менее интересны и свойства соединений фуллерита с другими металлами: ферромагнетизм, нелинейность оптических свойств и др. [2].

Цель работы – выявить особенности изменения структуры, фазового состава, электрических свойств пленок фуллерита, легированных атомами олова и подвергнутых термическому воздействию. Интерес к исследованиям пленок олово–фуллерит обусловлен перспективой их использования в качестве литий-ионных аккумуляторов в электронной технике [3, 4].

Материалы и методы исследования. Пленки получены методом термического напыления в вакууме на установке «ВУП–5М» при давлении остаточных паров воздуха $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Из совмещенного атомно-молекулярного потока пленки конденсировались на подложки из ситалла и окисленного монокристаллического кремния. В качестве исходного материала использовались химически чистое олово и фуллеритовый порошок C_{60} чистоты 99,9%. Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки при температуре 870 К. Толщина пленок олово–фуллерит составила 600 нм, концентрация олова 8, 10, 12 ат.%. Полученные пленки отжигались в вакуумной малоинерционной печи при температурах 470 и 570 К. Время отжига при каждой температуре составило 1 ч.

Метод атомно-силовой микроскопии использовался для исследования топографии поверхности и локальных электрических свойств пленок олово–фуллерит. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 PRO.

В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать поверхностный заряд. Подавая между зондом и образцом постоянное и переменное напряжение, можно детектировать сигналы, пропорциональные распределению электрических сил вблизи поверхности, емкости и поверхностному потенциалу исследуемых пленок.

Сканирующая емкостная микроскопия (СЕМ) предназначена для исследования распределения поверхностной емкости по образцу. С помощью СЕМ можно изучать локальные диэлектрические свойства приповерхностных слоев образца. Для исключения влияния рельефа поверхности на результаты исследования используется двухпроходная методика.

На первом проходе снимается изображение рельефа по полуконтактному методу. Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние dZ , между зондом и образцом подается напряжение смещения U_0 , переменное напряжение $U_1 \cdot \sin(\omega t)$, и осуществляется повторное сканирование. Для увеличения колебаний зонда на второй гармонике частота ω выбирается равной половине резонансной частоты зондового датчика. На втором проходе датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в процессе сканирования локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения амплитуды колебаний зонда на частоте 2ω будут связаны с изменением емкости системы зонд–образец [5].

При проведении измерений образец устанавливается на подложку с пружинным контактом. В качестве зондовых датчиков используются стандартные проводящие кантилеверы для полуконтактных методов (NSG10/W₂C, $\omega = 225$ кГц, коэффициент жесткости 11,5 Н/м, толщина покрытия 20–30 нм, радиус

закругления зонда 35 нм, электросопротивление 25 мкОм·см). Расстояние от зонда до поверхности на втором проходе составляет 50 нм, напряжение смещения – 3 В.

Удельное электросопротивление пленок определяется четырехзондовым методом на установке ИУС–3 [6].

Результаты и их обсуждение. При конденсации пленок олово–фуллерит с различной атомной долей металла на подложки из окисленного монокристаллического кремния и ситалла формируется гранулированная структура. Для образцов с атомной долей олова 8% средний латеральный размер гранул составляет 50 нм, размер структурных элементов пленок с 10 и 12% металла примерно одинаков и составляет 80–100 нм (рис. 1). Анализ распределений емкости системы зонд–пленка показал, что в свежесконденсированных пленках поверхностный заряд распределен неравномерно, что свидетельствует о неоднородности фазового состава в различных точках образца. Темные области на ЭСМ-изображениях свидетельствуют об образовании конгломератов фазы с низким сопротивлением, которой может являться чистое олово или фаза, обогащенная оловом. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в пленках присутствует фуллерит гексагональной модификации и тетрагональное олово.

Согласно литературным данным, удельное электрическое сопротивление монокристаллического фуллерита составляет 10^7 Ом·см [7], олова – $12,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см [8]. Для исследованных свежесконденсированных пленок C_{60} –Sn с атомной долей олова 8, 10 и 12% удельное сопротивление составляет $(400, 120, 14) \cdot 10^{-3}$ Ом·см соответственно.

Термический отжиг пленок олово–фуллерит при $T = 470$ К привел к незначительным структурным изменениям. Так, средний размер структурных элементов уменьшился на 10–15% и составил 45, 70 и 90 нм в пленках с атомной долей олова 8, 10 и 12% соответственно (рис. 2). На ЭСМ-изображениях емкости явно наблюдается выравнивание контраста, что является признаком более равномерного распределения металла в пленках. Удельное электросопротивление отожженных пленок с атомной долей олова 8, 10 и 12% составило 2,8, 2,6 и 2,3 Ом·см соответственно, что также свидетельствует о включении атомов олова в решетку фуллерита.

Был проведен термический отжиг пленок при 570 К, что превышает температуру плавления олова (505 К). Однако олово при такой температуре практически не испаряется, так как температура насыщения паров Sn выше 1000 К. Установлено, что на изображениях емкости отожженных при такой температуре пленок практически отсутствует контраст, что свидетельствует о равномерном распределении элементов по всей поверхности (рис. 3). Методом рентгеноспектрального анализа при сканировании пленки электронным лучом вдоль выделенного направления также было выявлено равномерное распределение металла (рис. 4).

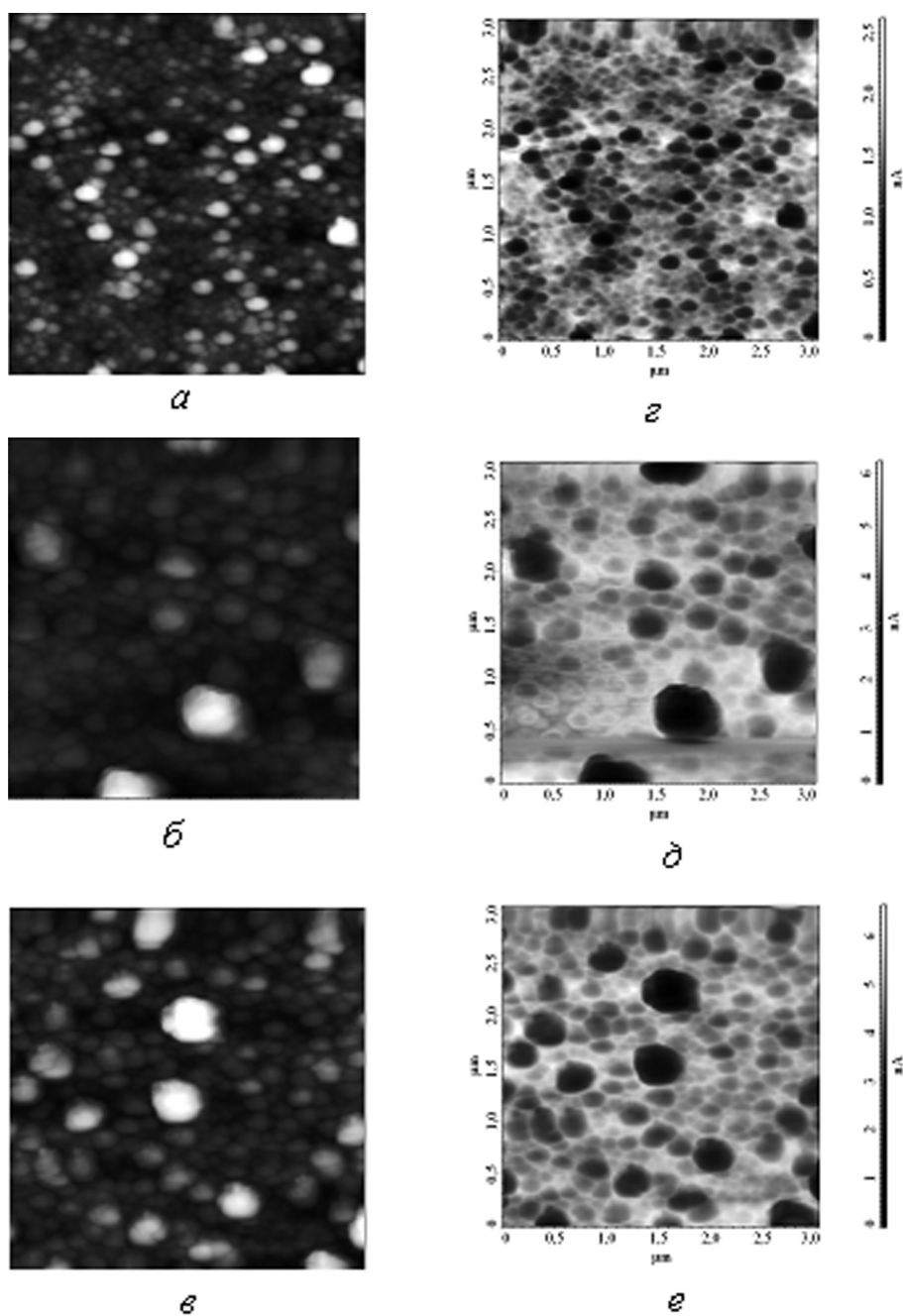


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности (*a*, *б*, *в*) и ЭСМ-изображения распределения *z*-составляющей емкости (*z*, *д*, *е*) свежесконденсированных пленок C_{60} -Sn с различной атомной долей металла: *a*, *z* – 8%; *б*, *д* – 10%; *в*, *е* – 12% (размер области сканирования $3 \times 3 \text{ мкм}^2$)

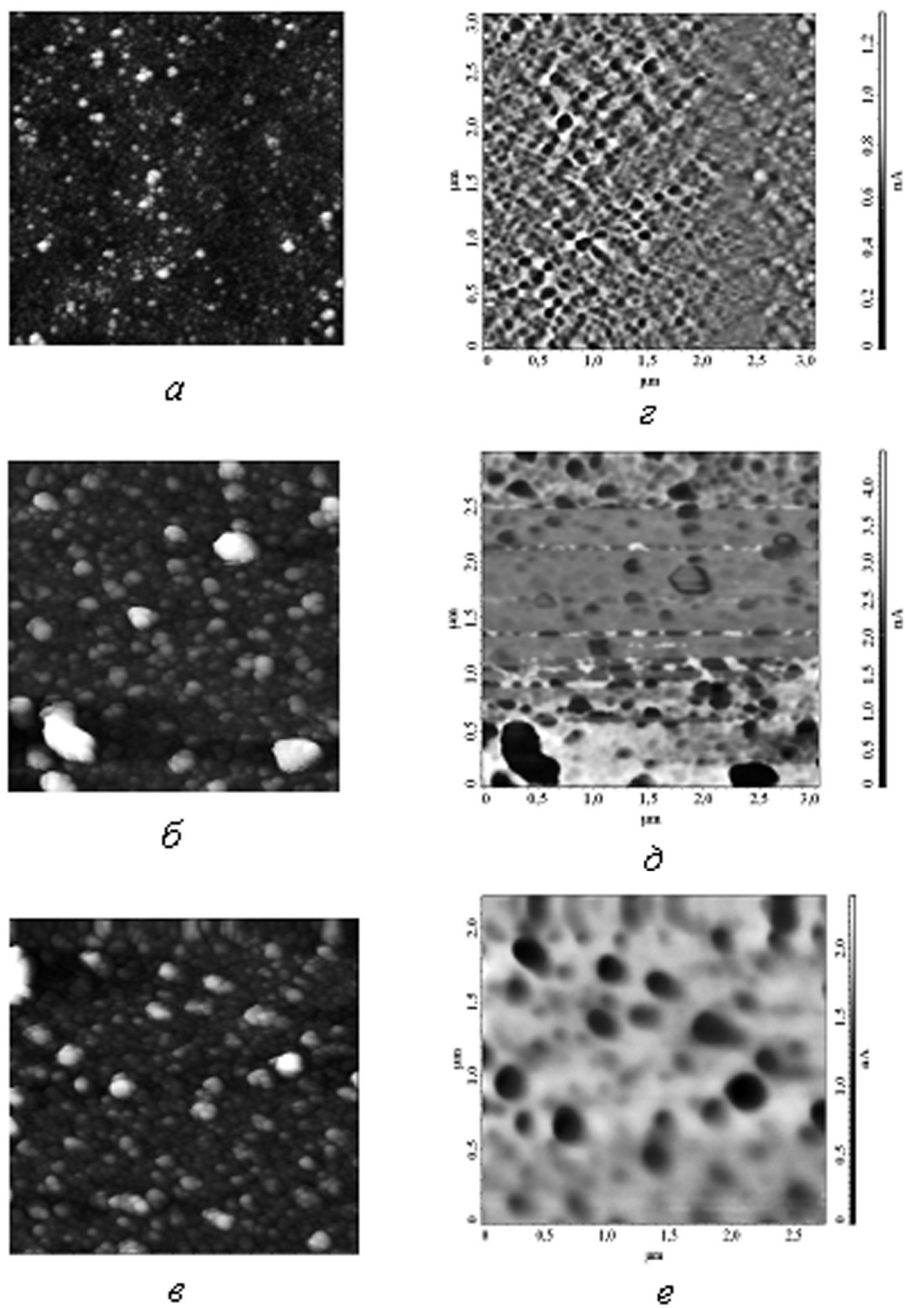


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности (*а, б, в*) и ЭСМ-изображения распределения *z*-составляющей емкости (*z, д, е*) пленок C_{60} -Sn с различной атомной долей металла после отжига при $T = 470\text{ K}$ ($t = 1\text{ ч}$): *а, z* – 8%; *б, д* – 10%; *в, е* – 12% (размер области сканирования $3 \times 3\text{ мкм}^2$)

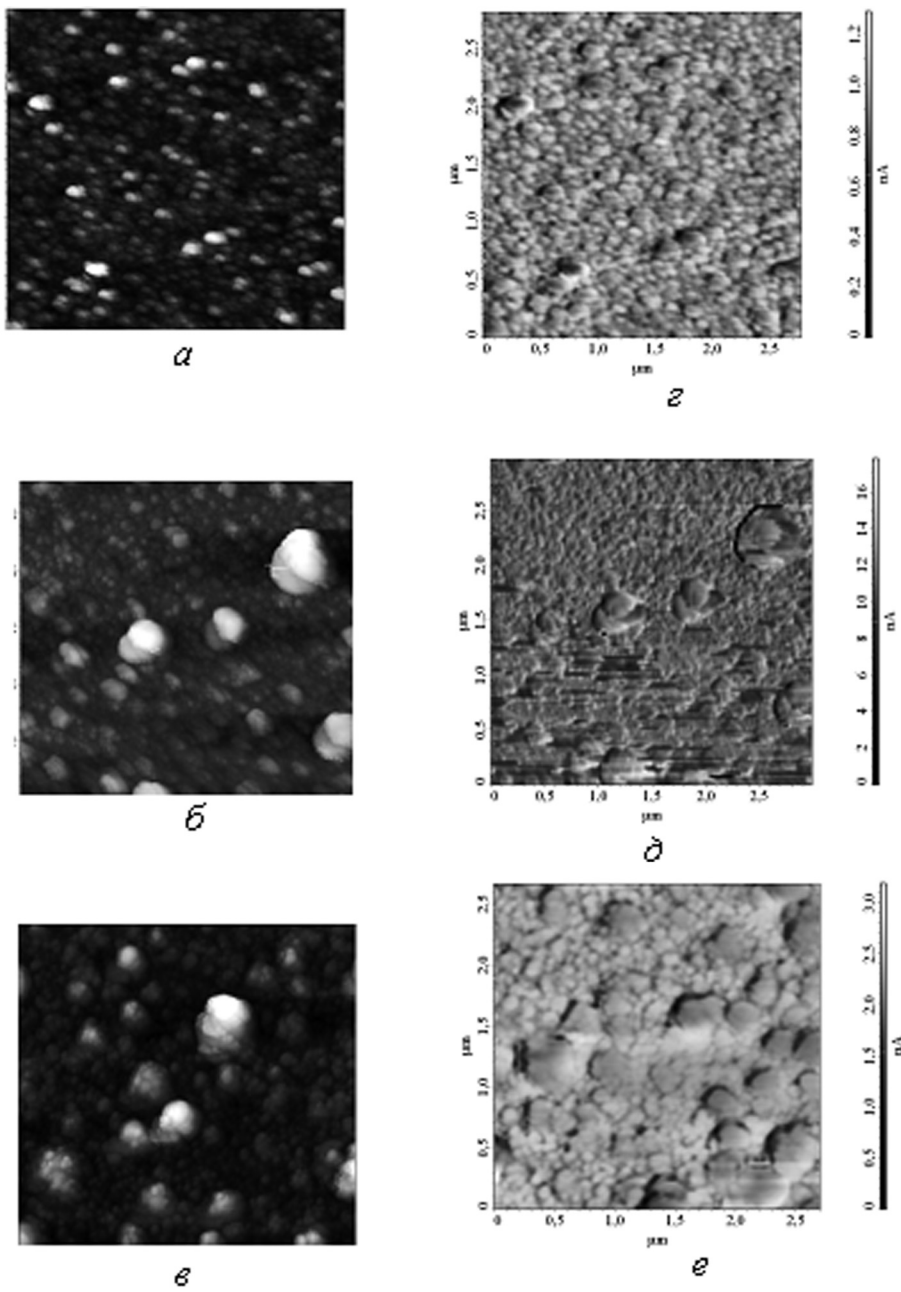


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности (*а, б, в*) и ЭСМ-изображения распределения *z*-составляющей емкости (*г, д, е*) пленок C_{60} -Sn с различной атомной долей металла после отжига при $T = 570\text{ K}$ ($t = 1\text{ ч}$): *а, г* – 8%; *б, д* – 10%; *в, е* – 12% (размер области сканирования $3 \times 3\text{ мкм}^2$)

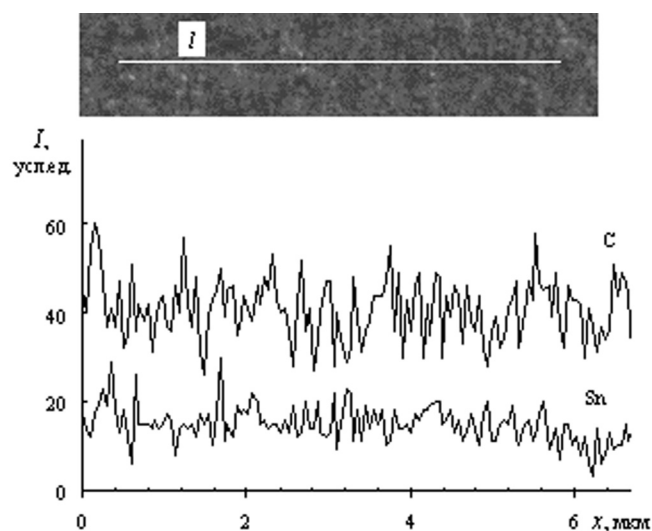


Рис. 4. Распределение элементов вдоль линии l в пленках олово-фуллерит (12% Sn) после отжига при $T = 570$ К, полученное методом рентгено-спектрального микроанализа

При этом необходимо отметить, что удельное электросопротивление отожженных пленок с атомной долей олова 8, 10 и 12% составило 2,7, 2,5 и 2,2 Ом·см соответственно. Методом рентгенофазового анализа установлено образование новой фазы Sn_xC_{60} .

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на подложки из окисленного монокристаллического кремния и ситалла пленки олово-фуллерит с атомной долей металла 8, 10, 12% имеют гранулированную структуру, причем размер структурных элементов зависит от содержания металла в образцах. Методом электросиловой микроскопии выявлено неоднородное распределение поверхностного заряда в пленках, что свидетельствует о наличии фаз с различной проводимостью. Удельное электросопротивление пленок при увеличении атомной доли олова в пленках с 8 до 12% уменьшается почти в 30 раз. В результате термического отжига в вакууме при 470 и 570 К в пленках олово-фуллерит происходит диффузионное перераспределение олова, образование новой фазы Sn_xC_{60} и увеличение удельного электросопротивления.

Список использованных источников

1. Фуллерены / Л. Н. Сидоров [и др.]. – М.: Изд-во «Экзамен», 2004. – 688 с.
2. Макарова, Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. Обзор / Т. Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 257–293.
3. Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries / Zhang Wei-Ming [et al.] // Advanced materials. – Vol. 20, N 6. – P. 1160–1165.
4. Superionic conductivity in the Li_4C_{60} fulleride polymer / M. Riccò [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102, N 14. – P. 145–149.

5. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
6. Батавин, В. В. Измерения параметров полупроводниковых материалов и структур / В. В. Батавин. – М.: Радио и связь, 1985. – 265 с.
7. Мастеров, В. Ф. Физические свойства фуллеренов / В. Ф. Мастеров // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 1. – С. 92–99.
8. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1009 с.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРИМЕСЯМИ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ

**Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, Е. М. Ломакова, А. Л. Толстихина,
В. В. Долбинина, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева**

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

Введение. Кристалл триглицинсульфата (TGS) и его изоморфы – одни из немногих классических одноосных сегнетоэлектриков с собственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода. Они используются для изготовления пироприемников излучения и пировидиконов, а также в качестве тест-объектов для проверки феноменологических и микроскопических теорий сегнетоэлектричества [1]. Пироэлектрические характеристики TGS значительно улучшаются при легировании его L, α -аланином и мышьяковой или фосфорной кислотой, а также при дейтерировании. Для определения качества кристаллов TGS используют электрофизические характеристики: спонтанную поляризацию, коэрцитивное поле, пироэлектрическую константу и др. Электрофизические характеристики дают усредненную по объему картину. Для изучения дефектной структуры кристаллов необходимо привлечение микроскопических методов. Однако традиционные методы исследования структуры, такие, как рентгеновская дифракция и электронная микроскопия дают либо усредненную картину, либо приводят к разрушению образцов. Наиболее подходящим для изучения различных локальных физических характеристик поверхности кристалла оказывается неразрушающий метод – атомно-силовая микроскопия (АСМ). Наличие спайности – почти идеального естественного скола по плоскости (010) делает кристалл TGS удобным тест-объектом и для задач АСМ. Тонкая структура поверхности естественного скола обнаруживает специфические детали, позволяющие судить о степени дефектности всего кристалла.

Ранее нами была изучена поверхность естественного скола (010) «чистых» отожженных и состаренных кристаллов. Было обнаружено, что при расколе по плоскости спайности «чистого» кристалла TGS (без специально введенных

примесей) на атомно-гладких участках поверхности образуются округлые выступы или ямки субмикронных латеральных размеров с одинаковой высотой (глубиной), составляющей около $\frac{1}{2}b \approx 0,63$ нм [2, 3]. Распределены они по поверхности в основном неравномерно, хаотично, изредка упорядоченно, иногда выстраиваясь в форме границ линзовидных доменов. Эти своеобразные нанометровые детали рельефа поверхности скола кристаллов TGS отчетливо фиксируются на топографических изображениях, полученных в контактном и прерывисто-контактном режимах АСМ. Являясь характерной деталью рельефа зеркального скола, они генетически связаны со слоистой структурой кристалла. Двумерные образования на поверхности образуются на точечных дефектах и их скоплениях, всегда существующих в реальных кристаллах [4]. Корреляция между плотностью и размерами двумерных образований и степенью дефектности кристаллов дает основание судить по виду нанорельефа поверхности зеркального скола кристаллов о степени дефектности объемной структуры TGS.

Цель работы – разработать способ АСМ-исследования дефектной структуры слоистых кристаллов на примере модельного кристалла TGS, основанного на анализе нанорельефа поверхности естественного скола, чтобы по ее строению судить о структуре в целом.

Постановка такой задачи представляется интересной не только для модельного TGS. Наличие особенностей нанорельефа в виде выступов и ямок с высотой, кратной параметру элементарной ячейки, присуще многим кристаллам со слоистой структурой, обладающим спайностью, например бифталатам [3].

Результаты и их обсуждение. Было проведено изучение кристаллов TGS с примесью замещения – LADTGS+ADP, DTGS и примесью внедрения – TGS с хромом. Все кристаллы были выращены в ИК РАН. Кристаллы «чистого» TGS $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^2$ были выращены методом изотермического испарения при $T > T_c = 49,5$ °С. Кристаллическая решетка TGS является моноклинной; в парафазе точечный вид симметрии $2/m$, в сегнетоэлектрической фазе – 2. Кристаллы обладают совершенной спайностью по направлению [010]; параметры элементарной ячейки $a = 0,915$ нм, $b = 1,269$ нм, $c = 0,573$ нм, $\beta = 105^\circ 40'$ [5]. Кристаллы DTGS и LADTGS+ADP выращивали в сегнетоэлектрической фазе из тяжеловодных растворов [6]. Кристаллы с хромом выращивали методом изотермического испарения в сегнетоэлектрической фазе с введением в раствор 3 и 5 вес.% Cr.

Из пирамиды роста грани m вырезались бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси b , которые затем раскалывались на образцы толщиной 1,5–2 мм по плоскости спайности (010), перпендикулярной оси b . Подготовку и изучение образцов методом АСМ проводили в чистой зоне «TRACKPORE ROOM–05», класс чистоты 8 ИСО (100). Точность поддержания влажности в чистой зоне в диапазоне 30–70% составляет $\pm 1\%$, а точность поддержания температуры в диапазоне 25 ± 5 °С – $\pm 0,05$ °С. В каждом случае

исследовали поверхность образцов, полученную при свежем сколе на воздухе при относительной влажности 35% и температуре 24 °С.

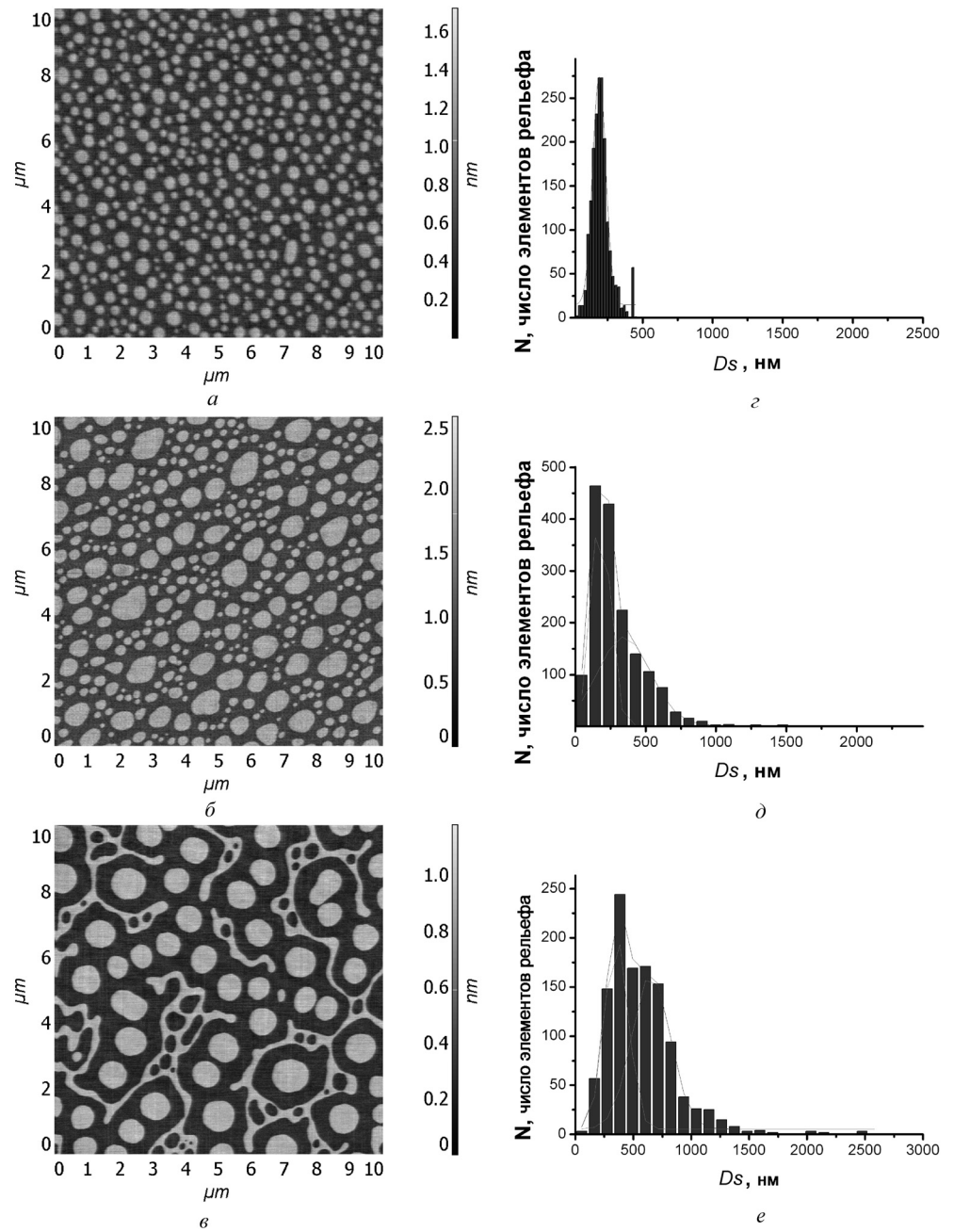
Для образцов разных кристаллов TGS : Cr был проведен рентгенофлуоресцентный анализ на установке Eagle II m–Probe с капиллярной рентгеновской оптикой, который показал, что образец TGS : Cr(1) содержит 0,08 ат.% хрома и 0,05 ат.% железа, образец TGS : Cr(2) – 0,16 ат.% хрома и 0,16 ат.% железа (относительно серы). Рентгеноструктурное исследование образцов проводилось при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur S производства Oxford Diffraction, оборудованным двумерным CCD-детектором. Поиск элементарной ячейки в исследованных монокристаллах завершился выбором моноклинной ячейки. Нами были измерены параметры элементарной ячейки образцов (размером $0,2 \times 0,2 \times 0,2$ см³) всех кристаллов (табл. 1).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов

Параметр	TGS	DTGS	LADTGS+ADP	TGS : Cr(1)	TGS : Cr(2)
<i>a</i> , нм	0,9148	0,9168	0,9162	0,9171	0,9160
<i>b</i> , нм	1,2634	1,2647	1,2643	1,2659	1,2628
<i>c</i> , нм	0,5730	0,5726	0,5723	0,5729	0,5731
β , град.	105,50	105,54	105,46	105,48	105,50
<i>V</i> , нм ³	0,6382	0,6398	0,6391	0,6410	0,6388

Методом АСМ были получены изображения поверхности сколов исследуемых кристаллов (рис. *a*, *б*, *в*). На поверхности видны двумерные округлые выступы субмикронных латеральных размеров, являющиеся характерными деталями своеобразного нанорельефа как «чистых», так и дефектных кристаллов. Высота их одинакова и равна 0,63 нм ($\sim 1/2b$), что соответствует данным рентгеноструктурного анализа. Относительно причины их образования ранее было высказано предположение, что в момент своего появления эти детали нанорельефа поверхности могут быть связаны с точечными дефектами и их скоплениями, всегда существующими в реальных кристаллах [2]. Об этом свидетельствует характерное расположение выступов (или ямок) по границам доменов, т. е. в традиционных местах скопления точечных дефектов в TGS. Кроме того, плотность округлых выступов в местах скопления совпадает с плотностью частиц декорирования на точечных дефектах по данным электронной микроскопии TGS и составляет $10^{17} - 10^{18}$ м⁻². В наших экспериментах обнаружено, что при сохранении постоянной величины высоты ($\sim 1/2b$) выступов на зеркальной поверхности скола их средние латеральные размеры изменяются в зависимости от предыстории кристаллов.

Была проведена статистическая обработка топографических изображений. Высота нано- и микрорельефа поверхности скола определялась по гистограмме распределения высот как разность средних значений для максимумов пиков, соответствующих уровню основной поверхности и уровню поверхности выступов (рис. *г*, *д*, *е*). Статистическая обработка латеральных размеров элементов



Топографические изображения поверхности естественного скола кристалла TGS (а), LADTGS+ADP (б), TGS : Cr(2) (в) и соответствующие гистограммы распределения латеральных размеров выступов D_s по количеству (z, д, е). Видны округлые выступы различных латеральных размеров. Высота выступов везде одинакова ($\sim 1/2b$)

рельефа поверхности (выступов) кристаллов осуществлялась при помощи подпрограммы «GRAIN ANALYSIS» (НТ–МДТ).

В нашей работе определялись следующие метрические параметры округлых выступов на поверхности скола кристалла TGS (в качестве фигуры аппроксимация был выбран эллипс): L – длина объекта; W – ширина объекта; $D_S = \sqrt{S}$ – эффективный размер сечения объекта плоскостью (S – площадь сечения объекта). Измерялись средний диаметр объекта $D_{S_{mean}}$, площадь объекта S , суммарная площадь всех объектов (ΣS) и отношение суммарной площади объектов к площади приведенного на изображении участка поверхности ($\Sigma S/S_{total}$). Результаты статистической обработки измерений представлены в табл. 2, из которой следует, что в примесных кристаллах увеличивается разброс значений между $D_{S_{max}}$ и $D_{S_{mean}}$. Латеральные размеры выступов в примесных кристаллах на порядок величины выше, чем в «чистом» кристалле. Доля выступов на поверхности скола увеличивается. Установлена корреляция между числом и размерами выступов и степенью дефектности кристаллов, независимо от способа вхождения примеси. Таким образом, данные АСМ дают косвенное представление о совершенстве кристаллической структуры на плоскости (010), который можно обобщить на весь объем.

Таблица 2. Характерные параметры нанорельефа (выступов на поверхности скола высотой $\sim 1/2b$) естественного скола исследуемых кристаллов

Параметр	TGS	DTGS	LADTGS+ADP	TGS : Cr(1)	TGS : Cr(2)
$D_{S_{max}}$, нм	450–500	1500	2500–3000	2000	3000
$D_{S_{mean}}$, нм	200	201; 1072	354; 653	109; 424; 1300	179; 374
$\Sigma S/S_{total}$, %	17	13	20	17,7	28

Заключение. Разработан способ оценки степени дефектности структуры кристаллов TGS, основанный на анализе метрических параметров $D_{S_{max}}$, $D_{S_{mean}}$ и S , двумерного нанорельефа поверхности естественного скола (010). По полученным данным можно судить об относительном количестве примеси, но не о способе ее вхождения в кристалл.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 08–02–00600.

Список использованных источников

1. Цедрик, М. С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата / М. С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 216 с.
2. Belugina, N. V. About the nature of two-dimensional formations at the polar surface of cleaved triglycine sulfate crystals / N. V. Belugina, A. L. Tolstikhina, R. V. Gainutdinov // *Ferroelectrics*. – 2001. – Vol. 249(3–4). – P. 237–255.
3. Толстихина, А. Л. Об использовании естественной поверхности скола кристаллов со спайностью для калибровки пьезосканера атомно-силового микроскопа / А. Л. Толстихина, Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2003. – № 3. – С. 51–56.

4. Белугина, Н. В. Атомно-силовая микроскопия поверхности зеркального скола дефектных кристаллов ТГС / Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина // *Поверхность*. – 2008. – № 9. – С. 9–13.
5. Hoshino, S. Crystal structure of the ferroelectric phase of (glycine) $3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ / S. Hoshino, Y. Okaya, R. Pepinsky // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 115. – P. 323–330.
6. Ivanov, N. R. Bias field configuration and twinning in large LADTGS crystals / N. R. Ivanov, V. V. Dolbinina, S. P. Chumakova // *Cryst. Rep.* – 2009. – Vol. 54, N 7. – P. 1249–1255.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Xe^+ НА ТОПОГРАФИЮ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

А. И. Туровец, С. М. Барайшук, И. С. Ташлыков

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

Введение. Графиты широко используются в черной и цветной металлургии, ядерной энергетике, авиационной и космической технике, электронике и химическом машиностроении. Анализ публикаций показывает, что актуальными являются исследования модифицирования свойств графита в результате воздействия на них потоков различных частиц, в частности изучаются: коэффициенты распыления графитов различных марок и зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов водорода, дейтерия, гелия, азота, аргона, а также влияние на распыление рельефа поверхности облучаемых графитов [1–4]; влияние бомбардировки ионами C^+ , Xe^+ на электронные, оптические свойства и наноструктуру алмазоподобных пленок углерода [5, 6]; механизмы и продукты эрозии при облучении графитов потоками водородной плазмы [7]; морфология, элементный состав и структура поверхностного слоя графитов при облучении осколками деления и ионами азота, висмута, криптона [8–12]. Вместе с тем недостаточно изученными остаются процессы влияния ионного облучения на перераспределение компонентов графита по глубине, на локализацию имплантированной примеси, эволюцию морфологии поверхности на нанометровом уровне под действием облучения.

В данной работе обсуждаются результаты исследования влияния облучения графита ионами Xe^+ на структуру, элементный состав, топографию поверхности образцов.

Материалы и методы исследования. Образцы для облучения были изготовлены из графита в виде прямоугольных параллелепипедов со сторонами $10\times 8\times 2$ мм³. Пластинки были облучены ионами Xe^+ с энергией $E_{\text{Xe}} = 20$ кэВ, плотностью тока $j_{\text{cp}} = 1,2$ мкА/см². Облучение прекращалось при достижении интегральных потоков ионов $1\cdot 10^{14}$, $3\cdot 10^{14}$, $1\cdot 10^{15}$, $3\cdot 10^{15}$ см⁻², т. е. спустя 13, 40, 133, 400 с соответственно. Вакуум в мишенной камере в области держателя

образцов составлял $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Кроме того, держатель с мишенью защищались охлаждаемым жидким азотом экраном, что позволяло избежать переосаждения элементов, распыляемых в результате облучения с поверхности образца.

Для элементного анализа поверхности образцов применялся метод Резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией $E_0 = 2$ МэВ и геометрией рассеяния: углы рассеяния, влета и вылета $\Theta = 168^\circ$, $\Theta_1 = 0^\circ$ и $\Theta_2 = 12^\circ$ соответственно. Энергетическое разрешение детектора было $\Delta E = 25$ кэВ, при этом разрешение по глубине в графите составляло 45 нм. Изучение послойной концентрации элементов проводилось при использовании компьютерного моделирования экспериментальных спектров РОР с применением программы RUMP [13].

Морфология поверхности графита, облученного ионами Xe^+ с различными интегральными потоками, изучалась при использовании атомно-силовой микроскопии в контактном режиме (атомно-силовой микроскоп NT-206, ОДО «Микротестмашины», с кремниевыми кантилеверами типа CSC21, «Micro-Mash») и программы Surface Explorer для получения двух- и трехмерных изображений поверхности, а также определения ее шероховатости.

Результаты и их обсуждение. Элементный состав графита. На рис. 1 приведены энергетические (экспериментальный и восстановленный) спектры РОР ионов He^+ от образца графита, облученного ионами Xe^+ . Как следует из спектров, в состав графита кроме углерода входят кислород, кремний, кальций и вольфрам. После облучения на спектре появляется сигнал от внедренного в графит ксенона.

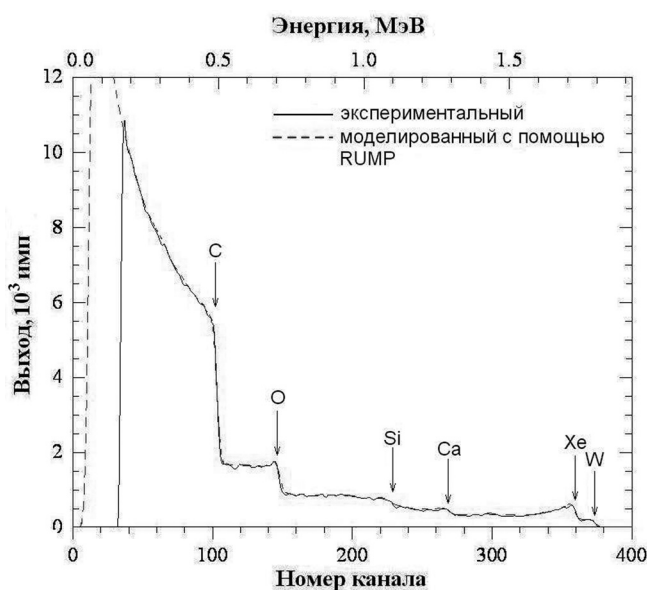


Рис. 1. Энергетические (экспериментальный и моделированный) спектры РОР ионов He^+ с $E_0 = 2$ МэВ от образца графита, облученного ионами Xe^+ с интегральным потоком $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Моделирование экспериментальных спектров РОР, полученных от исходных образцов, выявило наличие в составе графита кислорода с концентрацией ~5 ат.%, кремния ~1 ат.%, кальция ~0,1 ат.%, и вольфрама ~0,02 ат.%. Отметим также значительное содержание в нем водорода (20–25 ат.%). Наличие в графите W, Ca, Si, O, H, по-видимому, является следствием условий естественного формирования графита.

Концентрация кислорода и вольфрама по глубине в графите, облученном ионами Xe^+ , остается неизменной, а профили распределения кальция и кремния по глубине схожи, однако доля кремния в графите выше приблизительно в 3 раза (при любом интегральном потоке). Содержание водорода снижается от 20–30 ат.% в приповерхностном слое (толщиной 45 нм) до 5–9 ат.% в глубине графита. Распределение элементов по глубине в графите после облучения ионами Xe^+ качественно подобно при различных интегральных потоках.

С применением программы TRIM [14] рассчитан проективный пробег ионов Xe^+ в графите (R_p), который при энергии ионов 20 кэВ составляет 19,5 нм, а среднеквадратическое отклонение пробега ионов Xe^+ в продольном направлении (ΔR_p) – 3,6 нм. Согласно результатам послойного анализа, в слое толщиной 45 нм наблюдается максимальная концентрации Хе, что согласуется с теоретическими расчетами R_p и ΔR_p (рис. 2).

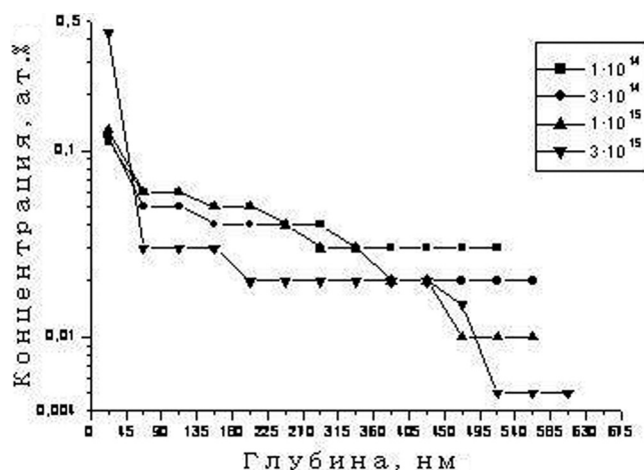


Рис. 2. Распределение ксенона по глубине в облученном графите

Увеличение интегрального потока Xe^+ с $1 \cdot 10^{14}$ до $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ сопровождается ростом концентрации Хе в области пика на 18% при наблюдаемом снижении его концентрации по всей толщине анализируемого слоя графита. Этот же эффект, только более ярко выраженный, имеет место, когда поток ионов Xe^+ возрастает до $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В приповерхностном слое концентрация Хе увеличивается в ~3,3 раза, достигая 0,43 ат.%, а в объеме графита на разных глубинах уменьшается в ~2–15 раз.

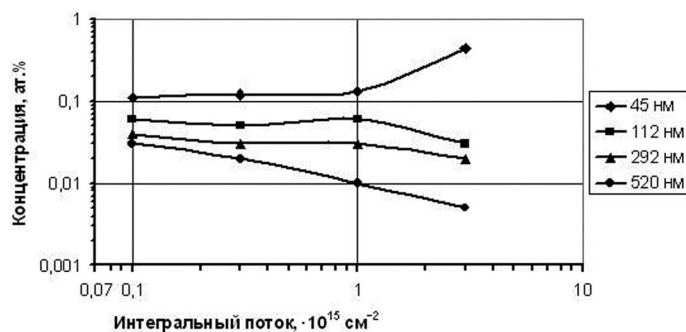


Рис. 3. Концентрация ксенона в слое толщиной 45 нм на поверхности и на разной глубине в образцах графита, облученных ионами Xe^+ с интегральными потоками $0,1\text{--}3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Рассчитав, как изменяется концентрация ксенона на разной глубине в облученном разными интегральными потоками ионов графите, мы получили зависимости, представленные на рис. 3, из которых следует, что при увеличении интегрального потока ионов Xe^+ его концентрация растет на поверхности и уменьшается в глубине образцов графита. Очевидно, ксенон накапливается на поверхности не только за счет роста дозы, но и за счет вытягивания атомов ксенона из глубины графита на поверхность.

В целом отметим, что, в отличие от кремния, в котором Xe не растворяется [15] и поэтому не диффундирует в него при ионном облучении, в облученном графите мы наблюдаем Xe на глубинах ~ 500 нм и более, что в десятки раз превышает значения $R_p + \Delta R_p$. Следовательно, при ионном облучении в графите протекает радиационно-стимулированная диффузия атомов ксенона вглубь.

Топография поверхности облученного графита. При изучении графита, облученного ионами Xe^+ , были получены данные о топографии и шероховатости поверхности.

Снимки топографии поверхности исходного графита и графита, имплантированного ионами Xe^+ с различными интегральными потоками, приведены на рис. 4.

Исходная поверхность графита является шероховатой за счет чешуек (крупных, порядка 15–20 мкм в поперечнике, и мелких, 1–2 мкм в поперечнике) и пор между ними (рис. 4, а). Во время облучения графита ионами Xe^+ с интегральным потоком $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, как видно на рис. 4, б, распыляются преимущественно мелкие неоднородности, а поры между чешуйками углубляются, в результате этого полная площадь поверхности графита уменьшается, ее средняя шероховатость увеличивается. Следовательно, поверхность графита в целом упрощается, и представляет собой совокупность крупных неоднородностей, разделенных глубокими порами.

При облучении графита ионами Xe^+ с интегральным потоком $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и более происходит почти равномерное распыление поверхности. В результате

облучения поры между неоднородностями расширяются, а чешуйки (крупные и мелкие) приобретают округлую форму. Это приводит к снижению полной площади и средней шероховатости поверхности графита (рис. 4, в). Характерной особенностью облучения графита ионами Xe^+ с интегральным потоком $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ является возникновение на его поверхности полусферических чешуек диаметром от 0,2 до 0,8 мкм (рис. 4, г). Их появление мы связываем с образованием в приповерхностной области графита кластеров ксенона.

Авторами [16] качественно установлено, что при облучении графита ионами He^+ , Ar^+ и Vt^+ с энергиями 20–30 кэВ при интегральных потоках 10^{14} – 10^{16} см^{-2} существует некоторое пороговое значение интегрального потока для каждого вида ионов, превышение которого ведет к снижению степени шероховатости поверхности или, как минимум, к ее постоянству. Наши опыты подтверждают существование порогового значения интегрального потока для ионов Xe^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), превышение которого ведет к снижению степени шероховатости поверхности. Средняя шероховатость (R_a) площадок исходного графита размером $401,2 \text{ мкм}^2$ составляет 226,2 нм. После имплантации графита ионами Xe^+

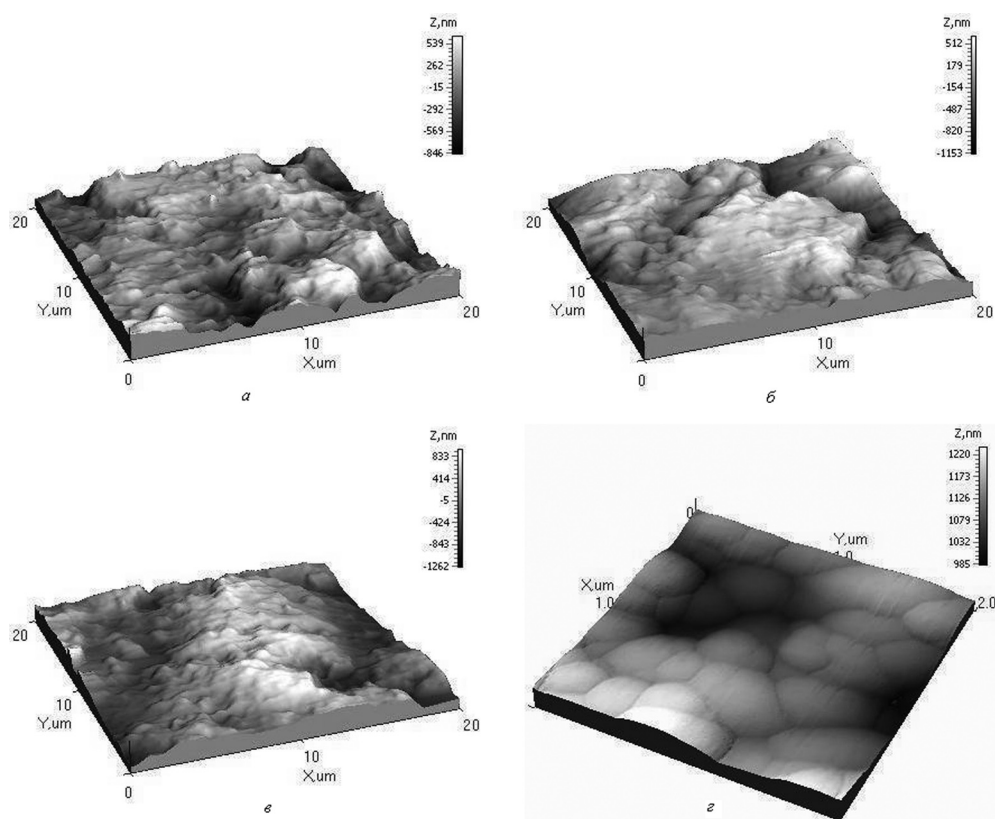


Рис. 4. Трехмерное изображение топографии поверхности исходного графита (а), графита, облученного ионами Xe^+ с интегральным потоком $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (б), $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (в), $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (г): а, б, в – поле сканирования $20 \times 20 \text{ мкм}^2$; г – поле сканирования $2 \times 2 \text{ мкм}^2$



Рис. 5. Зависимость средней шероховатости поверхности графита от интегрального потока ионов Хе⁺

шероховатость поверхности изменяется немонотонно. Ее увеличение максимально (на 37%) при интегральном потоке $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и при дальнейшем возрастании интегрального потока снижается (рис. 5). Таким образом, зависимость средней шероховатости поверхности графита от интегрального потока в изученной области значений имеет куполообразную форму с крутым подъемом и пологим спуском. Данные результаты свидетельствуют о возможности управления шероховатостью поверхности графита путем изменения интегрального потока при облучении.

Можно предположить несколько механизмов, которые в той или иной мере ответственны за формирование поверхности облученного графита – это образование аморфной фазы, накопление в приповерхностном слое облученного графита газообразного ксенона, а также распыление поверхности и переосаждение распыленного углерода [16].

Как мы предполагаем, наблюдаемое увеличение шероховатости поверхности (интегральный поток $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и снижение ее при увеличении интегрального потока связаны с первоначальным накоплением атомов Хе в приповерхностных слоях графита и разрывом связей между графитовыми плоскостями, о возможности чего сообщалось авторами [17], изучавшими поведение конструкционного графита при облучении ионами азота (30 кэВ, $1 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$). Переосаждение распыленного углерода в наших экспериментах не является основным механизмом формирования поверхности облученного графита благодаря отмеченным выше конструкционным особенностям экспериментальной установки.

Заключение. Методом POP в сочетании с моделированием экспериментальных спектров с использованием программы RUMP установлен элементный состав, послойное распределение элементов в графите, облученном ионами Хе⁺ с различными интегральными потоками в интервале $1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Выявлено наличие в составе графита кислорода, кремния, кальция, вольфрама и водорода, которые являются сопутствующими примесями, содержащимися в графите. Содержание элементов достаточно равномерно по глубине,

но их концентрация в приповерхностной области графита незначительно перераспределяется при облучении ионами Xe^+ : увеличивается содержание водорода и кислорода, но снижается концентрация углерода, кремния и кальция.

Содержание ксенона в пике при возрастании интегрального потока от $1 \cdot 10^{14}$ до $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ постепенно увеличивается примерно на 18%. Дальнейшее увеличение интегрального потока в 3 раза вызывает повышение содержания ксенона в 3,3 раза. Установлено, что глубина проникновения ионов Xe^+ с ростом интегрального потока увеличивается на 17%, достигая 650 нм при интегральном потоке $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что многократно превышает расчетные значения проективного пробега и страгглинга пробега ионов Xe^+ в графите и может быть объяснено протеканием процессов радиационно-стимулированной диффузии ксенона в графит. Вместе с тем содержание ксенона в глубине облученного графита уменьшается от 0,03 до 0,005 ат.% с ростом интегрального потока. Следовательно, накопление ксенона на поверхности обусловлено не только увеличением дозы ионов, но и перераспределением концентрации ксенона по глубине.

Изучено развитие топографии поверхности графита в зависимости от интегрального потока. Установлено значение порогового интегрального потока для ионов Xe^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), превышение которого ведет к снижению степени шероховатости поверхности графита. Зависимость средней шероховатости поверхности графита от интегрального потока в изученной области значений имеет куполообразную форму с крутым подъемом и пологим спуском. Характер этой зависимости, как мы предполагаем, связан с первоначальным накоплением атомов Хе в приповерхностных слоях графита и разрывом связей между графитовыми плоскостями, что облегчает распыление поверхности. На поверхности графита, облученного ионами Xe^+ с интегральным потоком $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, образуются полусферические чешуйки диаметром от 0,2 до 0,8 мкм. Их формирование мы связываем с образованием в приповерхностной области графита кластеров ксенона.

Список использованных источников

1. Распыление углеродных материалов ионами водорода, дейтерия и гелия в припороговой области энергий / А. Л. Суворов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2000. – № 4. – С. 6–9.
2. The influence of surface roughness on the angular dependence of the sputter yield / M. Kustner [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1998. – Vol. B145. – P. 320–331.
3. Экспериментальное и компьютерное изучение угловой зависимости коэффициента распыления графита / Е. С. Машкова [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – № 2. – С. 33–37.
4. Влияние ионно-индуцированного рельефа на высокодозное распыление графита / А. М. Борисов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2004. – № 2. – С. 65–72.

5. Влияние бомбардировки ионами углерода на наноструктуру алмазоподобных пленок / И. А. Файзрахманов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 5. – С. 612–618.
6. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона / И. А. Файзрахманов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 6. – С. 748–752.
7. Эрозия углеграфитовых материалов при облучении интенсивными потоками плазмы / Н. И. Архипов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2009. – № 4. – С. 3–13.
8. СТМ-анализы поверхностной структуры графита, подвергнутого импульсному облучению осколками деления / М. А. Козодаев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2000. – № 4. – С. 31–33.
9. Модификация поверхностного слоя графита при высокодозном распылении ионами азота энергии 15–30 кэВ / А. М. Борисов [и др.] // Вестн. Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Сер. Физика твердого тела. – 2001. – № 2. – С. 71–80.
10. Исследование воздействия ионов криптона с энергией 305 MeV на высокоориентированный пиролитический графит / А. Ю. Дидык [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2000. – № 17. – С. 1–6.
11. Исследование измененного поверхностного слоя высокоориентированного пирографита при высоких флюенсах ионного облучения / Н. Н. Андрианова [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2008. – № 4. – С. 37–48.
12. Распыление твердых тел под действием тяжелых ионов и температурные эффекты в электронной и решеточной подсистемах / И. В. Амирханов [и др.] // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2006. – № 6. – С. 1592–1644.
13. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. instr. meth. in phys. res, 1986. – В. 15. – P. 227–238.
14. Zigler, J. F. The stopping range of ions in solids / J. F. Zigler, J. P. Biersak, U. Littmark // Pergamon Press, Oxford, 1985. – Vol. 1. – P. 321.
15. Villars, P. Handbook of ternary alloy phase diagrams / P. Villars, A. Prince, H. Okamoto. – Oh.: ASN International, 1996. – 13 808 p.
16. Исследование поверхностных и объемных дефектов в углероде и кремнии методами автоионной и сканирующей туннельной микроскопии / А. Л. Суворов [и др.] // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, вып. 3. – С. 56–61.
17. Влияние облучения ионами азота на свойства пиролитического графита / Е. А. Лигачева [и др.] // Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 2. – С. 42–46.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИФФУЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ СПЛАВОВ

С. А. Ковалева¹, Т. Ф. Григорьева², П. А. Витязь¹

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

В работе представлены результаты исследований топографии поверхности при химическом взаимодействии соединений на основе меди и расплава галлия, а также морфологии образующихся кристаллов интерметаллида CuGa_2 в системах Cu-Ga и Cu-Ga-Vi , полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Введение. Диффузионно-твердеющие сплавы – это сплавы, которые затвердевают в результате протекания диффузионных процессов с образованием химического соединения в реакциях взаимодействия металлического расплава (например, галлия или галлиевых эвтектик) с дисперсной твердой фазой тугоплавкого металла (например, меди, никеля). Диффузионно-твердеющие сплавы обладают высокой адгезией к материалам различных типов и имеют металлический характер тепло- и электропроводности, что позволяет применять их для соединения разнородных материалов типа металл-стекло, стекло-керамика в электронной промышленности, приборостроении. Галлиевые композиции имеют температуру приготовления в диапазоне 15–40 °С, а образуют интерметаллические соединения с температурой распая до 400 °С. Диффузионно-твердеющие сплавы отличаются длительностью протекания диффузионных процессов. Время, за которое происходит отверждение сплавов при комнатной температуре, может составлять более 2 суток [1]. Взаимодействие соединений на основе меди с расплавом галлия идет с образованием интерметаллида CuGa_2 .

В настоящее время АСМ рассматривается как перспективный инструмент прямого изучения различных процессов, связанных с изменением топографии поверхности, морфологии кристаллов и их дефектов, формирования центров роста и взаимодействия ступеней роста и т. д.

При исследовании диффузионно-твердеющих сплавов, у которых процесс структурообразования имеет длительный характер, применение АСМ позволяет исследовать промежуточные состояния поверхности.

Цель работы – изучить морфологию кристаллов интерметаллида CuGa_2 , особенностей его роста на границе раздела твердой и жидкой фаз при химическом взаимодействии меди и ее сплавов с жидким галлием.

Материалы и методы исследования. В работе использовались образцы меди, полученные в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО–2, механокомпозиты Cu/Vi с весовым содержанием Vi 10%. Время акти-

вации – 15 мин с водяным охлаждением в атмосфере аргона (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин). Полученные порошки смешивали с расплавом галлия при температуре 40 °С и проводили твердение при 20 °С.

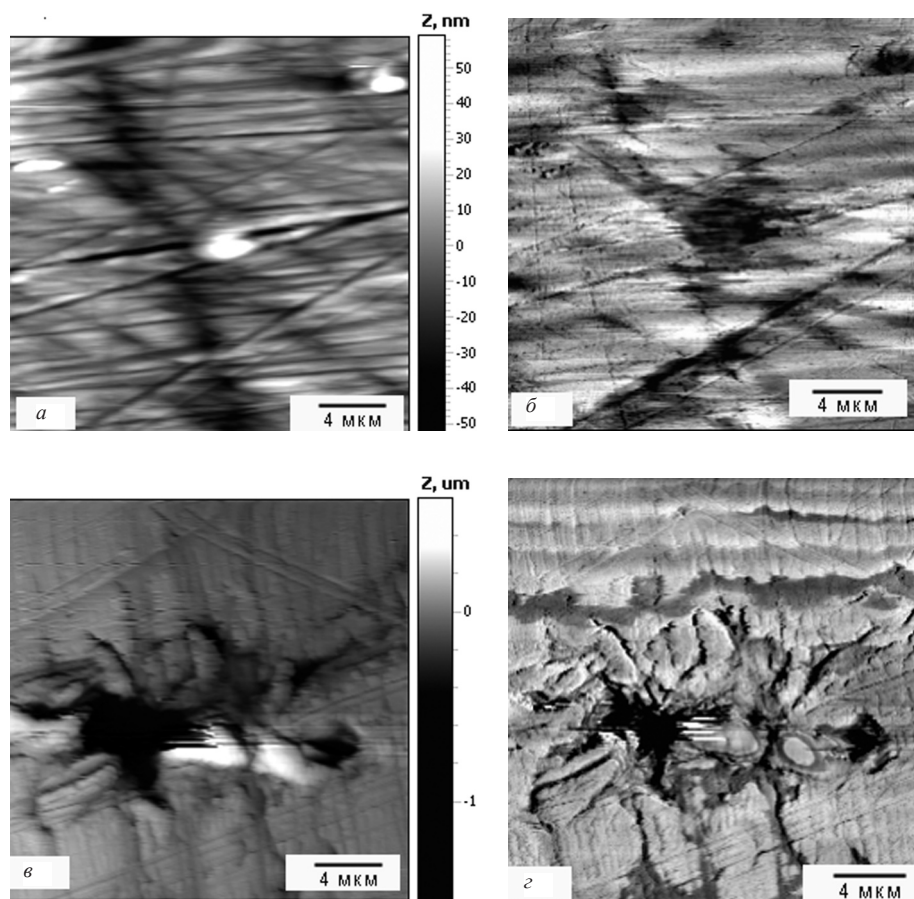
Исследования поверхности сплавов проведены на АСМ NT-206 (ОДО «Микротестмашины», г. Гомель, Беларусь) стандартными коммерческими V-образными зондами NSC11 («MikroMasch») в контактном режиме.

Для изучения динамики изменений контактной поверхности медь/галлий на полированную и очищенную поверхность литой меди капли расплава галлия выдерживались со временем взаимодействия 1, 6, 24 и 48 ч, после чего не прореагировавший расплав галлия убирали и изучали контактную поверхность меди.

Результаты и их обсуждение. В настоящее время нет единой теории взаимодействия твердых металлов с металлическими расплавами. Принята модель, в которой твердый металл растворяется в жидком путем перехода атомов с поверхности твердой фазы и диффузионного отвода их в расплав от межфазной границы. В связи с этим полагают, что при взаимодействии твердого металла с жидким интерметаллиды могут образовываться при химической реакции в жидкой фазе с последующей кристаллизацией, либо в результате химической реакции компонентов на межфазной границе с последующим ростом интерметаллидного слоя, причем процесс реакции не связан непосредственно с растворением. Альтернативным является предположение, что растворение твердого металла в жидком осуществляется путем диффузии атомов из жидкой фазы в твердую до образования в приграничном слое твердых растворов (либо интерметаллидов), концентрация которых позволяет им переходить в жидкость путем плавления [2].

АСМ-исследования контактной поверхности меди после взаимодействия с галлием с течением времени приведены на рис. 1. При взаимодействии Cu и Ga в течение 1 ч существенных изменений на топографии поверхности не происходит. Однако на изображении латерального контраста в месте контакта галлия и меди наблюдается локальное изменение механических свойств. В литературе отмечается явление изменения механических свойств металлов и сплавов, растягиваемых в присутствии на их поверхности расплавов (эффект Ребиндера) [3].

Через 6 ч реакции происходит растворение меди по структурным дефектам и образование больших пор до 6 мкм. Так же присутствуют капли галлия, которые прочно сцеплены с подложкой меди. Через 24 ч наблюдаются отдельные островки интерметаллида. На рис. 1, д изображена поверхность меди, часть которой находилась в контакте с галлием, а другая нет. Со временем количество островков возрастает. Увеличивается дефектность контактной поверхности меди после расплава галлия. Через 48 ч на поверхности наблюдаются ограниченные кристаллы интерметаллида, размер каждого из которых составляет около 4 мкм.



Применение в качестве твердофазного реагента порошковых наноструктурированных механокомпозитов Cu/Bi увеличивает контактную поверхность каждого из участвующих компонентов, что ускоряет протекание диффузионных процессов. Механокомпозиты Cu/Bi получены в термодинамически несмешиваемой системе Cu–Bi, при этом Bi также не имеет растворимости и в галлии. В реакциях с расплавом галлия формируется сплав состава $\text{CuGa}_2\text{+Bi}$.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения топографии поверхности сплава Cu/Bi+Ga через 30 мин после смешивания и через 2 ч. Отмечается увеличение количества интерметаллического соединения CuGa_2 и развитие топографии поверхности. После 2 ч топография поверхности и морфология полученных кристаллов не изменялись. Можно предположить, что более длительные кристаллизационные процессы происходят в объеме сплава, поэтому морфология кристаллов на поверхности остается прежней, а меняется только высота рельефа, что связано с увеличением объема интерметаллического соединения CuGa_2 при кристаллизации.

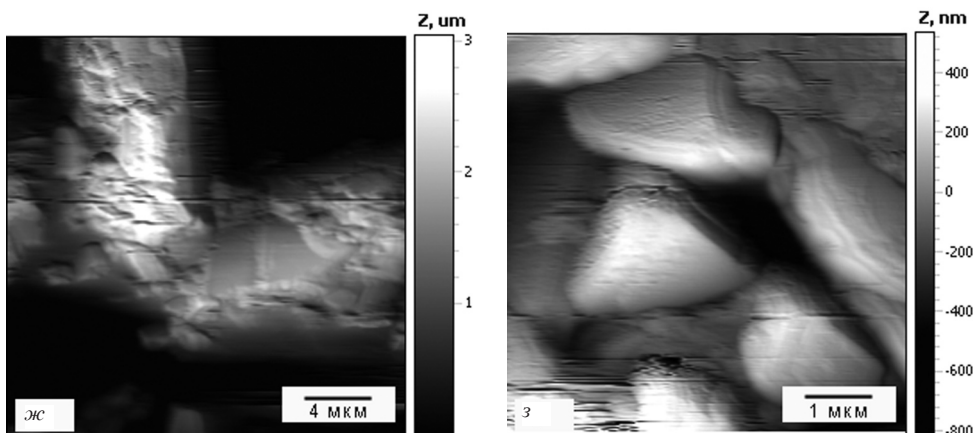
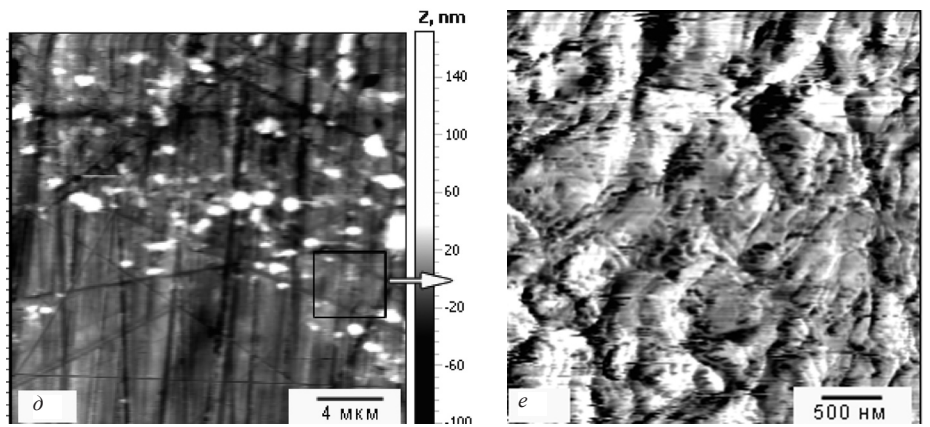


Рис. 1. АСМ-топография контактной поверхности меди после взаимодействия с галлием: *a, б* – 1 ч; *в, г* – 6; *д, е* – 24; *ж, з* – 48 ч

На полученных АСМ-изображениях поверхности CuGa_2 можно отметить микроструктуру граней кристаллов, их геометрические параметры и дефекты. Видно, что рост кристаллографических граней идет послойно, края незавершенных слоев движутся при росте вдоль грани. Высота ступени колеблется до 200 нм. Появление высоких ступеней может приводить к захвату капелек маточного раствора и оседанию нерастворимых примесей на поверхности ступеней растущих кристаллов. Висмут адсорбируется на гранях, ступенях роста и по границам зерен в виде дисперсных образований величиной до 250 нм (рис. 3, *a*). Применение метода АСМ позволило установить наличие винтовых дислокаций (рис. 3, *б*). Как известно, наличие последних обеспечивает квадратичную зависимость скорости роста грани от пересыщения, т. е. заметную скорость роста уже при малых отклонениях от равновесия [4]. Таким образом, можно отметить слоисто-спиральный механизм роста этих кристаллов.

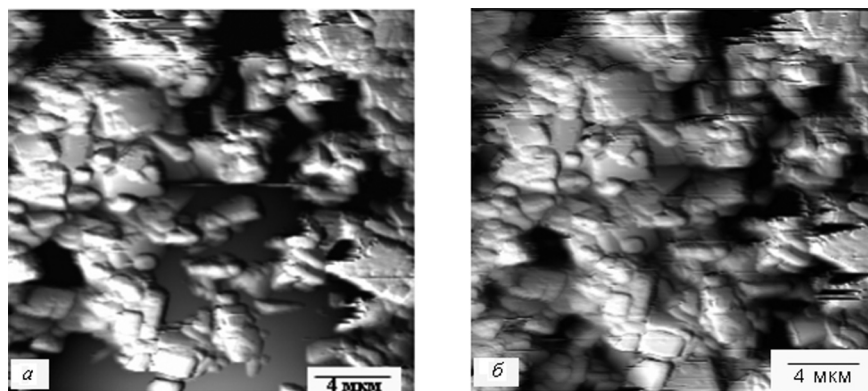


Рис. 2. АСМ-топография поверхности сплава, получаемого при взаимодействии Cu/Bi с расплавом галлия: *а* – 0,5 ч; *б* – 2 ч

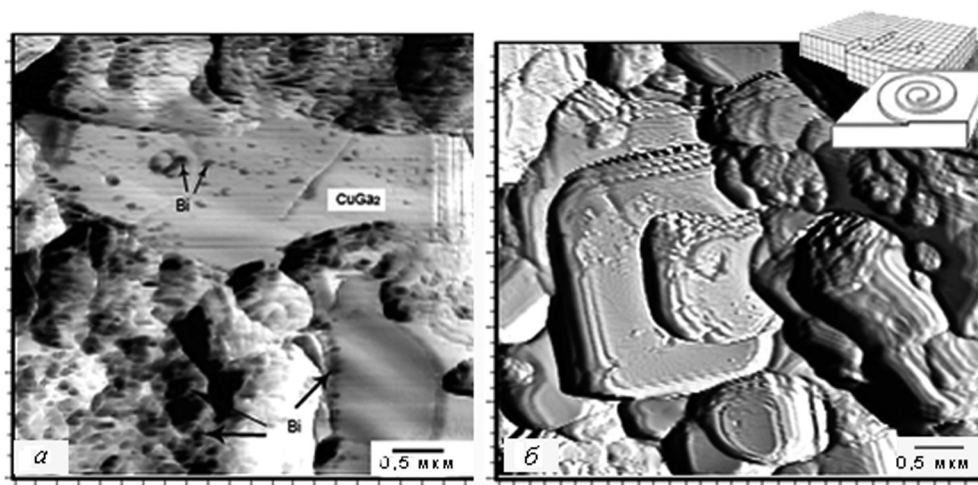


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности полученного сплава $\text{Cu/Bi}+2\text{Ga} \rightarrow \text{CuGa}_2+\text{Bi}$: *а* – Torsion-изображение висмута на гранях и ступенях роста CuGa_2 (контраст формируется вследствие различия трибологических свойств фаз интерметаллида и висмута); *б* – слоисто-спиральный рост кристаллов CuGa_2 вдоль винтовой дислокации (отмечено стрелками), схема роста кристалла по винтовой дислокации и форма ступени при спиральном росте (верхний правый угол) [4]

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований изменений контактной поверхности меди при взаимодействии с расплавом галлия, а также изучения морфологии кристаллов формируемого интерметаллида CuGa_2 в системах Cu–Ga и Cu–Ga–Bi, показано, что при взаимодействии меди с жидким галлием происходит локальное растворение меди с последующим формированием отдельных островков интерметаллида CuGa_2 . Интерметаллид CuGa_2 имеет крупные размеры и на свободной поверхности кристаллизуется в хорошо ограниченные тетрагональные кристаллы. В системе

Cu–Ga–Bi, в которой Bi не взаимодействует ни с одним из компонентов, рост происходит по слоисто-спиральному механизму.

На основании полученных данных предполагается модель химического взаимодействия растворенных компонентов меди с жидким галлием с последующей кристаллизацией из расплава.

Работа выполняется в рамках интеграционного проекта СО РАН № 138 и БРФФИ № T09CO-014 «Создание фундаментальных основ воздействия активации на регулирование процессов взаимодействия твердых металлов и их соединений с металлическими расплавами с целью создания функциональных материалов с заданной структурой и свойствами».

Список использованных источников

1. Исследование структурных превращений при затвердевании медно-галлиевых сплавов / О. И. Тихомирова [и др.] // Физико-химическая механика материалов. – 1969. – Т. 5, № 4. – С. 455–458.
2. Савицкий, А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / А. П. Савицкий. – Новосибирск, 1991. – 184 с.
3. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / А. П. Ребиндер, Е. Д. Шукин // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108, вып. 1. – С. 1–42.
4. Чернов, А. А. Современная кристаллография / А. А. Чернов. – М., 1980. – Т. 3. – 232 с.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ И ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. В. Гольцев¹, Л. В. Кухаренко¹, В. П. Гольцев², Л. В. Баран²

¹Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Приведены примеры комплексного изучения микро- и нанотвердотельных структур с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгеноструктурного анализа (РСА), а также тестов на микротвердость и износостойкость.

Введение. Состояние поверхности во многом определяется протеканием в ней ряда физико-химических явлений, приводящих к изменению химического состава, структуры и фазового состояния, что определяет физико-механические и эксплуатационные характеристики современных прогрессивных материалов и инструментов. Формирование износостойких композиционных

покрытий сложного состава на основе нитридов Ti, Zr и Mo методом совмещения плазменных пучков дало возможность регулировать их состав и физико-механические свойства [1]. Структура и морфология поверхностных слоев металлов и сталей при имплантации тяжелых ионов во многом определяет их физико-механические свойства, что позволяет при установлении особенностей радиационного повреждения разработать методы их направленного изменения. Для исследования применяли широко используемый в практике алюминий, который обладает высокой пластичностью и вязкостью, но низкой твердостью и износостойкостью [2].

Результаты и их обсуждение. Объектом исследования были выбраны композиционные покрытия на основе тройных систем Ti–Zr–N, Ti–Mo–N и Zr–Mo–N толщиной 4–10 мм, алюминий (99,98 вес.%), подвергнутый отжигу при температуре 575 К и имплантации ионов ксенона Xe^+ с энергией 124 МэВ флюенсом $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{15}$ ион/см².

Формирование композиционных покрытий проводили на установке ВУ–2МБС с использованием катодов Ti–Zr, Ti–Mo и Zr–Mo с осаждением на подложку Ст45. Токи электродугового разряда катодов составляли от 80 до 210 А, ускоряющее напряжение – от 50 до 150 В, давление азота в камере – от $7 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} мм рт. ст.

Имплантация в Al ионов ксенона Xe^+ с энергией 124 МэВ флюенсом $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² при температуре ~300 К проводилась на ускорительном комплексе тяжелых ионов лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ (г. Дубна).

Морфологию и микрорельеф поверхности изучали на атомно-силовом микроскопе марки NT-206 с возможностью трехмерного изображения, анализом профилей сечения поверхности и гистограммами элементов рельефа контактным методом зондом серии CSG-100. Изучение топографии поверхности и элементного состава осуществляли на растровом электронном микроскопе «LEO 1455 VP» с рентгеноспектральным микроанализатором «Röntec».

Упрочнение покрытий Ti–Zr–N, Zr–Mo–N, Ti–Mo–N оценивали по изменению микротвердости на микротвердомере «Micromet» с индентером Кнуппа, а имплантированных алюминия – на микротвердомере ПМТ-3 с индентером Виккерса.

Анализ дифрактограмм РСА и расчет параметра решетки покрытий подтвердили формирование исследуемых композитов в виде твердых растворов типа $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ti}_x\text{Mo}_{2(1-x)}\text{N}$ и $\text{Zr}_x\text{Mo}_{2(1-x)}\text{N}$, где $0 < x < 1$, в широком диапазоне составов, что объясняется изоморфностью двойных нитридов и соответствием параметров решетки правилу Юм–Розери. Результаты исследования упрочнения композиционных покрытий Ti–Zr–N, Zr–Mo–N и Ti–Mo–N [3] показывают экстремальную зависимость более высокой, чем у двойных нитридов, микротвердости от структурно-фазового состава покрытий. С образованием структур твердых растворов и стехиометрическим составом нитридов связывается и механизм упрочнения [3].

Результаты АСМ-изучения микрорельефа поверхности покрытия Ti–Zr–N после трибологических испытаний представлены на рис. 1 и подтверждают механизм абразивно-адгезионного повреждения поверхности. На ранних стадиях

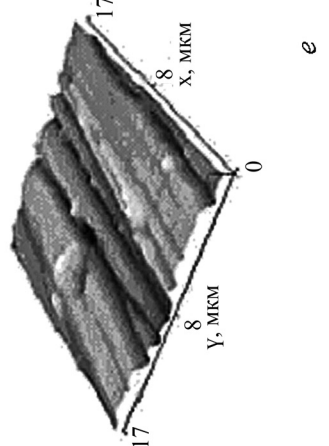
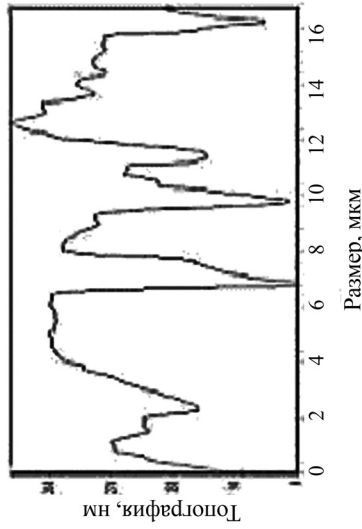
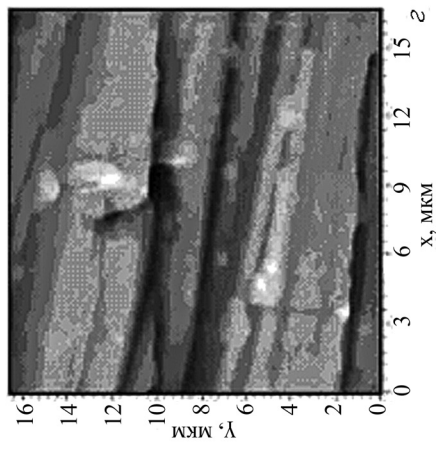
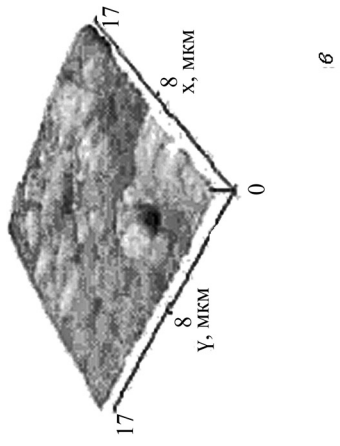
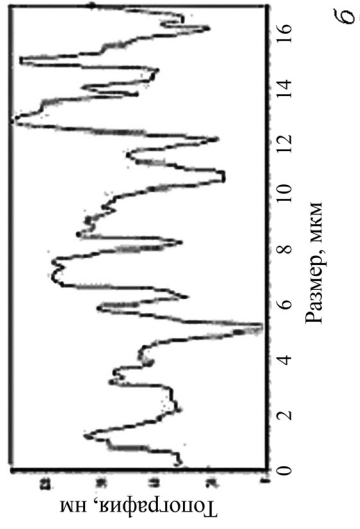
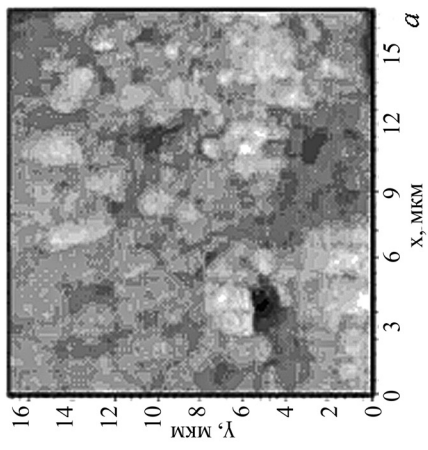


Рис. 1. Рельеф поверхности покрытия тройной системы Ti-Zr-N и картина его абразивно-адгезионного износа: *a* – рельеф поверхности; *б* – профиль сечения вдоль оси X; *в* – трехмерное изображение рельефа поверхности исходного образца; *г* – рельеф поверхности; *д* – профиль сечения вдоль оси X; *е* – трехмерное изображение рельефа поверхности образца после испытания на износ

и при малых нагрузках обнаружено адгезионное изнашивание. На поздних стадиях и при нагрузках выше предела упругости происходил абразивный износ покрытия.

Возможности АСМ позволяют всесторонне изучить рельеф дефектов поверхности ионно-плазменных покрытий – пористости и капельной фазы. В покрытиях Ti–Mo–N имеется как невысокое содержание и мелкозернистая капельная фаза (рис. 2, см. цв. вклейку), так и ее значительное количество, состоящей в основном из металлического молибдена (рис. 3, см. цв. вклейку), что определяется соотношениями токов электродуговых разрядов. Изучение на АСМ поверхности покрытия Ti–Zr–N включало общий вид поверхности, профиль сечения вдоль оси X (рис. 4, см. цв. вклейку), а также трехмерное изображение рельефа поверхности и гистограмму элементов рельефа (рис. 5).

Из рис. 4 видно, что поверхность характеризуется микрорельефом с содержанием ограниченного количества капельной фазы (пик размером ~250 нм) и мелкозернистой структурой с размером зерен 2–4 мкм, относящейся к типу ячеистых структур, что наглядно представлено на трехмерном изображении поверхности (рис. 5, а).

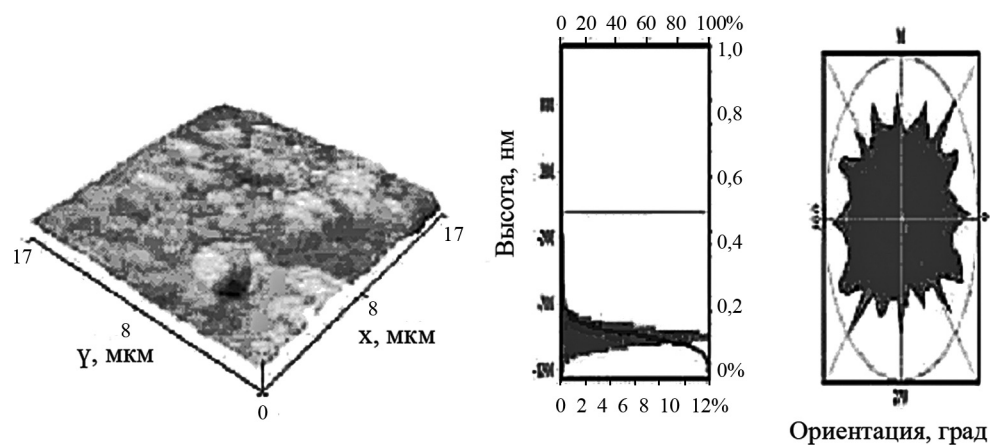


Рис. 5. Трехмерный рельеф поверхности нитрида Ti–Zr–N (C Ti/CZr = 50/50 ат.%) и его характеристики

Изучение на АСМ поверхности покрытия тройной системы Zr–Mo–N (рис. 6, см. цв. вклейку) позволило отнести тип поверхности также к ячеистой структуре глубиной 40–100 нм.

Механизм образования обнаруженных ячеистых структур, связан с образованием в непосредственной близости от поверхности раздела расплав – твердая фаза зоны концентрационного переохлаждения расплава [3].

С использованием метода РЭМ–РСМА в работе [3] были получены картины топографии поверхности и профили распределения компонентов Ti, Mo, N и Zr, Mo, N в соответствующих нитридных системах, что позволило создать комплексную картину полученных композиционных структур.

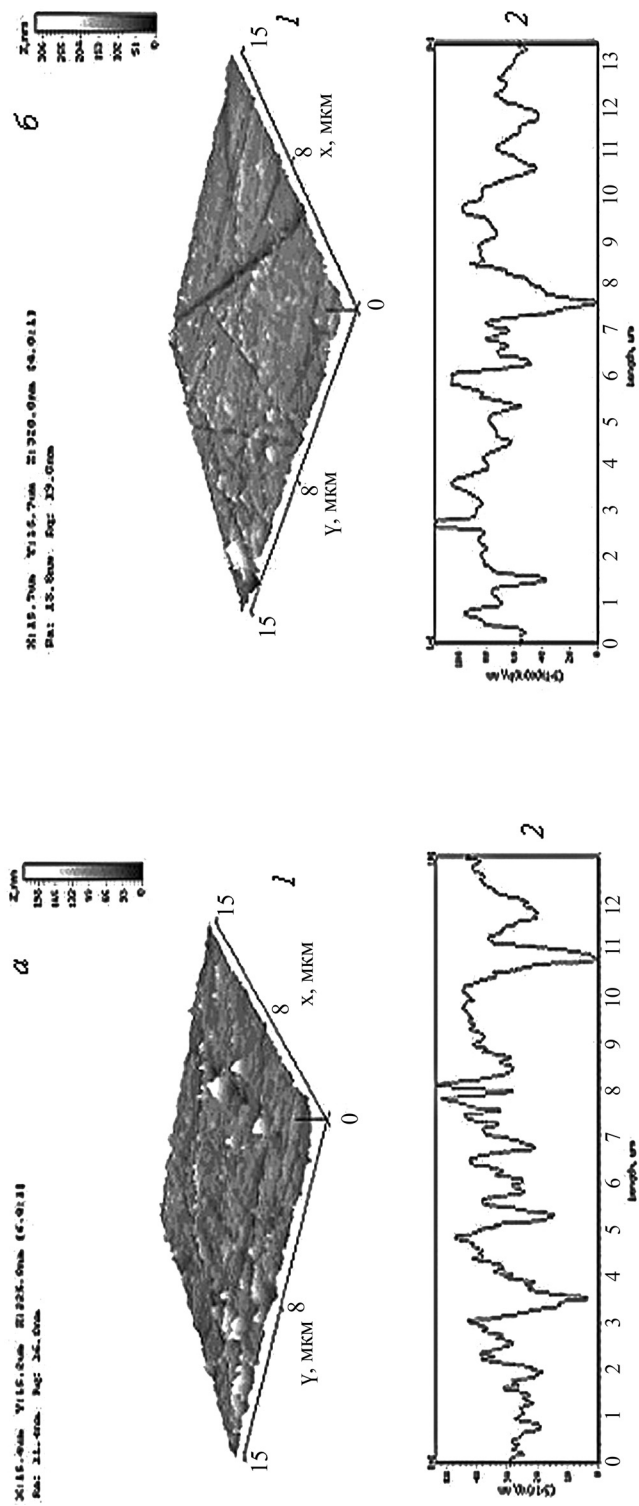


Рис. 7. Рельеф (1) и профиль распределения элементов рельефа (2) образца Al до (а) и после (б) облучения ионами ^{129}Xe

При облучении металлов ионами высоких энергий происходит микроискажение кристаллической решетки и размера областей когерентного рассеяния. Для исследования этих эффектов целесообразно использовать РСА с оценкой физического уширения дифракционных линий методом аппроксимации [4]. Кривые изменения физического уширения основных дифракционных линий облученного алюминия адекватны кривым изменения параметра решетки и микротвердости от дозы облучения.

Представляло интерес изучить методом АСМ рельеф поверхности алюминия, облученного тяжелыми ионами ксенона, применительно к условиям технологической обработки. Ранее показано, что повышения твердости и износостойкости поверхности алюминия дала обработка ее ионами ^{40}Ar [2]. Имплантация ионов ^{129}Xe с энергией 124 МэВ может далее расширить спектр новых физико-механических свойств алюминия [5].

Исследованные образцы Al в исходном состоянии имеют следы механической обработки – многочисленные царапины глубиной до 800 нм. При облучении Al образцов ионами ^{129}Xe наблюдается эффект сглаживания поверхности: уменьшается глубина дефектов и их относительное количество (рис. 7). Упрочнение Al при имплантации инертных газов связывается с накоплением радиационных дефектов типа кластеров и взаимодействием подвижных дислокаций с препятствиями и небольшим твердорастворным упрочнением [5].

Заключение. При исследовании методом АСМ морфологии композиционных нитридных покрытий Ti–Zr–N, Zr–Mo–N, Ti–Mo–N обнаружены ячеистые структуры. Результаты АСМ подтверждают механизм абразивно-адгезионного повреждения поверхности покрытий. Тесты на микротвердость показали экстремальную зависимость микротвердости от структурно-фазового состава. Совокупность АСМ, РСА и прочностных тестов исследования влияния облучения ионами ксенона энергии 124 МэВ на морфологию и упрочнение алюминия показала рост параметра элементарной ячейки, появление напряжений II рода, измельчение блочной структуры и упрочнение металла с увеличением дозы облучения. Исследования методом РЭМ–РСМА в совокупности с вышеуказанными методами изучения поверхностных слоев также показали образование специфических видов топографии поверхности и профили распределения компонентов в изучаемых структурах. Таким образом, применение АСМ в совокупности с РЭМ–РСМА, РСА и тестами на микротвердость и износостойкость позволяет проводить комплексные исследования микро- и нанотвердотельных структур.

Список использованных источников

1. Структура и свойства защитных покрытий, полученных вакуумно-плазменным осаждением / М. В. Гольцев // Сварка и родственные технологии. – 2006. – Вып. 8. – С. 78–80.
2. Гольцев, М. В. Модификация структуры и механических свойств Al, Ni, Cu при облучении ионами аргона высокой энергии / М. В. Гольцев, А. Хофман // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы IV Междунар. науч. конф., Минск, 3–5 окт. 2001 г. / редкол.: В. М. Анищик [и др.]. – Минск, 2001. – С. 251–252.

3. Гольцев, М. В. Структура и свойства покрытий на основе тройных нитридов Ti, Zr, Mo и Sr, полученных при ионно-плазменном совмещении ионных пучков / М. В. Гольцев, С. В. Гусакова // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2007. – Т. 12, № 2. – С. 36–40.

4. Физические методы исследования металлов / А. Т. Туманов [и др.]; под ред. А. Т. Туманова. – М.: Машиностроение, 1971. – 554 с.

5. Морфология и упрочнение поверхностных слоев Al при воздействии ионов ксенона высокой энергии / М. В. Гольцев [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы VIII Междунар. науч. конф.*, Минск, 23–25 сентября 2009 г. / редкол.: В. М. Анищик [и др.]. – Минск, 2009. – С. 168–170.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОИМИДА И ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Г. Н. Губанова¹, М. Э. Вылегжанина¹, Т. Е. Суханова¹,
С. В. Кононова¹, Э. Н. Корыткова²

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт химии силикатов РАН им. И. В. Гребенищикова,
Санкт-Петербург, Россия*

Разработаны полимерные нанокomпозиты на основе термостойкого полиамидоимида и гидросиликатных нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена морфология поверхности пленочных нанокomпозитов в зависимости от степени наполнения наночастицами и способов формования пленок.

Введение. Органо-неорганические нанокomпозиты на основе полимерной матрицы и неорганических наночастиц представляют собой новый класс материалов, перспективных во многих областях техники, в том числе для мембранных технологий.

Условия получения нанокomпозитов, в частности способы введения наночастиц в матрицу, оказывают определяющее влияние на итоговые свойства разрабатываемых материалов. Так, для равномерной диспергации наночастиц в полимерной матрице используют ультразвуковое воздействие, которое в ряде случаев может привести к изменению молекулярной массы полимера и осевого соотношения наночастиц тубулярного строения [1].

В Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург) впервые были получены нанокomпозиты на основе поли(дифенилоксид-амидо-N-фенил-фталъимида) (ПАИ) с нанотрубками гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (НТ), изучены их механические и транспортные свойства, показана перспективность их использования в качестве первопарационных мембран.

Результаты и их обсуждение. В данной работе методами АСМ и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучена морфология и теплофизические свойства ПАИ пленок, полученных при воздействии или отсутствии ультразвуковой обработки и наполненных гидросиликатными нанотрубками $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ хризотилового типа.

Полиамидоимид на основе ПАИ был синтезирован методом низкотемпературной поликонденсации по методике, подробно описанной в [2]. НТ были получены в гидротермальных условиях по методике [2] и характеризовались средней длиной 200–500 нм, внешним и внутренним диаметром 20–25 и 4 нм соответственно (рис. 1). Композиции ПАИ–НТ, содержащие различные концентрации НТ, получали путем добавления суспензии НТ в *N*-метилпирролидоне в раствор ПАИ с предварительной обработкой ультразвуком (40 кГц) в течение 10 или 20 ч для равномерной диспергации нанонаполнителя в полимерной матрице.

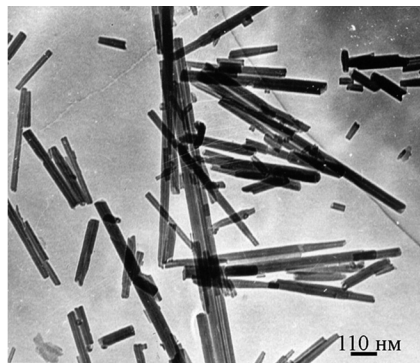


Рис. 1. Электронная микрофотография нанотрубок

По данным АСМ, поверхность пленки ПАИ, полученной из раствора полимера, не подвергнутого воздействию ультразвука, имеет доменную морфологию с нано- и мезопорами размерами от 15 до 150 нм (рис. 2). Глубина пор по оценкам АСМ достигает 20 нм, что не исключает наличие более глубоких и сквозных пор.

В результате ультразвукового воздействия ($\nu = 40$ кГц) формируется неоднородная структура: на АСМ-изображениях видны более крупные и жесткие включения на фоне окружающей матрицы, при этом поры не обнаружены.

Методом ДСК показано наличие дополнительного низкотемпературного релаксационного перехода (помимо стеклования) в ПАИ, подвергнутом воздействию ультразвука.

Для выяснения характера распределения НТ в полимерной матрице необходимо привлечения комплекса методов, в числе которых наиболее перспективным является метод АСМ.

На рис. 3 представлены АСМ-изображения поверхности образцов ПАИ и пленочной композиции ПАИ с 2 мас.% НТ после отжига вблизи температуры стеклования 250 °С. Обращает на себя внимание существенное отличие поверхностей пленок матричного полимера (рис. 3, *а*) и композита (рис. 3, *б*). У композиционной пленки наблюдается гладкая поверхность с относительно равномерно распределенными ассоциатами нанотрубок с поперечным размером 150–300 нм, выход которых на поверхность образца стал возможным вследствие усадки пленки при длительном температурном воздействии. Поверхность матричного ПАИ имеет зернистую структуру, образовавшуюся, вероятно,

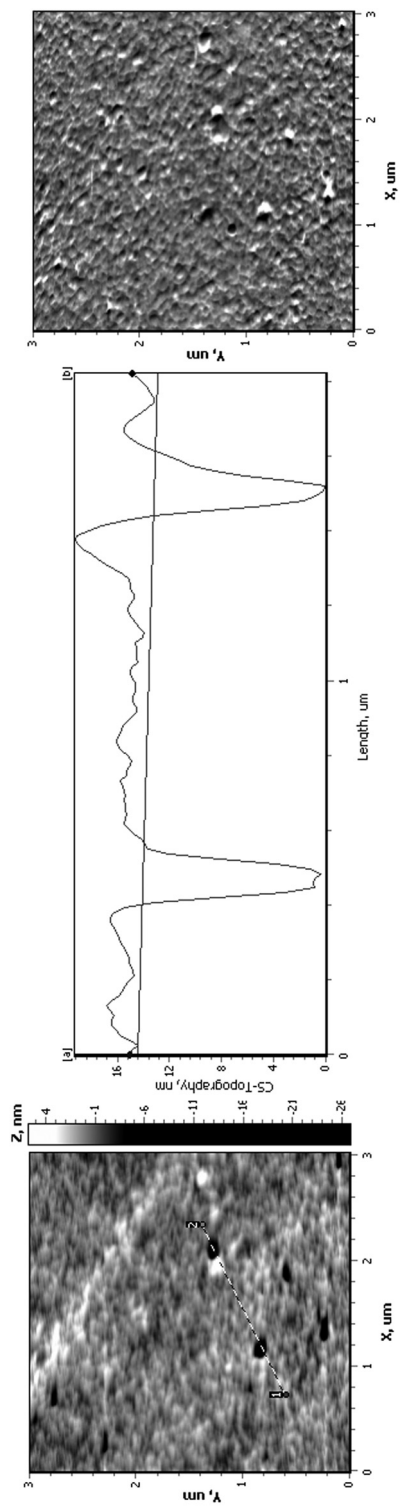


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности, профиля и контраста латеральных сил пленки ПАИ

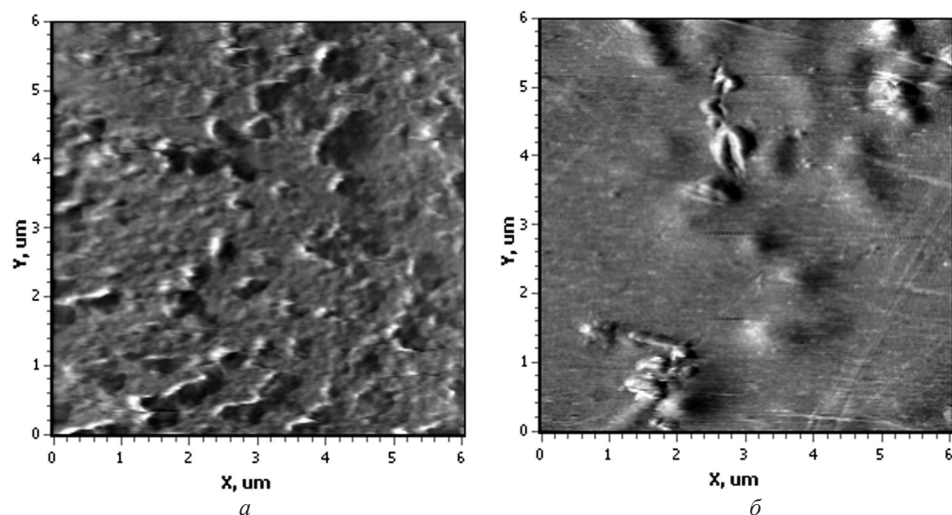


Рис. 3. АСМ-изображение контраста латеральных сил поверхности отожженных при 250 °С пленок матричного ПАИ (а) и композиции ПАИ-НТ (б) с 2 мас.% НТ

вследствие кристаллизации полимера в процессе отжига. Среднее число НТ в ассоциатах соответствует 10 частицам в ассоциате, что совпадает с данными, полученными на композитных пленках с 10 мас.% содержанием НТ.

Наличие ассоциатов, а не равномерно распределенных в полимерной матрице нанотрубок гидросиликата магния, позволяет сделать заключение, что исследуемые в данной работе пленки ПАИ–НТ представляют собой микрокомпозит, чем, в свою очередь, можно объяснить аномальное поведение их транспортных свойств, подробно рассмотренных в работе [4].

Заключение. Путем введения гидросиликатных нанотрубок в полимерную матрицу химически стойкого ПАИ получен микрокомпозит, представляющий собой равномерно распределенные агломераты нанотрубок в полимерной матрице. Поперечный размер агломератов коррелирует с десятью внешними диаметрами нанотрубок.

Методом АСМ показано, что воздействие ультразвука на полимерную матрицу приводит к существенному изменению характера поверхности композиционных пленок ПАИ–НТ.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 10–03–01075 и 10–08–01128.

Список использованных источников

1. New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties / V. E. Yudin [et al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – P. 1306–1321.
2. Полиамидоимиды на основе симметричных и несимметричных имидодихлорангидридов / В. А. Гусинская [и др.] // Высокомолек. соед. – 1976. – Т. 18А, № 12. – С. 2681–2686.

3. Образование нанотрубок силикатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышенных температурах и давлении / Э. Н. Корыткова [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 849–855.

4. Новые термостойкие нанокompозиты на основе поли-(дифенилоксидимидо-N-фенилфтальимид)а с гидросиликатными наночастицами различной морфологии / С. И. Кононова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 12. – Р. 2142–2148.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРЕССОВАННОГО ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Т. Н. Сусякова, А. Л. Зайцев, Л. Ю. Бильдюкевич

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

Введение. Химическая стойкость является одной из важных характеристик пластмасс, поскольку от нее во многом зависит выбор основных областей применения. Растворимость полимеров, как и химическая стойкость, зависит от особенностей строения, наличия разветвлений, поперечных сшивок, длины макромолекулы и других фактов. Фенолформальдегидный олигомер (ФФО) широко используется во многих отраслях народного хозяйства, поэтому интерес к его структуре и физико-химическим свойствам сохраняется до сих пор [1, с. 450–466; 2], несмотря на то, что он является одним из старейших представителей частосетчатых полимеров. Известно, что свойства отвержденного ФФО в значительной степени определяются регулярностью полимерной сетки, природой и частотой расположения химических и физических узлов в ней [3; 4, с. 152–169; 5].

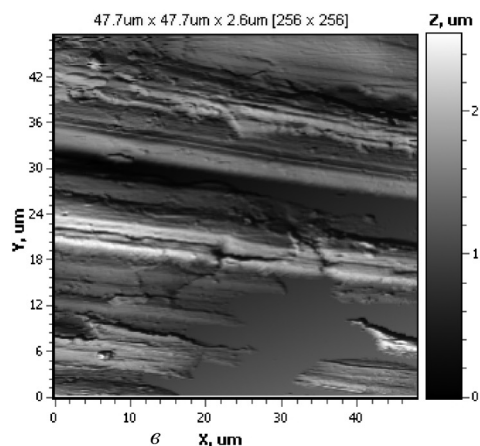
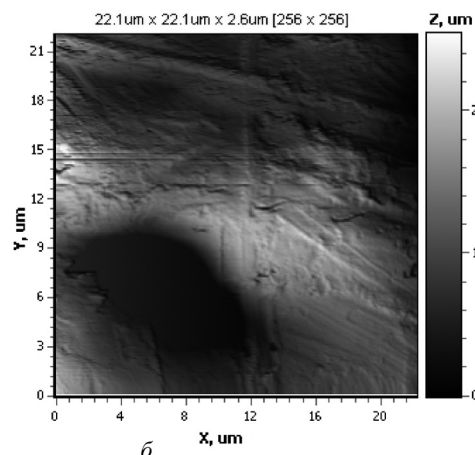
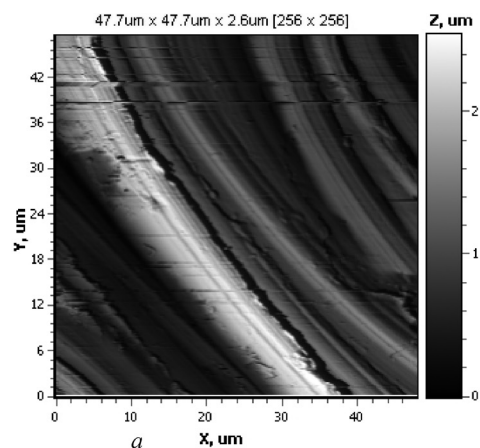
В связи с этим целью работы является исследование химической стойкости отвержденного ФФО к щелочному раствору методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Методика проведения экспериментов. Для исследований выбрана промышленно выпускаемая смола марки ЛБС-1 (ГОСТ 901–95). Для удаления фенола и формальдегида фенолоформальдегидный олигомер промывали водой (7000 мл воды к 20 г ФФО).

Сушку смолы осуществляли на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенный олигомер измельчали до состояния полидисперсного порошка.

Условия прессования: порошок олигомера выдерживали в пресс-форме при давлении 70 атм и температуре 160 °С в течение 5 мин. В результате прессования получена таблетка диаметром 2 см и толщиной 2 мм.

Условия выдержки в щелочи: образцы помещали в пробирки с 1%-ным раствором NaOH и выдерживали в течение 5, 10, 15, 20 и 990 мин при ком-



АСМ-изображение поверхности пресс-образца ФФО: *a* – исходного; *б* – после выдержки в щелочи в течение 10 мин; *в* – после выдержки в щелочи в течение 990 мин

натной температуре при периодическом перемешивании стеклянной палочкой. По окончании выдержки образец промывали в воде и сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 15 ч.

Для объяснения процессов, протекающих в пресс-материале после выдержки в щелочном растворе, было изучено изменение микроструктуры поверхности ФФО с помощью атомно-силового микроскопа NT-206. АСМ-съемки проводились в статическом режиме, изображения выбирались в наиболее информативных представлениях.

Результаты исследований и их обсуждение. Из полученных АСМ-данных видно, что поверхность исходного пресс-образца ФФО (рис., *a*) представляет собой рельефную структуру. Выдержка пресс-материала в растворе щелочи до 10 мин приводит к существенному изменению морфологии поверхности (рис., *б*). В отличие от исходного образца поверхность характеризуется более однородной структурой и формированием редких пор площадью 40–60 мкм².

Более продолжительное время выдержки образца в реагенте до 990 мин приводит к тому, что на поверхности образуются широкие разрывы (рис., *в*).

Выводы. Установлено, что время выдержки ненаполненных пресс-образцов ФФО в растворе щелочи приводит к существенному изменению поверхности. С увеличением продолжительности выдержки в щелочи на поверхности образца появляются довольно крупные разрывы, свидетельствующие о том, что на этих участках произошло растворение фрагмента сшивки ФФО в щелочи. Полученные

результаты позволили сделать вывод о том, что сшивка отвержденного пресс-образца ФФО является нерегулярной.

Анализ АСМ-изображений позволил определить изменение морфологии поверхности отвержденного ФФО в зависимости от времени действия гидроксида натрия.

Список использованных источников

1. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М., 1999. – 470 с.
2. Pajua, J. Structure of phenol-formaldehyde polycondensates / J. Pajua, T. Pehk, P. Christjanson // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. – 2009. – Vol. 58, N 1. – P. 5–52.
3. Тростянская, Е. В. Образование сетчатых полимеров поликонденсации фенолформальдегидных олигомеров / Е. В. Тростянская, П. Г. Бабаевский // ВМС. – 1968. – Т. (А), № 9. – С. 288–296.
4. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
5. Desai, D. J. Synthesis and characterization of phenolic oligomers / D. J. Desai [et al.] // J. Chem. Sci. – 1985. – Vol. 95, N 3. – P. 275–278.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНИМИН/МАГНЕТИТ/ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

И. В. Парибок, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

С помощью метода Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), а также за счет послойного осаждения полиэлектролитов и наночастиц из раствора на слюде, кремнии и кварцевом стекле получены композиционные тонкопленочные покрытия, содержащие магнетит (магнитная составляющая) и полиакриловую кислоту (клеевая составляющая). Исследования морфологии поверхности на микро- и наноуровне выполнены с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Показано, что изученные пленочные композиты обладают высокой степенью однородности. В то же время в технологическом аспекте пленки ЛБ более перспективны, чем полученные методом послойного осаждения, поскольку могут быть сформированы на сравнительно больших площадях за меньший промежуток времени.

Введение. Разработка композиционных покрытий, содержащих одновременно и клеевую, и магнитную составляющие, является одной из актуальных задач в области защиты и идентификации ценных бумаг [1]. Для оценки каче-

ства таких тонкопленочных композитов в промышленности используется, как правило, только визуальный контроль. Целью данной работы являлась разработка новых методов создания композиционных пленок и исследование их морфологии на микро- и наноуровне методом АСМ.

Экспериментальная часть. Подложки из кремния и кварцевого стекла очищали в смеси концентрированной серной кислоты и 40%-ной перекиси водорода в соотношении 3:7 (по объему) при температуре ~ 70 °С в течение 10–15 мин с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой и сушкой в токе азота. Поверхность подложек из слюды очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой. Для формирования композиционных покрытий использовали гидрофобную и водорастворимую магнитные жидкости (МЖ), синтезированные, как описано ранее [2]; коммерческий полиакрилатный клей WB-125 (Италия); а также растворы полиэтиленimina (ПЭИ, $M_w = 60000$, «Sigma») в 0,5 М NaCl. Запись изотерм сжатия, а также выделение пленок осуществляли в автоматическом режиме с использованием экспериментального комплекса LT-201 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь), который предназначен для формирования на твердой поверхности моно- и мультимолекулярных покрытий различного функционального назначения методами ЛБ, послойного осаждения, а также их комбинацией.

Особенности морфологии сформированных покрытий изучали с помощью атомно-силового микроскопа «Nanoscope IIIA» («Veeco», USA). АСМ-изображения поверхности получали в контактном режиме, используя 100 и 200 мкм кантилеверы «Nanoprobe» из Si_3N_4 с константой упругости 0,12 и 0,36 Н/м. Сила воздействия иглы на образец составляла 1–3 нН. Частоту строчной развертки при получении изображения варьировали от 1 до 5 Гц. Обработку АСМ-изображений проводили с использованием таких операций, как вычитание поверхности среднего наклона (первого и второго порядка), медианная фильтрация, усреднение по строкам.

Результаты и обсуждение. Для формирования композиционных пленок методом послойного осаждения были использованы водная эмульсия полиакриловой кислоты (ПАК) и водорастворимая МЖ. Результирующее покрытие имеет однородную зернистую структуру, образованную наносферами ПАК размером 100 ± 10 нм, под которыми, предположительно, расположены монослои ПЭИ и наночастиц магнетита (рис. 1).

Присутствие магнетита в пленках, полученных описанным выше методом, доказано также с помощью спектральных исследований. Очевидно, что оптическая плотность (D) образцов зависит от количества магнетита в результирующем покрытии, которое увеличивается с каждым циклом выделения. На рис. 2 приведены графики зависимости D мультислойных композитов от числа циклов выделения.

Следует отметить, что метод послойного осаждения имеет свои недостатки. Например, протяженность по времени 1 цикла выделения составляет $\sim 1,5$ ч. Кроме того, технические характеристики модуля послойного осаждения уста-

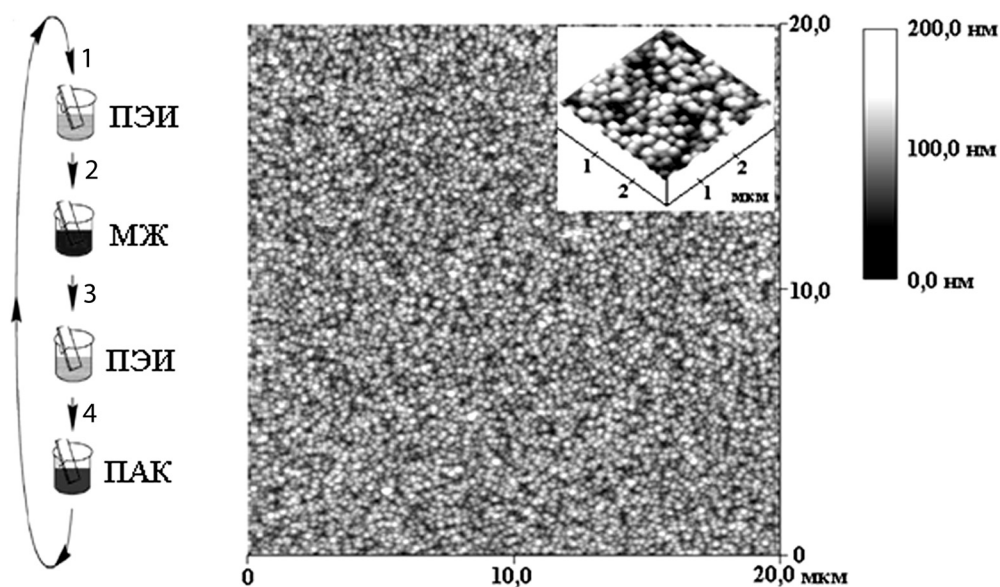


Рис. 1. Схема метода послойного осаждения и АСМ-изображение результирующей композиционной пленки ПЭИ/МЖ/ПАК на кремнии

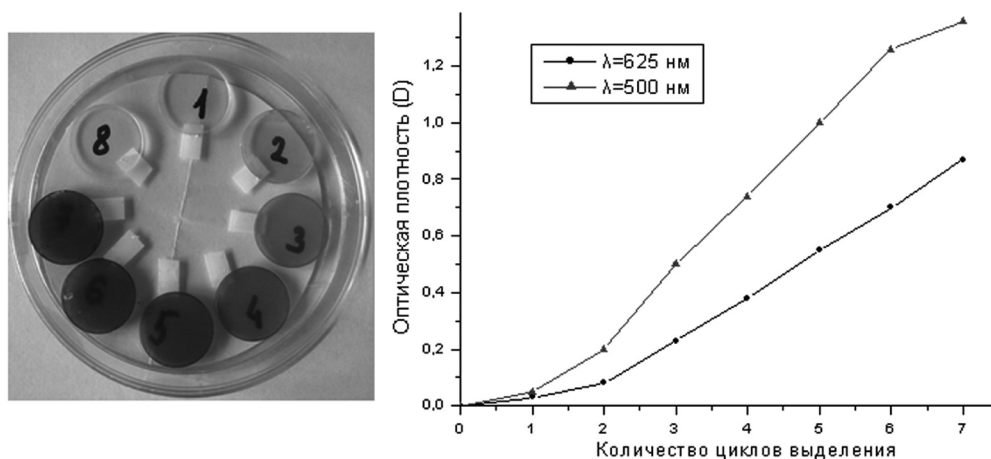


Рис. 2. Изменение интенсивности окрашивания и оптической плотности образцов в зависимости от количества циклов выделения

новки LT-201 не предусматривают формирование тонкопленочных покрытий на подложках, размер которых превышает 40×40 мм. Поэтому были разработаны альтернативные способы выделения композиционных пленок на твердую поверхность.

Для формирования пленок по технологии ЛБ исходную акрилатную эмульсию разбавляли изопропанолом с добавлением стабилизирующего компонента (додецилтриметиламмония бромид – ДТАБ). Следует отметить, что

в избытке спирта (более 80%) происходит разрушение эмульсии с образованием раствора ПАК. Поэтому при смешении его с водорастворимой МЖ возможно формирование на водной поверхности пленки ПАК толщиной $4,2 \pm 0,2$ нм с внедренными в нее частицами размером 22 ± 5 нм, что позволяет соотнести их с наночастицами магнетита. Для выделения такой пленки на поверхность кремниевой подложки использовали метод горизонтального осаждения [3]. Соответствующее АСМ-изображение и анализ профиля поперечного сечения представлены на рис. 3.

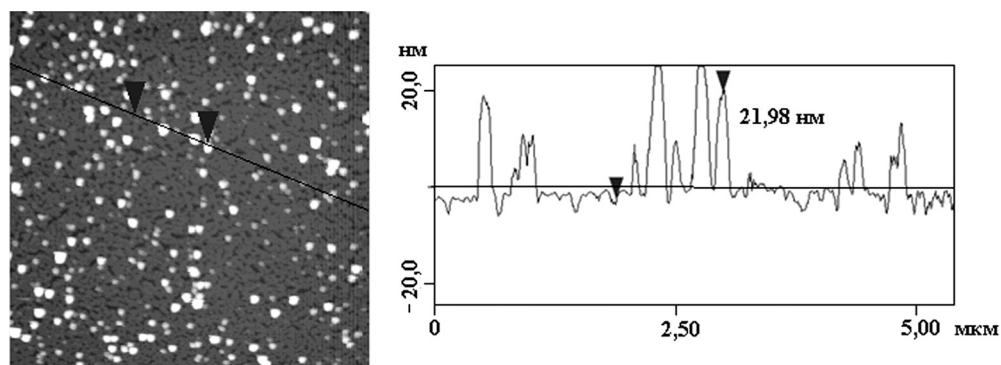


Рис. 3. АСМ-изображение композиционной ЛБ-пленки МЖ/ПАК, выделенной на кремний методом горизонтального осаждения

Еще одной разновидностью метода ЛБ является «роликовая» технология [4], позволяющая выделять тонкопленочные покрытия как на твердые подложки, так и на гибкую основу, закрепленные на вращающемся барабане (рис. 4).

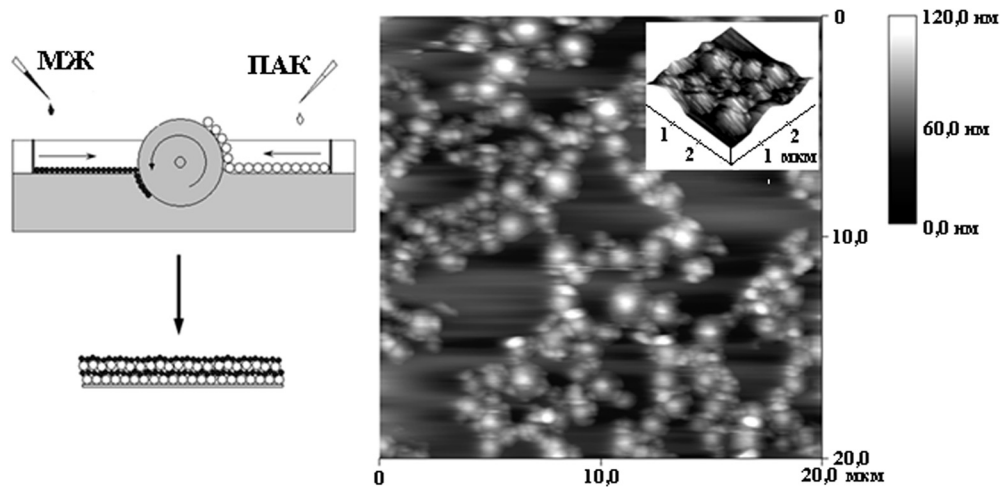


Рис. 4. Схема формирования композиционного покрытия и АСМ-изображение результирующей композиционной ЛБ-пленки МЖ/ПАК, выделенной на кремний с помощью вращающегося барабана

В данном случае гидрофобную МЖ и стабилизированную ДТАБ акрилатную эмульсию в изопропанолe наносили на водную поверхность без предварительного смешения. Поочередно пропуская подложку через пленки индивидуальных компонентов, получали композиционное покрытие. АСМ-изображение результирующей пленки МЖ/ПАК (рис. 4), а также не представленные здесь АСМ-данные для пленок индивидуальных компонентов (гидрофобной МЖ и полиакрилатной эмульсии) позволяют предположить, что глобулярные структуры размером от 0,1 до 1,0 мкм представляют собой ассоциаты наночастиц магнетита и ПАК.

Заключение. Предложены различные методы получения на твердой поверхности композиционных тонкопленочных покрытий, содержащих магнитную и клеевую составляющие. Показано, что метод АСМ позволяет оценить морфологию и структуру сформированных пленок на микро- и наноуровне.

Авторы выражают благодарность к. х. н. Е. А. Кекало за синтез использованных в данной работе МЖ и м. н. с. Е. А. Грачевой за помощь в получении АСМ-изображений.

Список использованных источников

1. Способ получения магнитной клеевой композиции : пат. 11917 Респ. Беларусь, МПК7 H 01F 1/44, C 09J 9/00 / В. Е. Агабеков, Г. К. Жавнерко, Е. А. Кекало, В. В. Кабанов, В. П. Кутавичюс; заявитель Ин-т химии новых матер. НАН Беларуси. – № а20050648; заявл. 29.06.2005; опубл. 30.06.2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 129.
2. Кекало, Е. А. Тонкопленочные магнитные композиции / Е. А. Кекало, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Свиридовские чтения: сб. статей / БГУ. – Минск, 2006. – Вып. 3. – С. 84–87.
3. Reorganization of Langmuir monolayers on solid surfaces / G. K. Zhavnerko [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2002. – Vol. 198–200. – P. 231–238.
4. Zhavnerko, G. Developing Langmuir–Blodgett strategies towards practical devices / G. Zhavnerko, G. Marletta // Materials Sciences and Engineering: B. – 2010. – Vol. 169. – P. 43–48.

ВЛИЯНИЕ ОДНОАТОМНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА МОРФОЛОГИЮ СЕТЧАТЫХ ПЛЕНОК НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. И. Куликовская¹, И. А. Башмаков², Е. А. Грачева¹,
В. Е. Агабеков¹, Ф. Н. Капуцкий²

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

Введение. Перспективным способом формирования упорядоченных сетчатых полимерных пленок является метод «самоорганизации микрокапель воды» [1, 2]. Суть данного подхода заключается в действии влажного воздуха на жидкую полимерную пленку, что приводит к конденсации на ней микрокапель воды. Под действием силы тяжести микрокапли погружаются в жидкую

полимерную пленку, удерживаются в ней силами поверхностного натяжения и под действием конвекционных потоков укладываются в плотную гексагональную упаковку. Именно такой упаковке соответствует наименьшая площадь межфазной поверхности и, следовательно, наименьшая поверхностная энергия. Полимерная сетчатая пленка образуется после полного испарения растворителя.

Для получения упорядоченных микросеток с однородными по размеру ячейками необходимо предотвратить коалесценцию микрокапель, которые служат темплатом формирующихся пор. Снижение межфазного натяжения на границе «микрокапли воды–раствор полимера» будет препятствовать коалесценции. Межфазное натяжение можно уменьшить за счет введения поверхностно-активных веществ в состав растворителя полимера.

В данной работе с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучено влияние одноатомных алифатических спиртов на морфологию сетчатых пленок нитроцеллюлозы.

Методика эксперимента. Сетчатые пленки нитроцеллюлозы формировали на водной поверхности методом «самоорганизации микрокапель воды» по методике, описанной в [3], затем переносили на кремниевую подложку и высушивали на воздухе. Для формирования микросеток использовали раствор нитроцеллюлозы в изоамилацетате или бинарном растворителе (изоамилацетат:одноатомный алифатический спирт в объемном соотношении 3:1).

Морфологию сетчатых пленок изучали на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode III (Veeco, USA) в контактном режиме. Условия сканирования: скорость 3–5 Гц, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,12 Н/м. Плотность информации составляла 512×512 точек. Полученные изображения анализировали с использованием программного обеспечения «Nanoscope 5.31r1». Расчет среднего диаметра ячеек (\bar{d}) проводили с помощью функции «Particle analyses», размер выборки не менее 500 ячеек. Относительное стандартное отклонение ячеек по диаметру ($S_r(d)$) рассчитывали по формуле:

$$S_r(d) = \frac{S(d)}{\bar{d}},$$

где $S(d)$ – стандартное отклонение.

Результаты и обсуждение. Сетчатая пленка нитроцеллюлозы, сформированная из раствора в изоамилацетате, обладает неоднородной структурой с большим разбросом ячеек по диаметру: от 0,3 до 1,5 мкм (рис. 1). Средний диаметр ячеек, рассчитанный на основании АСМ-данных, составляет 1,2 мкм, при этом $S_r(d)$ равно 36%. Такая морфология образцов может быть связана с коалесценцией микрокапель воды в процессе формирования сетчатой структуры, что впоследствии приводит к образованию микросеток с полидисперсными ячейками.

Для предотвращения коалесценции микрокапель воды и получения пленок с однородными по размеру порами в качестве растворителя нитроцеллюлозы использовали смесь изоамилацетата с предельными одноатомными алифатическими спиртами С4–С10. Выбор этих спиртов обусловлен тем, что, во-первых, рассчитанные по формуле Дэвиса числа гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для них находятся в диапазоне, соответствующем стабилизаторам эмульсий «вода в масле», а во-вторых, они не растворимы в воде и обладают низким межфазным натяжением на границе с ней (см. таблицу).

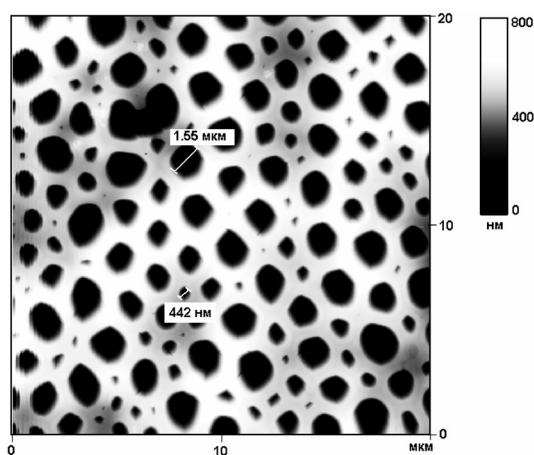


Рис. 1. АСМ-изображение сетчатой пленки нитроцеллюлозы, сформированной из раствора в изоамилацетате

Характеристики одноатомных алифатических спиртов [4, 5]

Спирт	$\sigma_{\text{спирт/воздух}}$, мН/м (при 20 °С)	$\sigma_{\text{спирт/вода}}$, мН/м	ГЛБ	Растворимость в воде, г/100 мл
Бутанол-1	24,6	1,8 (25 °С)	7,0	9,0
Пентанол-1	25,7	4,1 (30 °С)	6,5	2,7
Гексанол-1	25,8	6,8 (20 °С)	6,1	0,59
Гептанол-1	26,1	–	5,6	0,09
Октанол-1	27,5	9,0 (30 °С)	5,1	нерастворим
Деканол-1	28,5	–	4,2	нерастворим

Установлено, что наиболее упорядоченные сетчатые пленки формируются из раствора нитроцеллюлозы в бинарных растворителях, содержащих изоамилацетат в смеси с бутанолом-1, пентанолом-1 или гексанолом-1 (рис. 2). Как видно из рис. 2, ячейки в таких пленках имеют круглую форму и практически однородны по размеру ($S_r(d)$ во всех образцах не превышает 23%). Следует отметить, что при получении микросеток из вышеперечисленных бинарных растворителей средний диаметр ячеек почти в 2 раза меньше по сравнению с образцами, полученными из изоамилацетата (рис. 1, 2), и составляет ~700 нм. Глубина ячеек равна примерно 300 нм (рис. 2). Также отчетливо видно, что пленка имеет доменную структуру, при этом в рамках каждого домена наблюдается гексагональная симметрия ячеек (рис. 2).

Введение в состав растворителя нитроцеллюлозы более высокомолекулярных спиртов приводит к формированию микросеток с крупными неоднородными ячейками (рис. 3). Так, применение бинарных растворителей, содержащих

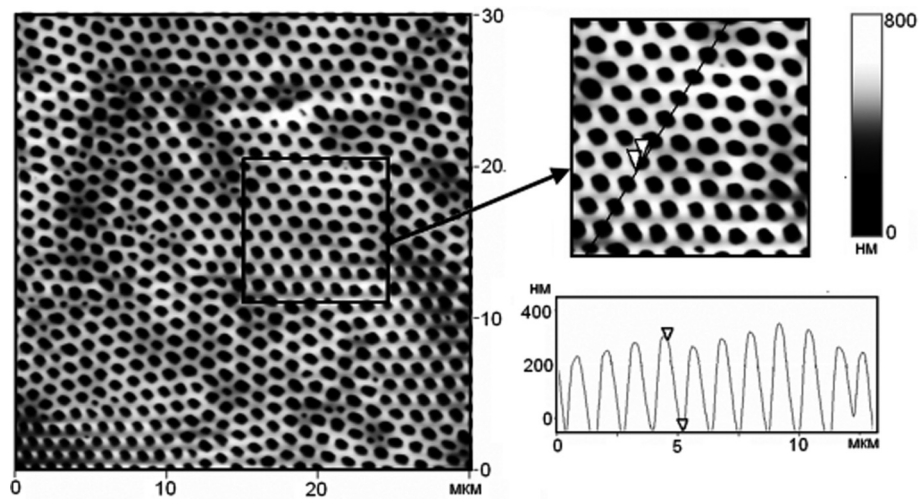


Рис. 2. АСМ-изображение и профиль сечения сетчатой пленки, сформированной из раствора нитроцеллюлозы в бинарном растворителе изоамилацетат:бутанол-1

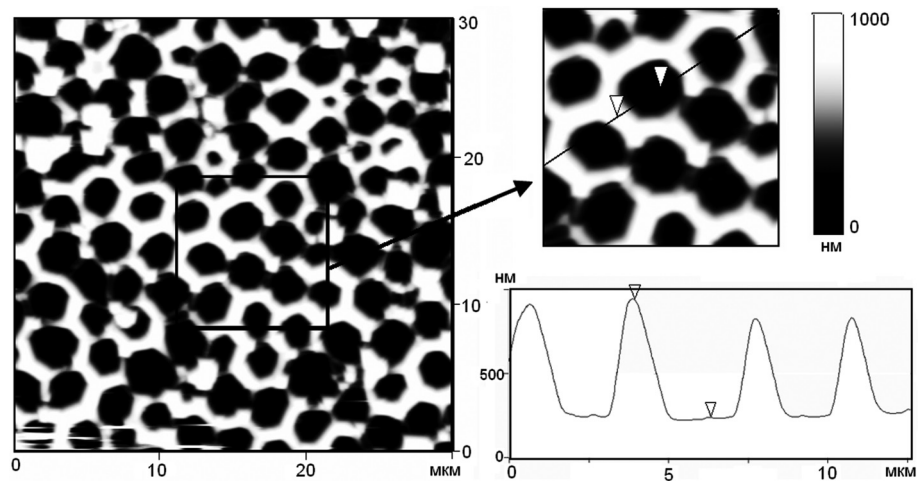


Рис. 3. АСМ-изображение и профиль сечения сетчатой пленки, сформированной из раствора нитроцеллюлозы в бинарном растворителе изоамилацетат:деканол-1

изоамилацетат и гептанол-1, октанол-1 или деканол-1, приводит к формированию микросеток со средним диаметром ячеек 1,2, 1,7 и 1,8 мкм соответственно. При этом стандартное отклонение ячеек по диаметру в пленках составляет 37, 39 и 21% для гептанола-1, октанола-1 и деканола-1 соответственно. На АСМ-изображении морфологии поверхности микросетки, полученной в присутствии деканола-1, хорошо видно, что ячейки имеют форму шестиугольников (рис. 3). Характерной особенностью таких пленок является выраженная гексагональная ориентация ячеек, при этом перемычки между ними имеют разрывы и неоднородны по высоте. Глубина пор в таких структурах составляет около 700 нм.

Заключение. Таким образом, в данной работе показано, что сканирующая зондовая микроскопия позволяет детально изучать морфологию микросеток нитроцеллюлозы, а также получать количественные данные о размерах ячеек.

С помощью сканирующей зондовой микроскопии установлено, что введение бутанола-1, пентанола-1 или гексанола-1 в состав растворителя нитроцеллюлозы в наибольшей степени способствует формированию регулярных сетчатых пленок с практически однородными по размеру ячейками.

Список использованных источников

1. Porous polymer films and honeycomb structures based on amphiphilic dendronized block copolymers / С. X. Cheng [et al.] // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 6576–6581.
2. Water-assisted fabrication of polyaniline honeycomb structure film / Ch. Yu [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 4586–4589.
3. Влияние условий формирования сетчатых нитроцеллюлозных пленок на их морфологию / В. И. Шадрина [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Вып. 7. – С. 1213–1216.
4. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А. А. Абрамзон [и др.]; под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
5. Справочник химика. – М.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ТИМОЦИТОВ ЖИВОТНЫХ РАЗНОГО ВОЗРАСТА В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА

И. А. Никитина, М. Н. Стародубцева

Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

Введение. Раскрытие механизмов старения – одна из актуальных проблем современной медицины. Известно, что возрастные изменения в тимусе – центральном органе иммунной системы – играют ключевую роль в ослаблении клеточного и гуморального иммунитета и, в результате, оказывают влияние на продолжительность жизни всего организма [1]. Свободнорадикальная теория старения, созданная в 50-х годах прошлого века D. Hartman и Н. М. Эммануэлем, является одной из наиболее распространенных на сегодняшний день [2]. Она объясняет не только механизм старения, но и развитие широкого круга связанных с ним патологических процессов. Согласно этой теории, причиной нарушения функционирования клеток являются свободные радикалы – активные формы кислорода, синтезируемые главным образом в митохондриях [3]. Необходимо отметить, что в условиях длительного стресса, химиотерапевтического лечения, радиационного облучения и других факторов происходит ускоренное старение тимуса, что не может не отразиться на общем статусе иммунной системы.

Цель работы – выявить характер изменений морфологии тимоцитов крыс разных возрастных групп, вызванных действием пероксинитрита.

Результаты и их обсуждение. Исследования проводились на белых беспородных крысах 3- и 8-месячного возраста. Выделение тимоцитов проводилось с использованием стандартной методики. Окислительный стресс вызывался обработкой суспензии клеток пероксинитритом в концентрации 120 мкмоль с последующей отмывкой.

Для подготовки к АСМ-исследованиям тимоциты помещали на обезжиренное предметное стекло и инкубировали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем тимоциты фиксировали 1%-ным глутаровым альдегидом (20 мин), однократно промывали в фосфатном буфере и троекратно – в дистиллированной воде. АСМ-исследования проводились на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Обработку полученных данных осуществляли с помощью программы SurfaceExplorer (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) и программы ImageJ. Полученные данные были проанализированы на соответствие распределения нормальному закону с использованием критерия хи-квадрат Пирсона. Данные представлены медианой и границами верхнего и нижнего квартилей. Статистическую значимость различий определялась с помощью критерия Манна–Уитни, различия признавалось достоверным при $p < 0,05$.

Анализ данных АСМ-сканирования адгезированных к стеклу тимоцитов 3 (рис. 1, *а*) и 8-месячных крыс (рис. 1, *б*) показал, что их поверхность в норме относительно гладкая, без явно выраженных структурных элементов.

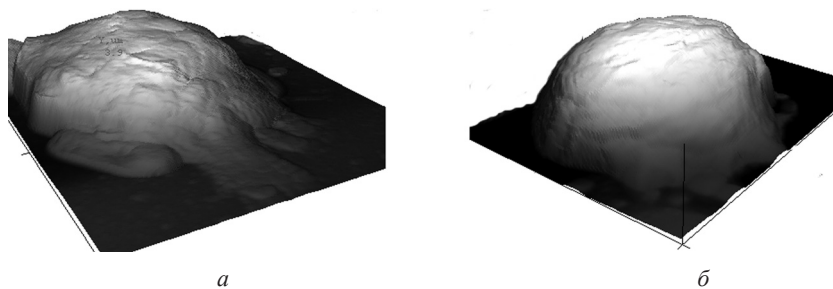


Рис. 1. Внешний вид типичных интактных тимоцитов крысы (АСМ-изображение в режиме топографии): *а* – тимоцит 3-месячного животного (область сканирования 7×7 мкм); *б* – тимоцит 8-месячного животного (область сканирования 8×8 мкм)

Большинство проанализированных морфологических характеристик тимоцитов 3-месячных животных не отличаются от таковых у 8-месячных (см. таблицу). Это указывает на отсутствие значимых возрастных изменений в морфологии данных клеток.

В периферической области подавляющего большинства адгезированных к стеклянной поверхности тимоцитов 3- и 8-месячных животных наблюдаются единичные пальцеобразные структуры – филоподии (рис. 2). Филоподии у тимоцитов обычно собраны в группы на одном из полюсов клетки, что можно объяснить поляризацией клетки и способностью к направленному передвижению,

характерному для большинства клеток иммунной системы. Несмотря на общую способность тимоцитов 3- и 8-месячных животных к формированию филоподий, скорость их роста в этих группах различна. Так, при часовой адгезии длина филоподий тимоцитов 3-месячных животных составляет 2,0; 1,3–3,5 мкм ($n = 21$) и статистически значимо ($p < 0,05$) отличается от таковой у тимоцитов животных старшей возрастной группы (1,1; 1,0–1,4 мкм ($n = 10$)).

Характеристики поверхности тимоцитов 3- и 8-месячных животных, полученные в режиме сканирования (топография в контроле и после обработки пероксинитритом в концентрации 120 мкмоль, $n = 8-10$)

Параметр	3 месяца	3 месяца + ONOO ⁻	8 месяцев	8 месяцев + ONOO ⁻
Высота, мкм	<u>2,49</u> 2,38–2,58	<u>2,68</u> 2,56–2,79	<u>2,52*</u> 2,40–2,56	<u>2,78</u> 2,63–2,94
Диаметр, мкм	<u>6,65</u> 6,21–7,33	<u>6,37</u> 5,75–6,76	<u>6,12</u> 5,81–6,53	<u>5,79</u> 4,67–6,27
Объем, мкм ³	<u>53,83</u> 48,56–70,15	<u>56,66</u> 45,59–63,74	<u>51,39</u> 42,48–56,54	<u>45,58</u> 34,91–55,59
Площадь поверхности клетки, мкм ²	<u>88,14**</u> 77,18–104,54	<u>81,25</u> 64,59–89,16	<u>83,50**</u> 59,25–105,68	<u>73,63</u> 67,85–82,91
Индекс объема	<u>0,66*</u> 0,61–0,69	<u>0,72</u> 0,67–0,76	<u>0,69*</u> 0,62–0,71	0,55 0,52–0,66
Число пиков на 1 мкм ² , шт.	<u>0,10</u> 0,06–0,23	<u>0,16</u> 0,08–0,36	<u>0,14*</u> 0,04–0,17	<u>3,77</u> 1,34–5,63

Примечание. Над чертой – медиана, под чертой – границы верхнего и нижнего квартилей.

* $p < 0,05$ по сравнению с соответствующим параметром после обработки пероксинитритом в одной возрастной группе (критерий Манна–Уитни).

** $p < 0,05$ по сравнению с соответствующим параметром другой возрастной группы контрольных тимоцитов (критерий Манна–Уитни).

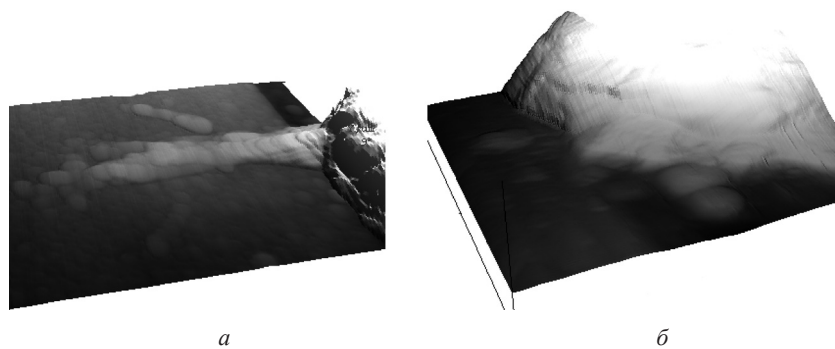


Рис. 2. Фрагменты интактных тимоцитов крысы разных возрастных групп с расположенными на них филоподиями (АСМ-изображение в режиме топографии: *a* – 3-месячная возрастная группа (область сканирования 6×6 мкм); *б* – 8-месячная возрастная группа (область сканирования 5×5 мкм))

Для характеристики изменения поверхностных структур клеток при действии пероксинитрита детально проанализированы отдельные участки поверхности клеток размером $1,5 \times 1,5$ мкм в режиме сканирования карты латеральных сил, позволившем более четко охарактеризовать структурно-механические свойства поверхности тимоцитов.

Обработка тимоцитов пероксинитритом в концентрации 120 мкмоль приводит к изменению их морфологических показателей в обеих возрастных группах (рис. 3). На уровне целой клетки в режиме сканирования топографии наиболее ярко эти изменения проявляются в тимоцитах животных старшей возрастной группы. Так, в тимоцитах 8-месячных животных происходит увеличение высоты клеток и числа пиков на их поверхности. Кроме того изменяется индекс объема (отношение объема к площади поверхности клеток), указывающий на изменения удельных обменных потоков (вещество, энергия, информация) между клеткой и окружающей средой.

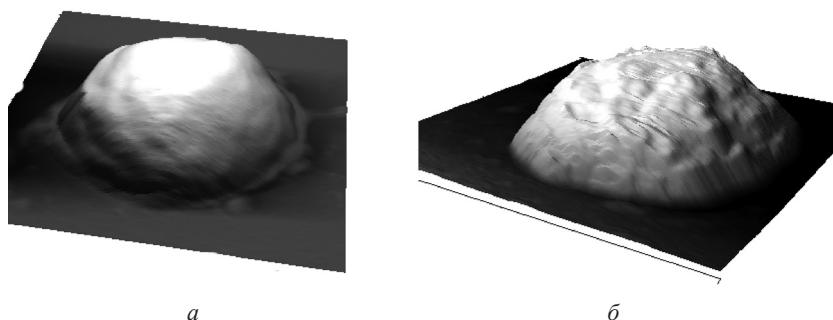


Рис. 3. Внешний вид тимоцитов крысы, обработанных пероксинитритом в концентрации 120 мкмоль (АСМ-изображение в режиме топографии): *а* – тимоцит 3-месячного животного (область сканирования 10×10 мкм); *б* – тимоцит 8-месячного животного (область сканирования 9×9 мкм)

Установлено, что после обработки пероксинитритом в тимоцитах 3- и 8-месячных животных наблюдаются значимые различия в параметрах шероховатости карт латеральных сил и величине размаха высот карт латеральных сил в пределах 95%-ной вариации. В частности, после обработки пероксинитритом параметр шероховатости тимоцитов 8-месячных животных более чем в два раза превышает соответствующий параметр у 3-месячных, а величина размаха высот в пределах 95%-ной вариации более чем в 3 раза.

Заключение. С помощью АСМ-анализа установлены различия в скорости образования филоподий тимоцитами крыс разных возрастных групп, однако морфологически эти клетки идентичны. Окислительный стресс, вызванный действием пероксинитрита, в большей степени влияет на морфологические характеристики тимоцитов животных старшей возрастной группы (увеличивается высота и уменьшается диаметр клеток, снижается индекс объема). Карта распределения структурно-механических свойств характеризуется большей степенью неоднородности при добавлении пероксинитрита.

Список использованных источников

1. Серова, Л. И. Иммунология старения / Л. И. Серова // Мед. вестник. – 2001. – № 27. – С. 12–18.
2. Анисимов, В. Н. Молекулярные и физиологические механизмы старения / В. Н. Анисимов. – СПб.: Наука, 2003. – 1095 с.
3. Wallace, D. C. Mitochondrial paradigm for metabolic and degenerative diseases, cancer, and aging / D. C. Wallace // Mitochondria and their proteomics: 3rd International mitochondria minisymposium, Bethesda, January. – Maryland, 2008. – P. 9–11.

SCANNING FORCE MICROSCOPY STUDY OF K562 CELLS WITH AND WITHOUT ETOPOSIDE TREATMENT

L. V. Kukhareno¹, Th. Schimmel², S. Walheim², M. V. Goltseva¹,
O. V. Aleinikova³, T. V. Shman³, A. A. Kukhareno⁴

¹*Belarusian State Medical University, Minsk, Belarus*

²*Institut für Angewandte Physik und Centrum für Funktionelle Nanostrukturen,
Karlsruhe, Germany*

³*Belarusian Center for Pediatric Oncology and Hematology,
Minski distr., Belarus*

⁴*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

Introduction. K562 cell line is a good model for investigation of myeloid leukemia and Ph⁺ leukemia. Both acute myeloid leukemia and leukemia with Philadelphia (Ph⁺) chromosome are characterized by a reduced sensitivity to the drugs actually employed for therapy [1]. K562 leukaemic cells, which are normally resistant to death receptor mediated apoptosis, are a good model for investigation the mechanism that resistant tumor cells acquire to keep the intracellular concentration of cytotoxic drugs lower than that of drug-sensitive cells. Previous studies have shown that K562 chronic myelogenous leukemia cells are resistant to induction of apoptosis by a variety of agents, including the topoisomerase II poison etoposide, despite having similar topo II mRNA levels and cleavable complex formation. Etoposide, semisynthetic glycoside of podophyllotoxin, given in combination with other drugs for therapy of acute myeloid leukemia is an inhibitor of Topoisomerase II [2]. Unlike podophyllotoxin, which inhibits the assembly of microtubules, the primary mode of action of etoposide is to stabilize the covalent Topoisomerase II–DNA cleavage complex by increasing its steady state concentration. For this reason Topoisomerase II becomes a physiological toxin that causes breaks in the genome of treated cells. When these breaks become permanent and present at sufficient concentration trigger a series of events that ultimately culminate in cell death by apoptosis. Apoptosis is characterized by a lot of biological and morphological features: change of mitochondrial membrane potential, activation of caspases, DNA fragmentation, membrane blebbing and formation of apoptotic bodies. Various assays based on these

changes are developed to identify or quantify apoptotic cells [3]. Recent advances in nanotechnology have provided the scanning force microscopy (SFM) as a new technique for the imaging and handling of materials at nanoscale resolution. SFM has proven to be a powerful tool for apoptosis studies [4, 5].

The aim of this study is to investigate surface morphological, structural and biochemical changes, which accompany the process of apoptosis induced with etoposide in K562 chronic myelogenous leukemia cells with flow cytometry and SFM. Thin sections of resin-embedded K562 cells without etoposide treatment were studied by SFM to analyze its internal structure.

Experimental methods. K562 erythromyeloid cell line (obtained from human with chronic myeloid leukemia in blast crisis, Ph+) was grown in RPMI-1640 medium supplemented with 10% fetal bovine serum, antibiotics, 2 mM L-glutamin. After 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ etoposide treatment survived leukemic cells were sorted out according to CD45 FITC and PI (propidium iodide). Alive leukemic cells have negative or low CD45 fluorescence and negative PI fluorescence. The purity of sorted populations was always more than 98%. Leukemic cells immunophenotyping and sorting were carried out using FACS Vantage SE (BD).

K562 cells with and without etoposide treatment were placed onto the freshly cleaved mica cover slip and spread to cover the entire surface. Cells were fixed with 2% glutaraldehyde for 1 hour. K562 cells on poly-L-lysine-coated mica cover slips were washed five times in phosphate-buffered saline (PBS), dehydrated through increasing concentrations of ethanol for 5 min each and air-dried.

Nanosearch microscope LSM/SPM (SFT-3500, Japan), where the SFM (Shimadzu, Japan) is integrated into scanning type confocal laser microscope (Olympus, Japan) with laser wave length 408 nm was used for investigation surface morphology of K562 cells without etoposide treatment. Surface morphology of untreated K562 cells was also investigated by the SFM (SPM-9600, Shimadzu, Japan). SFM images were captured under ambient air conditions using SFM tapping-mode with commercially available silicon cantilevers (spring constants of 40 N/m, Nanoworld). To investigate the internal ultrastructure of K562 cells without etoposide treatment the cells were embedded into epoxy resins. Ultrathin sections (100–200 nm) were obtained using a Leica Ultracut microtome (Leica, Austria) equipped with a diamond knife (Diatome, Switzerland). Sections for SFM analysis were collected on Si substrate and mounted in the working space of a Nanoscope (R) IIIa. **Taping mode images of K562 ultrathin sections** were obtained using noncontact silicon cantilevers NSC15/100 with 200–300 kHz resonant frequencies (NT-MDT, Zelenograd, Russia).

Surface morphology of K562 cells before and after etoposide treatment was investigated by a Multi-Mode-SFM Nanoscope (R) IIIa (Digital Instruments, Santa Barbara, USA). SFM surface images of K562 cells before and after etoposide treatment were acquired in air using tapping imaging mode.

Results and discussion. Confocal laser scanning microscope image of K562 cell without etoposide treatment is given in fig. 1 (on a colour inset), showing general topography of the cells. The K562 cells appeared to be spherical shaped with diameter, ranging from 10 to 19 μm . The height of cells varied from 6 to 8 μm . Adhe-

sion to mica substrate leads to irregular cell shape with long pseudopodia and cytoplasmic protrusions. The cells had mixed surface morphology, with both smooth and encrusted forms. Using SFM and confocal laser scanning microscopy allows us to visualize K562 cell surface morphology details such as the membrane convexities with diameter ranged from 95 to 300 nm, different kind of surface microvilli with breadth from 45 to 160 nm extended from the cell body, the plasma membrane surface knobs with width \sim 890 nm and height \sim 280 nm.

In the work the attempt was made to visualize with SFM the internal ultrastructure of embedded in epoxy resin of K562 cells without etoposide treatment. Fig. 2 (on a colour inset) shows ultrathin section (100 nm) of embedded in epoxy resin of K562 cells on Si substrate.

Our results show that SFM could be a good tool to study the surface of sections. Fig. 3 presents SFM image of one of the sections (thickness \sim 100 nm) of K562 cell without etoposide treatment embedded in epoxy resin. It should be noticed that topographical contrast and the identification of the K562 internal ultrastructure critically depend on the procedure of cell preparation before embedding (chemical fixation or high-pressure freezing and freeze-substitution).

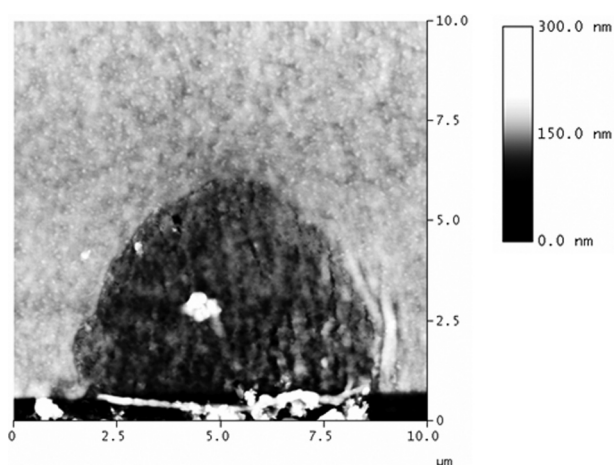


Fig. 3. SFM image of embedded in epoxy resin of K562 cell

Apoptotic cells can be recognized by a characteristic pattern of morphological changes, which are the following: cell shape change, cell shrinkage, condensation of cytoplasm, nuclear fragmentation and loss of cell surface structures, apoptotic bodies and etc. SFM observations (fig. 4) indicated that etoposide treated K562 cells demonstrate typical apoptotic changes. The dimensions of K562 cell with etoposide treatment varied from 10 μ m to \sim 7 μ m in width and from 3 μ m to 2 μ m in height. Etoposide treated K562 cells demonstrated volume reduction and cell shrinkage. The local membrane convexities were visualised on treated cell surface. The observed surface morphology changes of etoposide treated K562 cells correspond to programmed cell death and are in agreement with flow cytometry method.

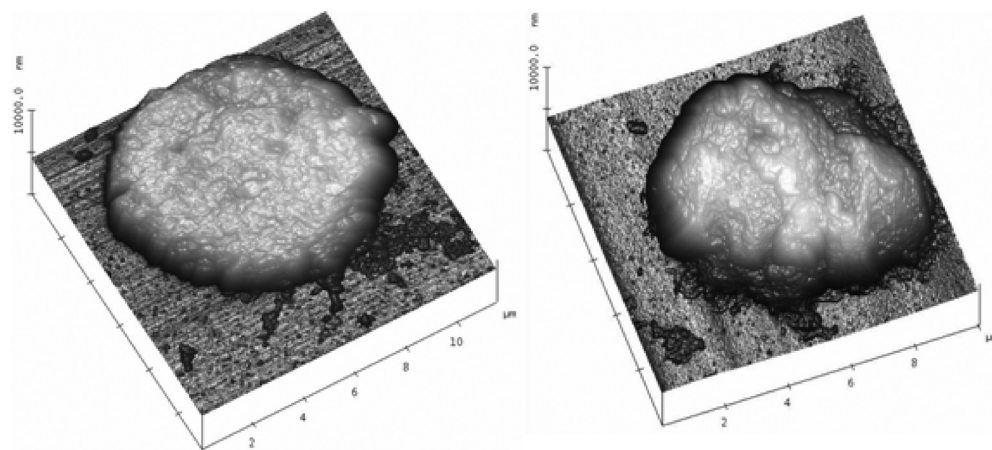


Fig. 4. SFM images of treated with etoposide K562 cells

Application of SFM method to etoposide induced apoptosis of K562 cells is expected to provide valuable information for understanding the mechanisms of drug resistance to etoposide for therapy of acute myeloid leukemia. Investigation of surface morphological changes of K562 cells, which accompany functional reconstructions under apoptotic processes induced etoposide allows one to choose a right strategy to inhibit cell proliferation and accelerate apoptosis in tumor cells.

References

1. The role of cordycepin in cancer treatment via induction or inhibition of apoptosis: implication of polyadenylation in a cell type specific manner / H. Thomadaki [et al.] // *Cancer Chemother. Pharmacol.* – 2008. – Vol. 61. – P. 251–265.
2. Cell death in leukemia: Passenger protein regulation by topoisomerase inhibitors / U. Jahnke [et al.] // *Biochem. and Biophys. Research Communications.* – 2007. – Vol. 361. – P. 928–933.
3. Taatjes, D. J. Morphological and cytochemical determination of cell death by apoptosis / D. J. Taatjes, B. E. Sobel, R. C. Budd // *Histochem. Cell Biol.* – 2008. – Vol. 129. – P. 33–43.
4. Atomic Force Microscopy Study of Early Morphological Changes during Apoptosis / J. A. Hessler [et al.] // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 9280–9286.
5. Matsko, N. B. Atomic force microscopy applied to study macromolecular content of embedded biological material / N. B. Matsko // *Ultramicroscopy.* – 2007. – Vol. 107. – P. 95–105.

ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ КЛЕТКАМИ

Е. С. Дрозд¹, Е. Ю. Глеб¹, Е. В. Жорник²,
Нгуен Хоай Тьяу³, Д. О. Лапотко¹, С. А. Чижик¹

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

²*Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

³*Институт технологий окружающей среды Вьетнамской академии наук,
Ханой, Вьетнам*

Наноматериалы, благодаря своим уникальным свойствам, имеют широкие перспективы применения в биологии и медицине. В настоящее время основными направлениями научных исследований в данной области являются: флуоресцентные метки для исследования и диагностики (полупроводниковые квантовые точки); направленная доставка лекарств и генов; детектирование патогенов на молекулярном уровне; изучение взаимодействий белков и нуклеиновых кислот; разрушение опухолей селективным нагреванием (гипертермия или фототермическая терапия); использование наноматериалов для контрастирования при томографии; изучение фармакокинетики и многое другое.

Для развития данных технологий важно четкое представление о процессе взаимодействия используемых материалов с биологическими клетками. Рассмотрим более подробно наночастицы (НЧ) как один из широко используемых видов наноматериалов. Контакт НЧ с биологическими мембранами нередко заканчивается захватыванием первых внутрь клетки с помощью ряда механизмов – рецептор-опосредованных или не связанных с рецепторами [1]. В случае если на поверхность НЧ будут нанесены молекулярные структуры, способные связываться со специфичными антигенами или рецепторами клетки [2, 3], будет действовать рецептор-опосредованный механизм взаимодействия. Иначе частица будет проникать внутрь клетки посредством эндоцитоза. Эндоцитоз – это процесс захвата (интернализации) внешнего материала клеткой, осуществляемый путем образования мембранных везикул. В результате эндоцитоза клетка получает гидрофильный материал, необходимый для ее жизнедеятельности, который иначе не может проникнуть через липидный бислой клеточной мембраны. Помимо этого клетка может поглощать капсулы с определенными химическими веществами, а также твердые объекты, такие как НЧ [4].

Цель данной работы – изучение процесса взаимодействия НЧ (золото, серебро, углеродные нанотрубки) с биологической клеткой. В качестве метода контроля данного процесса была выбрана атомно-силовая микроскопия (АСМ), поскольку данный метод позволяет визуализировать клеточную поверхность с высоким пространственным разрешением, получить информацию о присут-

ствии НЧ на поверхности клетки, определять их локализацию и степень агрегации, а также оценить влияние НЧ на эластичность клеточных мембран.

Материалы и методы. *Биологические клетки.* В качестве объекта для исследования взаимодействия наночастиц золота была выбрана культура клеток линии К 562 (хроническая лейкемия человека), поскольку опухолевые клетки часто используются в качестве мишеней для наночастиц. Для АСМ-исследования культивируемые *in vitro* клетки снимали с ростовой поверхности культурального сосуда с помощью трипсина и суспендировали в среде «Игла» с добавлением 10%-ной сыворотки эмбрионов телят и антибиотиков – пенициллина и стрептомицина. После этого клеточную суспензию разбавляли средой и культивировали при 37 °С в CO₂-инкубаторе (5% CO₂, влажность воздуха 95%) в течение двух суток.

Для исследования взаимодействия углеродных нанотрубок (УНТ) и НЧ серебра с биологическими клетками использовали суспензию клеток лимфоцитов, выделенных из периферической крови человека. Выделение лимфоцитов проводили согласно стандартной методике выделения мононуклеаров периферической крови в градиенте плотности фиколл-урографина. Лимфоциты переносили в питательную среду RPMI 1640, содержащую 0,3 мг/мл L-глутамина, 5 ммоль HEPES-буфера, 10%-ную инактивированную бычью сыворотку, пенициллин (100 U/мл), стрептомицин (100 U/мл). Инкубацию образцов проводили в течение 2 ч при 37 °С.

Наночастицы. Использовались сферические НЧ золота размером 30 нм и НЧ серебра. С целью изучения различных процессов связывания НЧ с биологическими клетками (специфическими и неспецифическими) последние инкубировались в течение 30 мин с НЧ золота при температуре 37 °С, а также с НЧ с моноклональными антителами при температуре 4 °С. После проведения процедуры «меченья» клетки отмывались дважды для удаления не взаимодействовавших частиц и фиксировались 10%-ным раствором параформальдегида.

В качестве искусственных наноструктур использовали многостенные УНТ длиной до 1 мкм в конечной концентрации 100 мкг/мл.

После инкубирования лимфоцитов с НЧ серебра и УНТ клетки наносили на предметные стекла и инкубировали при 22 °С в течение 60 мин, затем фиксировали 2,5%-ным раствором глutarового альдегида 10 мин, после чего мазки тщательно отмывали.

АСМ-исследование. Исследование морфологических особенностей биологических клеток проводили при помощи специализированного экспериментального комплекса, совмещающего функции сканирующей зондовой (АСМ NT-206, ОДО «Микротестмашины», Беларусь) и оптической микроскопии (оптическая система, НПРУП «ЛЭМТ» БелОМО, Беларусь) в контактном режиме кремниевым зондом CSC38 («MikroMasch» Co., Эстония). Радиус закругления острия составлял около 40 нм (определялся путем сканирования тестового образца), а коэффициент жесткости консоли – 0,03 Н/м (согласно спецификации производителя зондов).

Результаты и обсуждение. Взаимодействие НЧ с биологическими клетками может происходить двумя путями: иммунологическим и физиологическим. Для обеспечения специфического связывания использовались НЧ с моноклональными антителами, причем клетки инкубировались с НЧ при температуре 4 °С для предотвращения физиологических процессов, которые могут влиять на процесс связывания. Предполагалось, что в данном случае золотые наночастицы будут присоединяться к рецепторам на поверхности клеточной мембраны посредством рецептор-специфических моноклональных антител. Для моделирования физиологического связывания НЧ инкубировались с клетками при температуре 37 °С. Под физиологическим связыванием подразумевался эндоцитоз, т. е. проникновение частицы внутрь клетки.

На рис. 1 представлено АСМ-изображение используемых НЧ золота.

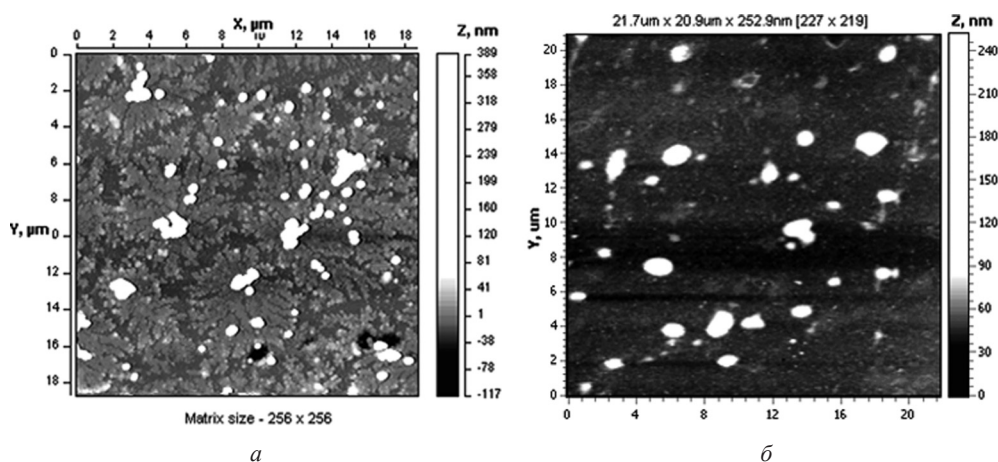


Рис. 1. АСМ-изображения: *а* – наночастицы золота (размер частиц 30 нм), область сканирования 18×18 мкм, *б* – НЧ серебра, область сканирования 21,7×20,9 нм

В результате исследования поверхности мембраны опухолевых клеток К 562 до и после взаимодействия с НЧ установлено, что при использовании НЧ с моноклональными антителами на поверхности мембраны присутствуют образования, сопоставимые с размерами НЧ (рис. 2, *а*, *б*). Это возможно в случае иммунологического связывания, причем АСМ позволяет не только установить факт взаимодействия, но и определить количество частиц, приходящееся на единицу площади клетки, а также наличие агрегатов НЧ.

При использовании НЧ без антител наблюдается неоднородность поверхности мембраны. Можно предположить, что данное изменение вызвано процессом взаимодействия частицы с клеткой, в результате которого происходит проникновение золота внутрь клетки (рис. 2, *в*). Более наглядно данный процесс иллюстрирует трехмерное АСМ-изображение (рис. 3), на котором видны поры на поверхности мембраны.

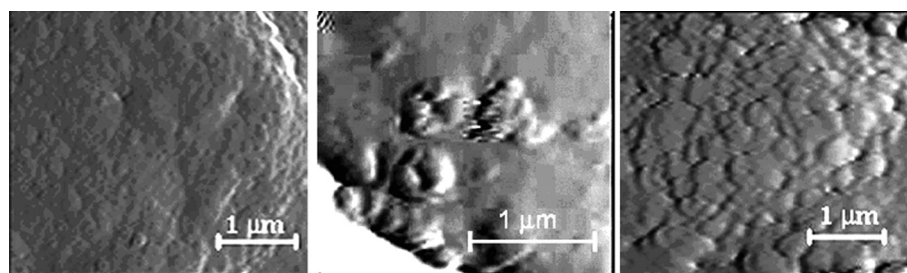


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности мембраны опухолевых клеток линии К 562: *а* – контроль; *б* – после инкубации при 4 °С с золотыми НЧ диаметром 30 нм; *в* – после инкубации при 37 °С с золотыми НЧ диаметром 30 нм

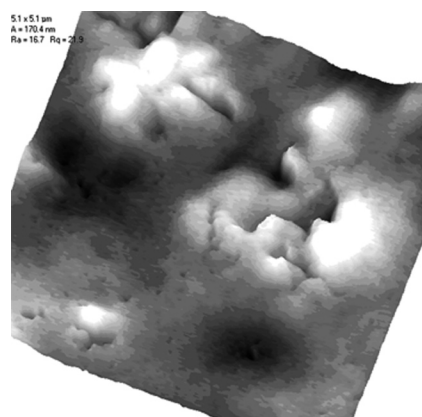


Рис. 3. Пространственное АСМ-изображение клеток К 562, область сканирования 5,1×5,1 мкм

В результате исследования лимфоцитов, инкубированных с УНТ, установлено, что УНТ существенно не влияют на морфологию и структурные особенности мембраны лимфоцитов. В свою очередь НЧ серебра в конечной концентрации 100 мкг/мл (использовалась суспензия НЧ) повреждают клетки.

Заключение. Атомно-силовая микроскопия позволяет визуализировать характер взаимодействия НЧ с биологическими клетками с высоким пространственным разрешением, а также проследить за изменениями структуры клеточной мембраны, вызванными этим взаимодействием. Кроме того, данный метод дает возможность получить информацию о распределении НЧ

на поверхности клетки и степени их агрегации. Однако в случае проникновения частицы внутрь клетки следует использовать другие методы контроля.

В настоящее время ведутся работы по изучению взаимодействия НЧ серебра с клетками лимфоцитов человека и последствий этого взаимодействия. Данные исследования направлены на выяснение потенциальных токсических эффектов НЧ на живые клетки, изучение корреляции цитотоксических свойств с физической природой, способом получения, структурой и размером НЧ.

Список использованных источников

1. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective / M. Auffan [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2009. – Vol. 4. – P. 634–641.
2. Klausner R. D. Receptor-mediated endocytosis of transferrin in K562 cells / R. D. Klausner, J. Van Renswoude, G. Ashwell // J. Biol. Chem. – 1983. – Vol. 258, N 8. – P. 4715–4724.
3. Nanoparticle targeting at cells / J. M. de la Fuente [et al.] // Langmuir. – 2003. – Vol. 22, N 7. – P. 3286–3293.
4. Кольман, Я. Наглядная биохимия / Я. Кольман, К.-Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 470 с.

НОВЫЕ МЕТОДИКИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

В. С. Меркулов

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

Эллипсометрия – прецизионный оптический метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением по глубине и микронным разрешением в плоскости [1, 2]. Она широко применяется в микроэлектронике и оптике для контроля оптических параметров структур, толщины слоев, микрорельефа, качества поверхности и адсорбции. Эллипсометрия может использоваться в реальном масштабе времени в процессе роста многослойных структур, причем точность определения толщины пленок достигает 0,1 нм, что важно для развития нанотехнологий. Использование микроскопии ближнего поля открывает принципиальную возможность достижения разрешения в плоскости на уровне десятков нанометров.

Обычно эллипсометр (рис. 1) состоит из последовательно расположенных источника света, поляризатора, компенсатора, объектива, фокусирующего свет на заданный участок поверхности исследуемого образца, который установлен с возможностью перемещения в заданной плоскости, а также из выходного объектива, анализатора и фотоприемника. Работа эллипсометра основана на измерении поляризации света, отраженного от поверхности образца, с последующим определением на основе этих измерений оптических параметров поверхности и пленочных структур. В сканирующем эллипсометре измерения проводятся в автоматическом режиме в процессе сканирования исследуемой поверхности, результаты отображаются в реальном времени в виде топограммы измеряемых характеристик на компьютере. Основная трудность при сканировании поверхности образца связана с тем, что необходимо изменять

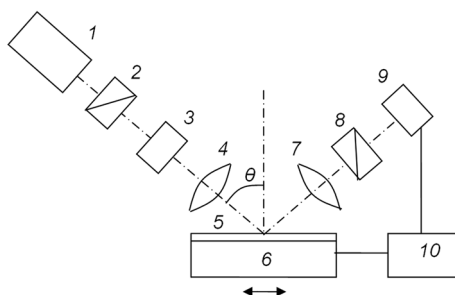


Рис. 1. Схема эллипсометра: 1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – компенсатор; 4 – объектив; 5 – образец; 6 – устройство перемещения; 7 – выходной объектив; 8 – анализатор; 9 – фотоприемник; 10 – компьютер

либо угол падения, либо длину волны света для получения максимальной информации о характеристиках образца. Из-за геометрии устройства трудно использовать высокоапертурные объективы, так как ось объектива должна находиться под значительным углом к поверхности образца, в связи с чем разрешающая способность в плоскости ограничивается на практике 10 мкм.

В таблице приведены характеристики некоторых серийных сканирующих эллипсометров.

Характеристики сканирующих эллипсометров

Характеристика	МИКРОСКАН (ИФП СОРАН)	RUDOLPH/ США AutoELL II	Gaertner/ США L115S	SENTECH/ Германия SE400	PHILIPS/ Нидерланды SD2300
Погрешность измерений: толщины пленки, Å показателя преломления, нм	± 3 ± 0,005	± 3–10 ± 0,01	± 8 ± 0,01	± 5 ± 0,005	± 5 ± 0,005
Минимальное время единичного измерения, мс	0,001	12000	100	250	1000
Пространственное разрешение, мкм	10	25	15	50	10
Область сканирования, мм	150×150	152×152	300×300	150×150	200×200
Цена, долл.	45000	110000	95000	120000	98000

В настоящей работе рассматривается схема сканирующего эллипсометра с высокоапертурным объективом, ось которого перпендикулярна поверхности образца (рис. 2). Дополнительно введена светоделительная пластинка, а фотоприемник выполнен матричным для обеспечения многоугловых измерений в процессе сканирования. Диафрагма используется для ограничения размера пятна света на поверхности образца в режиме микроскопии ближнего поля.

Предпочтительно, но не принципиально, чтобы элементы матричного фотоприемника располагались на концентрических окружностях, как это показано на рис. 2, б. Тогда элемент фотоприемника, находящийся на окружности

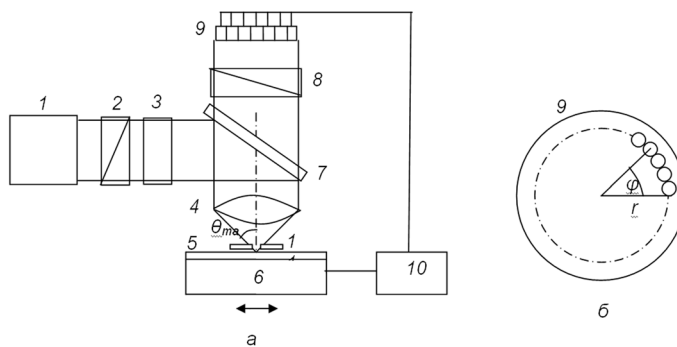


Рис. 2. Схема эллипсометра с осью объектива, перпендикулярной поверхности образца: а – общая схема (7 – светоделительная пластинка; 11 – диафрагма; остальные обозначения, как на рис. 1); б – матричный фотоприемник

радиусом r под углом φ , будет принимать пучок света, отраженного под углом $\theta = \text{arctg}(r/f)$, где f – фокусное расстояние объектива. Матрица отражения света от образца

$$R = \begin{vmatrix} R^+ + R^- \cos 2\varphi & R^- \sin 2\varphi \\ R^- \sin 2\varphi & R^+ - R^- \cos 2\varphi \end{vmatrix},$$

где $R^\pm = (R_p \pm R_s)/2$; R_p и R_s – френелевские коэффициенты отражения для волн с p - и s - поляризацией соответственно в лабораторной системе координат при $\varphi = 0$. Поляризатор и компенсатор устанавливаются таким образом, чтобы на образец падал свет с циркулярной поляризацией, а ось пропускания анализатора устанавливаем вдоль $\varphi = 0$. Тогда интенсивность света с точностью до несущественного амплитудного множителя

$$I = [1 + R^2 + 2R \cos 2(\varphi + p)] |(R_p + R_s)|^2 / 8,$$

где $R = |R^-/R^+|$, $p = \arg(R^-/R^+)/2$. Обработка сигналов элементов позволяет найти коэффициент R , фазовый сдвиг p и, следовательно, эллипсометрические параметры образца при заданном угле падения $\Psi = \text{arctg}|R_p/R_s|$ и $\Delta = \arg(R_p/R_s)$.

Для иллюстрации на рис. 3 показаны расчетные зависимости сигналов элементов фотоприемника от угла расположения элемента φ и угла падения света для пленки золота толщиной 10 нм на кремниевой подложке. При рас-

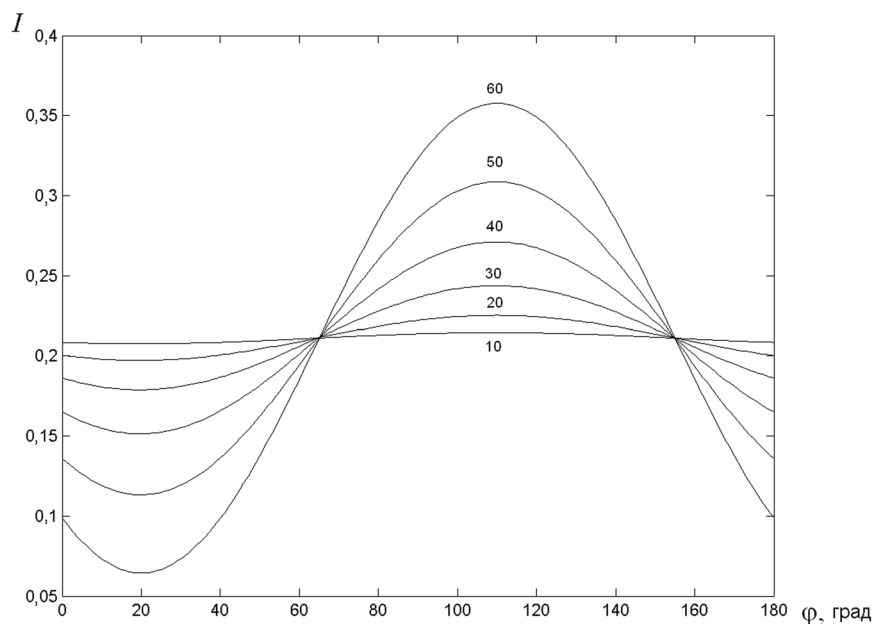


Рис. 3. Расчетные зависимости сигналов элементов фотоприемника от угла расположения элемента φ и угла падения света θ для пленки золота толщиной 10 нм на кремниевой подложке, каждая кривая обозначена числом, равным углу θ

четах были взяты следующие показатели преломления: $n_{Au} = 0,35 - 2,45i$, $n_{Si} = 4 - 0,028i$ на длине волны $\lambda = 546$ нм. Каждая кривая обозначена числом, равным углу падения света θ_0 . На рис. 4 и 5 приведены расчетные значения эллипсометрических параметров Ψ и Δ . Точки в виде кружков отвечают значениям параметров соответствующей кривой, представленной на рис. 3. Как следует из метода многоугловой эллипсометрии, решение обратной задачи позволяет из измеренных параметров Ψ и Δ найти толщину пленки и показатели преломления пленки и подложки.

Геометрия эллипсометра позволяет использовать высокоапертурные объективы микроскопов и дает возможность достигнуть разрешающей способности, близкой к теоретическому пределу $\lambda/2\sin\theta_{max}$, что составляет 0,3 мкм при $\theta_{max} = 60^\circ$ и $\lambda = 546$ нм. В режиме микроскопии ближнего поля устройство включает дополнительную диафрагму, ограничивающую размеры пятна света на поверхности образца, что позволяет еще на порядок улучшить разрешающую способность.

В заключение отметим, что сканирующая эллипсометрия отличается исключительно широкой сферой применения и может быть использована при проведении исследований в различных областях современной науки и техники.

В области физики полупроводников:

измерение оптических характеристик полупроводниковых материалов, включая синтезированные полупроводниковые квантоворазмерные структуры (сверхрешетки, квантовые точки и т. п.);

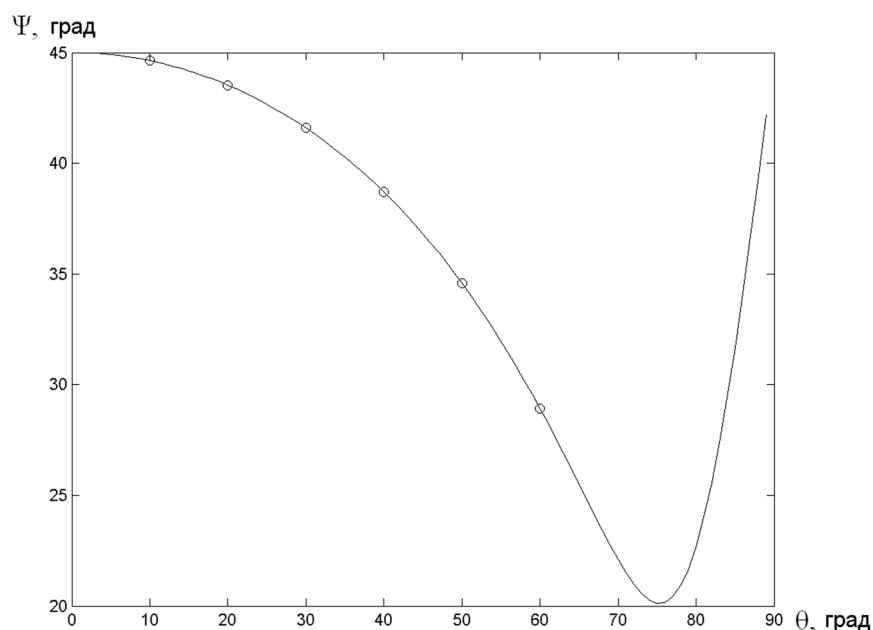


Рис. 4. Расчетная зависимость эллипсометрического параметра Ψ от угла θ

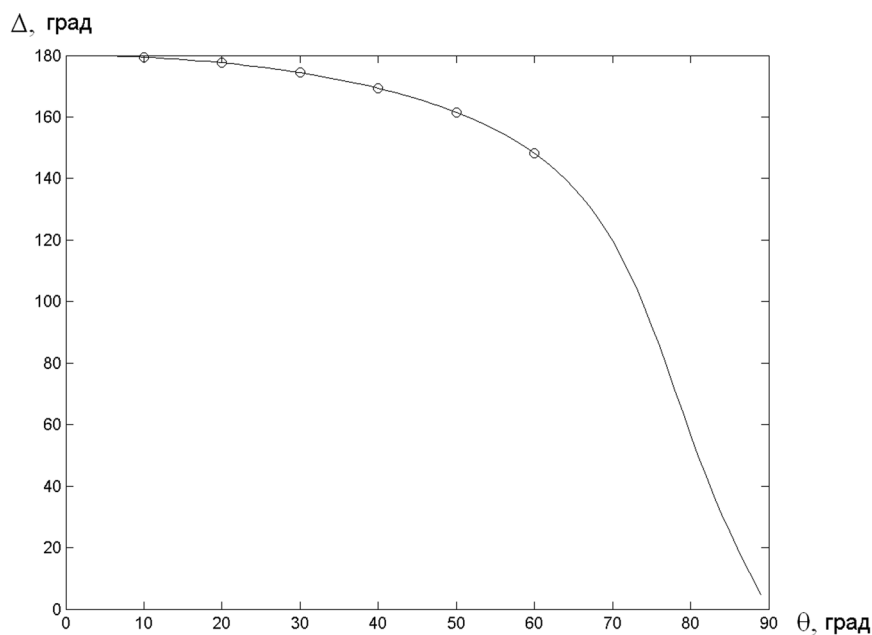


Рис. 5. Расчетная зависимость эллипсометрического параметра Δ от угла θ

исследование физических характеристик тонкопленочных структур микро- и нанометрового диапазонов: оптических постоянных, состава, кристаллического совершенства, механических напряжений и толщин слоев;

изучение межфазных границ раздела, процессов адсорбции-десорбции на поверхности твердых и жидких тел;

исследование имплантированных слоев полупроводников: процессов дефектообразования, кристаллизации и формирования полупроводниковых наноструктур;

изучение поверхности при плазмохимическом воздействии;

диагностика атомарно чистой поверхности полупроводников;

картирование оптических свойств исследуемых образцов.

В оптике:

исследование оптических свойств материалов, пьезо-, электро-, магнито-оптических эффектов;

изучение анизотропных свойств кристаллов и поверхностных пленок в кристаллооптике;

исследования объектов многослойной и градиентной оптики.

В электрохимии:

изучение процессов коррозии металлов;

исследование начальных стадий зародышеобразования при электролизе;

изучение процессов роста-растворения анодных окислов.

В органической химии:
исследование структурных свойств и оптических характеристик полимерных пленок, включая пленки Лэнгмюра-Блоджетт;
изучение адсорбции органических молекул на межфазных границах.
В биологии и медицине:
изучение адсорбции белков и иммунологических реакций;
исследования свертываемости крови;
изучение клеточных структур;
исследования глазных сред.
Сканирующая спектроскопия используется также в других областях: геологии, метеорологии, экологии, криминалистике, при изучении свойств новых материалов и технологии их обработки.

Список использованных источников

1. Азам, Р. М. А. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. М. А. Азам, Н. М. Башара. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
2. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В. А. Швец [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3. – С. 72–84.

МЕТОД СТАТИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

И. В. Погоцкая¹, Т. А. Кузнецова², С. А. Чижик³, С. М. Айзикович⁴

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

⁴Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Выполнена оценка локальных упругих характеристик пленок Ленгмюра–Блоджетт методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме статической силовой спектроскопии с использованием математической модели контактного деформирования слоистых систем.

Введение. Развитие современной микросистемной техники базируется на создании тонких слоев и покрытий (10–100 нм), которые являются рабочими элементами многих устройств. Обеспечение механической прочности данных слоев необходимо для качественного и надежного функционирования микро-электромеханических систем. Таким образом, оценка упругих характеристик

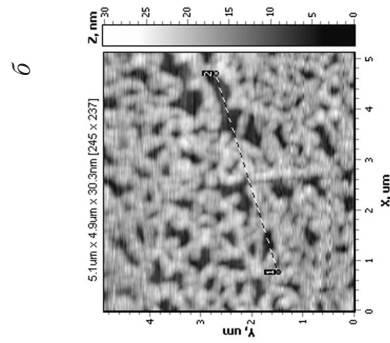
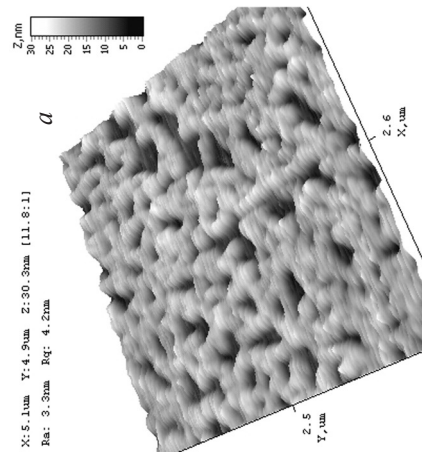
покрытий малой толщины с учетом влияния подложки является актуальной задачей, решать которую предлагается с использованием метода силовой спектроскопии АСМ. В работе выполнена оценка упругих характеристик слоев нанометровой толщины, в том числе градиентных покрытий, с помощью теории контактного деформирования слоистых систем. Предполагается, что градиентные покрытия, в которых физико-механические свойства плавно изменяются по толщине, обладают большей прочностью по сравнению со слоями с неизменными характеристиками, что делает их перспективными для применения в деталях и устройствах, где необходима повышенная надежность, например в биоимплантатах.

Объект исследования. Материалом исследования были полимерные покрытия: поливинилпиридин (ПВП) толщиной 14–19 нм (рис. 1); пленка полиметилметакрилата (ПММА) (рис. 2) толщиной 1,6–5 нм; двухслойное покрытие, состоящее из слоя ПММА с нанесенным на него слоем ПВП (ПММА+ПВП), суммарной толщиной 15–20 нм (рис. 3). Покрытия сформированы методом Легмюра–Блоджетт (ЛБ) при силе поверхностного натяжения 11 мН/м на кремниевой подложке [1]. Пленка ПВП представляет собой сетчатую структуру, в которой присутствуют как ячейки, так и участки сплошного слоя (рис. 1, а, б). Аналогичная структура наблюдается и у градиентного покрытия «ПММА+ПВП» (рис. 3, а, б).

Метод исследования. Исследование поверхностей ЛБ-пленок и проведение статической силовой спектроскопии, позволяющей получить кривые зависимости нагрузки от расстояния зонд-образец [2, 3], выполняли с использованием атомно-силового микроскопа «НТ-206» (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) и стандартного кремниевого зонда NSC 11 («Micromash Co», Эстония) с радиусом закругления 30 нм для образцов ПВП и ПММА и 40 нм для двухслойного покрытия ПММА+ПВП. Радиус закругления контролировали по тестовым решеткам TGT (НТ-МДТ, Россия). Жесткость консоли составляла 50 Н/м. Калибровка изгиба консоли проводилась с помощью процедуры сближения зонда с достаточно жесткой поверхностью покрытия WN.

Традиционно расчет упругих свойств материала проводится с использованием теории Герца в предположении однородности механических свойств исследуемого образца по глубине. Корректная оценка модуля упругости слоев малой толщины, особенно в нанометровом диапазоне, требует использования подхода, учитывающего влияние подложки, упругие свойства которой отличаются от свойств исследуемого покрытия.

Результаты индентирования оценивают на основании полученной экспериментальной зависимости глубины индентирования h от величины приложенной нагрузки P [2, 3]. При этом важно оценить соотношение между радиусом круга контакта a и толщиной измеряемого слоя δ . Деформацию покрытий в диапазоне $a \leq \delta$ принято считать упругой [4]. Взаимодействие зонда и образца для малых радиусов пятна контакта ($a < 0,32\delta$) описывается с помощью теории Герца. В случае радиуса пятна контакта, находящегося в диапазоне



б

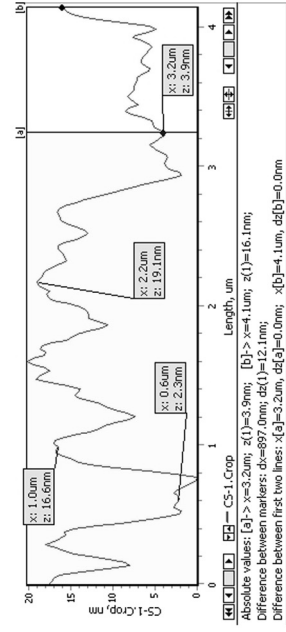
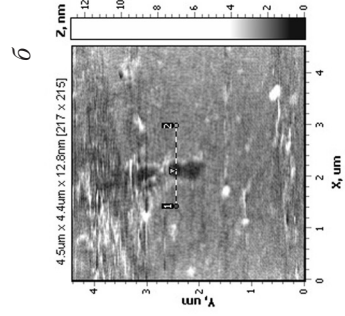
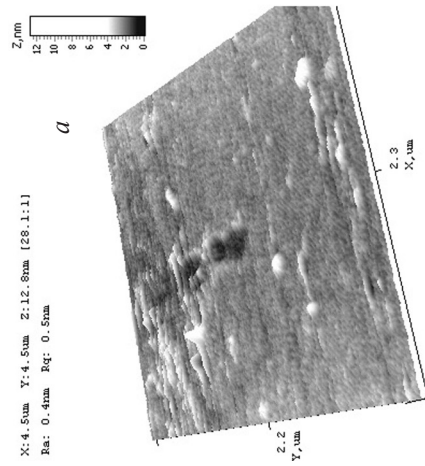


Рис. 1. 3D-изображение поверхности пленки ПВХ (а), 2D-изображение поверхности ПВХ с отмеченной линией профиля (б), изображение линии профиля рельефа поверхности ПВХ, необходимое для определения толщины покрытия (в), изображение



б

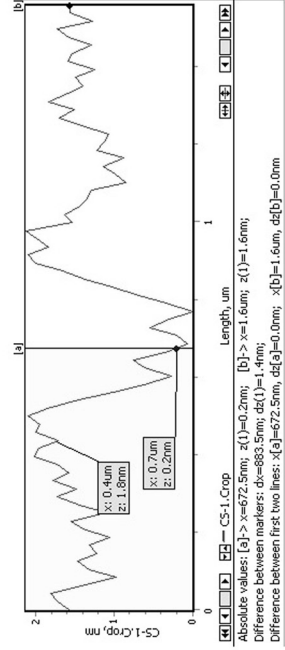


Рис. 2. 3D-изображение поверхности пленки ПММА с углублением, полученным АСМ для определения толщины пленки (а); 2D-изображение поверхности ПММА с отмеченной линией профиля (б), изображение линии профиля рельефа поверхности ПММА (в)

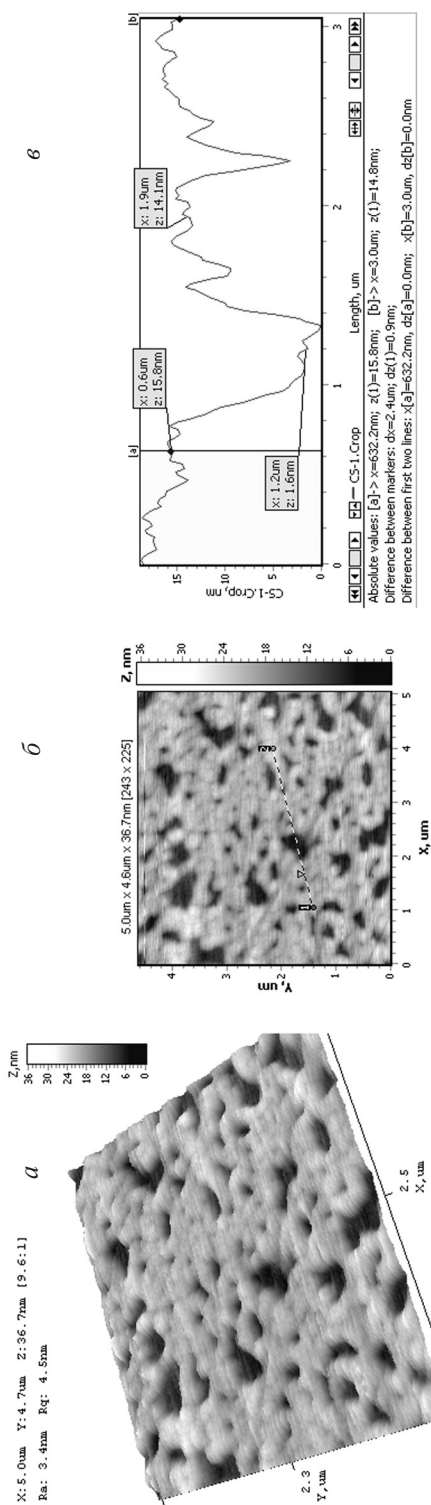


Рис. 3. 3D-изображение поверхности двухслойного покрытия, состоящего из слоя ПММА с нанесенным на него слоем ПВП (а); 2D-изображение поверхности двухслойного покрытия ПММА+ПВП с отмеченной линией профиля (б); изображение линии профиля рельефа поверхности покрытия ПММА+ПВП (в)

$0,32\delta-4\delta$, взаимодействие описывается с помощью теории контактного деформирования слоистых систем [4–7]. Количественное описание упругого взаимодействия зонда с поверхностью образца при условии $a > 4\delta$ является некорректным [4]. При проведении эксперимента следует также подбирать радиус индентора для определенной толщины слоя. Выражения для модуля упругости тонкого слоя имеют вид

$$E_1 = \frac{3PR(1-\mu_1^2)}{4a^3} \quad (1)$$

при $a < 0,32\delta$;

$$E_1 = \left[\frac{0,58 \left(\frac{1-\mu_2^2}{E_2(1-\mu_1^2)} \right)^{0,05}}{\mu_1^{0,36}} \left(\frac{\delta}{a} \right)^{0,33} \times \frac{3PR(1-\mu_1^2)}{4a^3} \right]^{1/0,95} \quad (2)$$

при $0,32\delta \leq a < 2\delta$;

$$E_1 = \frac{0,52}{\mu_1^{0,41}} \frac{\delta}{a} \times \left(\frac{4a^3}{3PR(1-\mu_1^2)} - \frac{(1-\mu_2^2)}{E_2(1-\mu_1^2)} \right)^{-1} \quad (3)$$

при $2\delta \leq a \leq 4\delta$. Здесь R – радиус индентора; P – внешняя сила (сила, приложенная к индентору); δ – толщина слоя; a – радиус круга контакта; h – глубина внедрения индентора в слой; μ_1 , E_1 – коэффициент Пуассона и модуль

упругости тонкого слоя соответственно; μ_2 , E_2 – коэффициент Пуассона и модуль упругости подложки соответственно.

Зависимость между глубиной погружения индентора в поверхность тонкого слоя и радиусом круга контакта представляет собой выражение $h = Aa^2 / R$, где $A = -0,0108(\delta/a) + 0,1805\delta/a + 0,5495$ для слоев малой толщины и $A = 1$ для блочных материалов. Радиус контакта определяется следующим образом: $a = 0,9099(-0,1805\delta + 0,2373\sqrt{\delta^2 + 39,0279hR})$.

Необходимо учесть ограничения на радиус острия сферического индентора R . Ограничивается также отношение характеристик слоя и подложки:

$$0,10323 \frac{\delta^2}{h} \leq R \leq 9,5 \frac{\delta^2}{h}, \text{ где } h < R; \quad 0,001 \leq \frac{E_1}{E_2} \frac{1-\mu_2^2}{1-\mu_1^2} \leq 2; \quad (4)$$

$$0,25 \leq \mu_1 \leq 0,5; \quad 0,25 \leq \mu_2 \leq 0,5.$$

Значения толщин слоев δ , нагрузки P , глубины погружения индентора в слой h , используемые в расчетах, определялись экспериментально методом АСМ. Параметр δ определялся при исследовании морфологии поверхности для ПВП и ПММА+ПВП по высоте складок пленки, для ПММА – по глубине царапины, нанесенной на поверхность. Параметры P и h находились по кривым зависимости величины изгиба консоли от величины сближения зонда и поверхности.

Результаты исследования. Методом АСМ определены морфология поверхности пленок ЛБ: ПВП, ПММА и ПММА+ПВП. В результате проведения статического сканирования исследуемых образцов получены их 2D- и 3D-изображения и определены толщины покрытий по линиям профиля рельефа поверхности (рис. 1–3).

Результатом проведения процедуры статической силовой спектроскопии является график зависимости величины изгиба консоли АСМ-зонда от величины перемещения поверхности образца по отношению к острию (рис. 4).

Сочетание экспериментального метода статической силовой спектроскопии и теории контактного деформирования слоистых систем [1–4] позволило

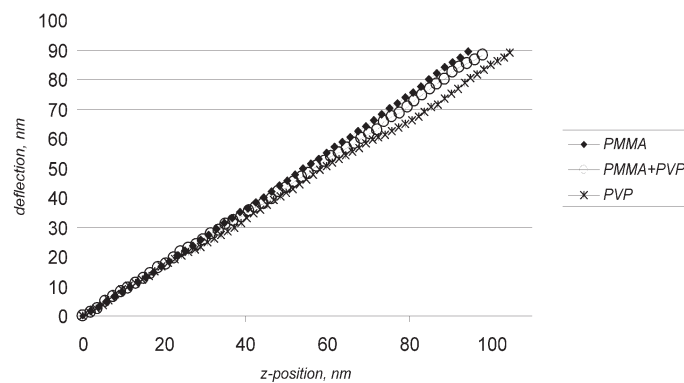


Рис. 4. Зависимость изгиба консоли АСМ-зонда от расстояния зонд–образец

рассчитать модули упругости тонких покрытий ПВП, ПММА и ПММА+ПВП толщиной 5–20 нм с учетом влияния подложки (рис. 5, 6). Коэффициенты Пуассона слоев полагались равными 0,3. Значения модулей упругости слоев для ПММА в диапазоне 2–4,5 нм составили 3,37–4,77 ГПа, для ПВП и двухслойного покрытия ПММА+ПВП в диапазоне 5–10 нм – соответственно 4,9–6 и 5,46–9 нм.

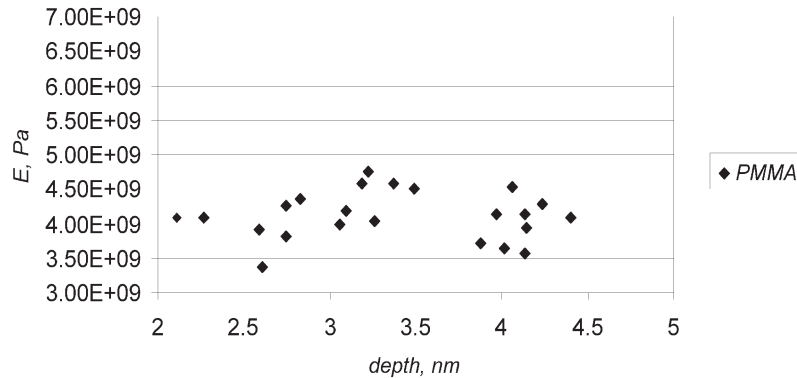


Рис. 5. Зависимость локального модуля упругости образцов ПММА от глубины деформирования материала

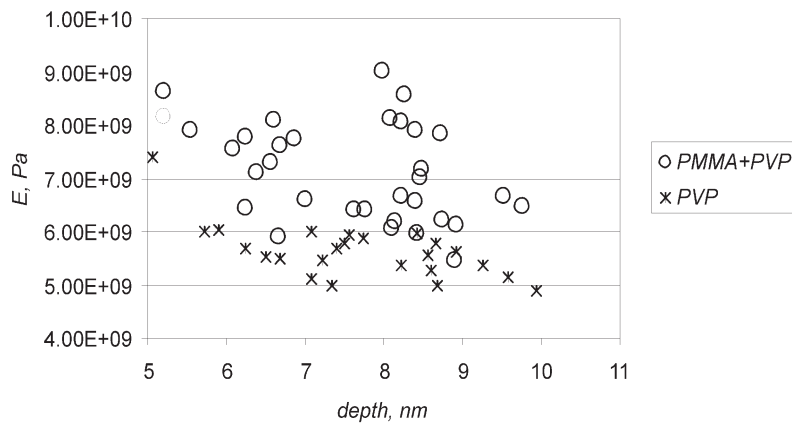


Рис. 6. Зависимость локального модуля упругости образцов ПВП, ПММА+ПВП от глубины деформирования материала

Значения модуля упругости поверхностных слоев определены в предположении, что контакт между зондом и покрытием является упругим. Также следует отметить, что образец ПВП обладает менее упругими характеристиками по сравнению с градиентным покрытием ПММА+ПВП той же толщины. Таким образом, наличие тонкой прослойки ПММА толщиной 1,6–4 нм между подложкой и слоем ПВП является причиной более упругого поведения двухслойного покрытия по сравнению с однослойным.

Заключение. Сочетание экспериментального метода АСМ в режиме статической силовой спектроскопии при корректно выбранном радиусе острия индентора и теоретической модели контактного деформирования слоистых систем, учитывающей толщину покрытия и влияние подложки, эффективно при определении локального модуля упругости наноструктурных материалов.

Значения модулей упругости ЛБ-пленок составили 3,37–4,77 ГПа для ПММА в диапазоне 2–4,5 нм, 4,9–6 ГПа для ПВП, 5,46–9 ГПа для двухслойного покрытия ПММА+ПВП, в диапазоне 5–10 нм. В работе показана возможность определения модуля упругости поверхностного слоя упругих свойств покрытий толщиной около 5 нм в предположении упругого характера контакта острия зонда и покрытия.

Список использованных источников

1. Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155, № 3. – С. 443–480.
2. Суслов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 73–89.
3. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.
4. Айзикович, С. М. Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред / С. М. Айзикович [и др.]. – М.: Физматлит, 2006. – 240 с.
5. Макушкин, А. П. Напряженно-деформируемое состояние упругого слоя при внедрении в него сферического индентора. 1. Определение контактного давления / А. П. Макушкин // Трение и износ. – 1990. – Т. 11, № 3. – С. 423–434.
6. Chizhik, S. A. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning probe microscopy / S. A. Chizhik [et al.] // Langmuir. – 1998. – Vol.14, № 9. – P. 3012–3015.
7. Чижик, С. А. Силовая спектроскопия нанослоев полимеров на жесткой подложке / С. А. Чижик [и др.] // Материалы конф. БелСЗМ-4, г. Гомель, 24–25 окт. 2000 г. – Гомель, 2000. – С. 14–18.

МЕТОД ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНЫХ УПРУГИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК НА БАЗЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Е. С. Дрозд, С. А. Чижик

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

Работа посвящена проблеме экспериментального определения модуля упругости биологических объектов с помощью атомно-силового микроскопа. Особое внимание уделено выбору математической модели для расчета локального модуля упругости. Предлагается новый способ определения модуля упругости методом отрыва сферического индентора, в качестве которого используется зонд атомно-силового микроскопа.

Введение. В настоящее время большое количество исследовательских работ связано с оценкой структурных особенностей клеточной поверхности

и локальных механических свойств при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ). Измерение локального модуля упругости представляет интерес как с точки зрения изучения экспериментальных воздействий на клетку патогенных факторов или фармакологических препаратов, так и с точки зрения изучения динамики механических свойств клеток при клеточной миграции в процессе дифференцировки и клеточного старения [1–3]. Метод оценки упругих свойств материалов заключается в измерении способности материала противостоять внедрению в него жесткого индентора под действием контролируемой приложенной силы. Известно, что при деформировании поведение эластомеров (вязкоупругих полимерных материалов) в значительной степени определяется временем и скоростью деформирования [4–6]. Этим осложняется определение механических характеристик биологических мембран: трудно создать эталонные образцы, значения характеристик биологических объектов зависят от скорости движения индентора при нагружении и времени нахождения индентора в контакте. Кроме того, актуальны вопросы интерпретации данных, полученных в ходе эксперимента и выбора адекватной модели, описывающей контактное взаимодействие исследуемого материала с АСМ-зондом. Данная работа посвящена проблеме экспериментального определения модуля упругости биологических объектов с помощью атомно-силового микроскопа. Предлагается новый способ определения модуля упругости методом отрыва сферического индентора, в качестве которого используется зонд атомно-силового микроскопа.

Силовая спектроскопия – это способ определения модуля упругости материалов по силовым кривым (зависимости глубины внедрения индентора от приложенной нагрузки), полученным с помощью АСМ. Суть данного метода состоит в реализации контактного деформирования исследуемого объекта острием АСМ-зонда и определении зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними [7]. Для определения модуля упругости исследуемого образца чаще всего используется математическая модель Герца. Данная модель предполагает, что материалы соприкасающихся тел однородны и изотропны, нагрузка вызывает в зоне контакта только упругие деформации, площадка контакта мала по сравнению с поверхностями тел, а силы давления нормальны к поверхности соприкосновения (силами трения пренебрегают) [8]. Однако существенным недостатком данного способа является недостаточная точность в случае исследования вязкоупругих материалов, в том числе и биологических объектов. Это обусловлено тем, что математическая модель Герца не соответствует реальному вязкоупругому поведению материалов, и, кроме того, при исследовании биологических объектов нарушается условие однородности и изотропности.

Цель настоящей работы – оценка модуля упругости биологических клеток.

Материалы и методы. Венозную кровь, предварительно стабилизированную гепарином, фиксировали 1,5%-ным раствором глутарового альдегида в течение 30 мин, после чего эритроциты отделяли от плазмы путем центри-

фугирования в течение 3 мин при 1500 об/мин. Полученный эритроцитарный осадок трехкратно отмывали от фиксатора в буферном растворе, а затем три раза в дистиллированной воде. После этого красные клетки крови наносили на обезжиренную стеклянную поверхность и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Исследование упругих свойств мембраны эритроцитов осуществляли при помощи специализированного экспериментального комплекса, совмещающего функции сканирующей зондовой (АСМ NT-206, ОДО «Микротест-машины», Беларусь) и оптической микроскопии (оптическая система, НПРУП «ЛЭМТ» БелОМО, Беларусь). Процедуру статической силовой спектроскопии выполняли кремниевым зондом CSC38 («MikroMasch» Co., Эстония) после некоторого «затупления» острия. Радиус закругления острия составлял около 40 нм (определяли путем сканирования тестового образца), а коэффициент жесткости консоли – 0,03 Н/м (согласно спецификации производителя зондов).

Результаты и обсуждение. При определении модуля упругости различных материалов посредством АСМ решается контактная задача теории упругости [9]. Если модуль упругости индентора на много порядков превышает модуль упругости исследуемого материала, то процесс индентирования можно рассматривать как внедрение абсолютно жесткой сферы в исследуемый материал и для расчета локального модуля упругости в точке исследуемой поверхности используют следующую формулу:

$$E = \frac{3}{4}(1-\nu^2) \frac{k}{R^{1/2}} \frac{Z_{defl}}{(Z_{pos} - Z_{defl})^{3/2}}, \quad (1)$$

где ν – коэффициент Пуассона образца; R – радиус закругления острия зонда; k – коэффициент жесткости; Z_{pos} – положение зонда относительно начального положения; Z_{defl} – величина изгиба консоли.

Для определения модуля упругости биологических объектов предлагается использовать уже известную процедуру силовой спектроскопии, но расчет производить с учетом сил адгезии, влияние которых существенно в случае исследования биологических объектов. Предлагаемый способ определения модуля упругости высокоэластичных материалов методом отрыва сферического индентора создан на основе модели Джонсона–Кенделла–Робертса (ДЖКР) и включает в рассмотрение силы внеконтактного взаимодействия до момента наступления контакта острия с поверхностью, а также после выхода острия из контакта [10]. Способ заключается в учете сил внеконтактного взаимодействия после выхода острия из контакта. Внеконтактные силы взаимодействия определяются следующим образом:

$$F_{JKR} \left(\frac{z}{z_c} \right) = \left(\frac{z}{z_c} \left(\frac{F_{JKR}}{P_c} \right) \right)^{-1}, \quad (2)$$

где зависимость контактных сил от зазора острие–образец задана в неявном виде:

$$\frac{z}{z_c} = \begin{cases} -\left(3\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c}+1}-1\right)\left[\frac{1}{9}\left(\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c}+1}+1\right)\right]^{1/3}, & z/z_c \leq 3^{-2/3}, \\ \left(3\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c}+1}+1\right)\left[\frac{1}{9}\left(1-\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c}+1}\right)\right]^{1/3}, & 3^{-2/3} \leq z/z_c \leq 1, \end{cases} \quad (3)$$

$$z_c = \frac{1}{3R}\left(\frac{3RP_c}{k_s}\right)^{2/3}, \quad P_c = \frac{3}{2}\pi R\Delta\gamma, \quad \Delta\gamma = \frac{|F_{LJ}|}{2\pi R}.$$

Здесь z_c является точкой отрыва при разделении контакта зонда и образца; z – положение острия, нм; F_{LJ} – внеконтактные силы взаимодействия, нН; R – радиус закругления острия, нм; $\Delta\gamma$ – удельная поверхностная энергия.

Рассмотрим систему зонд–образец. Выразим из (3) приведенный модуль упругости:

$$k_s = \frac{3RP_c}{(3Rz_c)^{3/2}}. \quad (4)$$

С другой стороны, приведенный модуль упругости можно представить в виде

$$\frac{1}{k_s} = \frac{3}{4}\left(\frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2}\right), \quad (5)$$

где ν_1 – коэффициент Пуассона образца; ν_2 – коэффициент Пуассона острия; E_1 – модуль Юнга образца, Па; E_2 – модуль Юнга острия, Па.

В предположении, что материал острия зонда является намного более жестким по сравнению с исследуемым материалом, выражение для нахождения локального модуля упругости исследуемого образца имеет вид

$$E = \frac{3z_{defl}k(1-\nu^2)}{4(3Rh^3)^{1/2}}, \quad (6)$$

где E – модуль Юнга образца, Па; z_{defl} – изгиб консоли, нм; k – жесткость консоли, Н/м; ν – коэффициент Пуассона образца; R – радиус закругления острия, нм; h – разность между координатой точки контакта острия зонда с исследуемой поверхностью при подводе и координатой точки отрыва острия зонда от исследуемой поверхности, нм.

Поскольку точка отрыва z_c не совпадает с точкой контакта z_{cont} , то участок от z_{cont} до z_c описывает адгезионное взаимодействие материала с острием

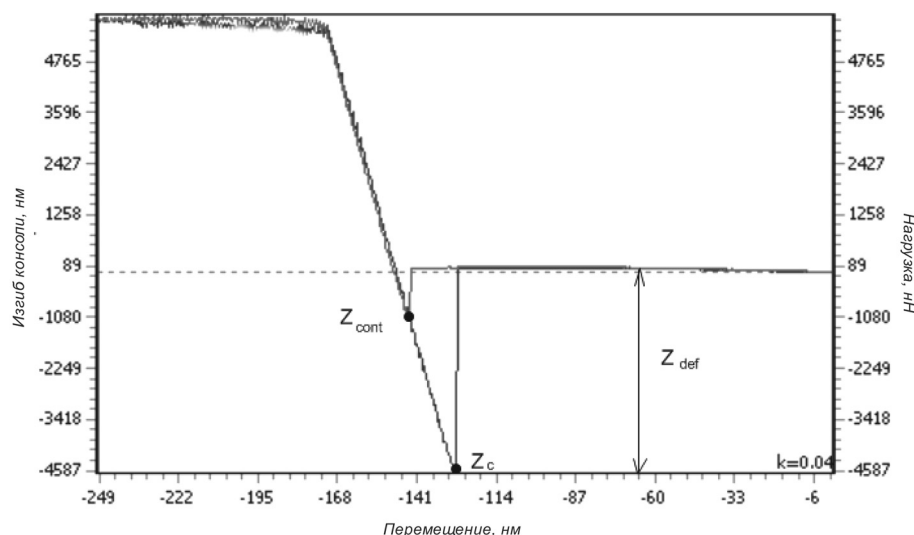


Рис. 1. Кривая подвода-отвода, полученная в режиме силовой спектроскопии: z_{cont} – точка контакта индентора с поверхностью клетки; z_c – точка отрыва индентора от поверхности

зонда (рис. 1). Важно отметить, что h определяется как разность между координатами точки контакта и точки отрыва ($z_{cont} - z_c$). Таким образом, на данном участке происходит деформация путем растяжения поверхности исследуемого образца. Значение h , отличное от нуля, демонстрирует гистерезис адгезии. Так, при удалении зонда от поверхности образца в результате адгезионного взаимодействия острия зонда с поверхностью образца последняя деформируется путем растяжения вплоть до момента отрыва (рис. 2).

С использованием описанного выше метода, а также модели Герца и ДКР нами были исследованы вязкоупругие свойства эритроцитов. В таблице представлены результаты оценки локального модуля упругости E по трем моделям: модели Герца, модели ДКР и предлагаемому методу внедрения и отрыва сферического индентора (на «отрыв»).

Как видно из таблицы, значение локального модуля упругости эритроцитов, рассчитанное по предлагаемой модели на «отрыв», ниже, чем значение

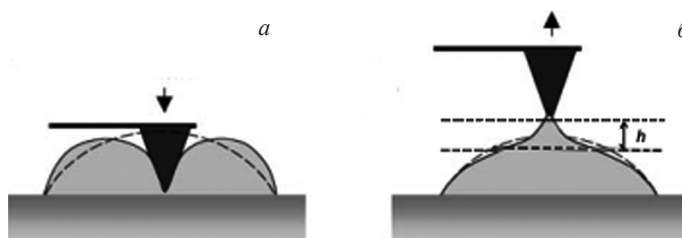


Рис. 2. Взаимодействие индентора с клеткой при подводе и отводе зонда в режиме силовой спектроскопии: a – деформация сжатия (модель Герца); b – деформация растяжения (модель на «отрыв»)

данного параметра, полученное при расчете по модели Герца и по модели ДКР. Это согласуется с сутью предлагаемого подхода, поскольку данный метод оценки учитывает действие сил адгезии и позволяет определить упругие свойства мембраны при ее растяжении. При использовании модели Герца под E понимаются не только упругие свойства мембраны клетки, но и свойства подлежащего цитоскелета, вследствие чего значение, полученное при расчете по данной модели, получается выше, чем на «отрыв». В свою очередь, при использовании модели ДКР значение нагрузки занижено, поскольку при расчете модуля упругости не учитывается нагрузка, обусловленная действием сил притяжения, и в результате получаемые значения оказываются завышенными.

Значение локального модуля упругости эритроцитов E , кПа ($X \pm S_x$)

Глубина внедрения, нм	Модель Герца (E_r)	Модель ДКР ($E_{\text{дкр}}$)	На «отрыв» (E_o)	$E_{\text{дкр}}/E_r$	$E_{\text{дкр}}/E_o$	E_r/E_o
30	415,83±26,01	1534,84 ±32,01	103,16 ±7,05	3,7	14,9	4,1
60	331,14±29,61	826,87±36,51	103,16 ±7,05	2,5	8,1	3,2

Оценка упругих свойств биологических клеток требует разработки не только экспериментальных, но и теоретических подходов, которые позволяли бы описывать происходящие при индентировании процессы максимально точно. При использовании модели Герца для оценки механических свойств биологических объектов нарушаются некоторые условия, лежащие в основе самой модели, что, безусловно, влияет на получаемые результаты. Прямое использование модели ДКР затруднительно, поскольку зависимость контактных сил от расстояния между зондом и поверхностью образца задана в неявном виде. Кроме того, значения модуля упругости оказываются завышенными из-за невозможности учета действия сил притяжения. Предлагаемый способ определения модуля упругости высокоэластичных материалов методом отрыва сферического индентора учитывает действие сил адгезии, влияние которых существенно при изучении биологических объектов, и представляет собой исследование упругих свойств материалов при их растяжении.

Заключение. При оценке локальных упругих свойств биологических клеток предлагается включать в рассмотрение силы внеконтактного взаимодействия до момента наступления контакта острия с поверхностью, а также после выхода острия из контакта. Предлагаемый способ применим для контактов, характеризующихся относительно низкой жесткостью, высокими силами адгезии и большими радиусами острия, и позволяет повысить точность измерения модуля упругости высокоэластичных материалов за счет учета действия сил адгезии.

Список использованных источников

1. Czajkowski, D. M. Atomic force microscopy in structural biology: from the subcellular to the submolecular / D. M. Czajkowski, H. Iwamoto, Zh. Shao // J. of Electron Microscopy. – 2000. – Vol. 49, № 3. – P. 395–406.

2. Radmacher, M. Studying the Mechanics of Cellular Processes by Atomic Force Microscopy / M. Radmacher // *Methods in cell biology*. – 2007. – Vol. 83. – P. 91–189.
3. Кузнецова, Т. Г. АСМ эластография – новый метод биомедицинских исследований / Т. Г. Кузнецова, М. Н. Стародубцева // *Проблемы здоровья и экологии*. – 2008. – № 1 (15). – С. 143–150.
4. Рудницкий, В. А. Испытание эластомерных материалов методами индентирования / В. А. Рудницкий, А. П. Крень; под. ред. П. П. Прохоренко. – Минск: Белорус. наука, 2007. – 227 с.
5. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy / S. A. Chizhik [et al.] // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – P. 2606–2609.
6. Дрозд, Е. С. Атомно-силовая микроскопия структурно-механических свойств мембран эритроцитов / Е. С. Дрозд, С. А. Чижик, Е. Э. Константинова // *Рос. журн. биомеханики*. – 2009. – Т. 13, № 4(46). – С. 22–30.
7. Burnham, N. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope / N. Burnham, R. J. Colton // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1989. – Vol. A7. – P. 2906–2913.
8. Свириденко, А. И. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 272 с.
9. Sarid, D. Exploring scanning probe microscopy with Mathematica / Вью Sarid. – NY: John Wiley & Sons, Inc., Interscience. – 1997. – 262 p.
10. Абетковская, С. О. Динамическая силовая спектроскопия «мягких» материалов / С. О. Абетковская, С. А. Чижик // *Тепло- и массообмен* – 2007. – 2007. – С. 323–330.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А. П. Крень¹, С. О. Абетковская², А. О. Наумов¹, С. А. Чижик²

¹*Институт прикладной физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

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

Введение. В настоящее время метод атомно-силовой микроскопии в режиме квазистатического наноиндентирования стал одним из наиболее универсальных и доступных методов оценки физико-механических свойств различных материалов (полимеров, биологических тканей, композитов и т. д.). В первую очередь это связано с развитием приборной техники, позволяющей осуществить различные режимы нагружения материалов для получения полной информации об их свойствах. Важным моментом является и тот факт, что индентирование является прямым методом измерения механических свойств, поскольку при расчетах используются такие величины, как контактное усилие (напряжение) и глубина внедрения (деформация).

Фундаментальной задачей при проведении контрольных испытаний является выбор соответствующей методики измерения, которая определяется тем, какую информацию и в каком объеме необходимо получить, чтобы объективно охарактеризовать материал, прогнозировать его поведение или дать заключение

ние о пригодности. Особое внимание в данном случае необходимо уделять материалам, свойства которых зависят от длительности измерения (обладающих вязкоупругими свойствами – ползучестью и релаксацией). Для количественного описания и прогнозирования деформационных свойств таких материалов разработан ряд методик, базирующихся на применении наследственной теории вязкоупругости [1] или моделей деформирования с заранее выбранным видом функции ползучести или релаксации [2]. Однако выражения, описывающие данные функции (например, функция Кольрауша), характеризуются наличием некоторых постоянных, точное определение которых при их большом количестве весьма затруднительно. В этой связи в настоящей работе ставилась задача разработать алгоритм определения численных значений непосредственно функций, описывающих зависимость свойств материалов от времени, в частности функции ползучести, без использования априорно заданных моделей материала, и осуществить его экспериментальную проверку на полимерных материалах.

Теоретические положения. Наноиндентирование материалов может рассматриваться как процесс вдавливания индентора в полупространство. Это означает, что размеры невосстановленного отпечатка являются пренебрежимо малыми по отношению к толщине образца и влиянием подложки можно пренебречь. Таким образом, появляется возможность применить для описания процесса вдавливания индентора положения, предложенные Ли, Раддоком и Тингом [3], к решению задачи о деформировании вязкоупругого материала. В соответствии с ними для линейного вязкоупругого полупространства, нагружаемого индентором сферической формы, связь между перемещением α и контактным усилием P запишется в виде

$$\alpha^{3/2}(t) = \frac{3(1-\mu^2)}{4\sqrt{R}} \int_0^t J(t-\tau) \frac{dP(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (1)$$

где R – радиус индентора; ν – коэффициент Пуассона; α – величина внедрения индентора в материал; $J(t)$ – функция ползучести.

Можно выделить два основных подхода для определения $J(t)$ без использования априорно заданных моделей материала. Первый подход заключается в деформировании материала по заранее контролируемой (заданной) программе нагружения. При этом уравнение, описывающее программу нагружения при подстановке в (1), должно давать возможность получить простые выражения для $J(t)$. При таком подходе предъявляются дополнительные требования к испытательному оборудованию, которое должно воспроизвести выбранный режим деформирования. В качестве одного из законов изменения нагрузки, позволяющего достаточно просто определить $J(t)$, можно рассмотреть ее изменение согласно уравнению

$$P = Vt, \quad (2)$$

где V – постоянная скорость нагружения материала. Подставляя (2) в (1), можно получить

$$J(t) = \frac{2\sqrt{\alpha R}}{V(1-\mu^2)} \frac{d\alpha(t)}{dt}. \quad (3)$$

Второй подход подразумевает вычисление $J(t)$ при произвольной программе нагружения и требует разработки алгоритма решения обратной задачи, относящейся к классу некорректных задач. Такие задачи предполагают возможность существования множества решений, удовлетворяющих поставленным условиям, и требуют максимального количества априорной информации, для того чтобы ограничить область поиска решения. Однако такой подход к определению функции ползучести может быть выходом при ограниченных возможностях испытательного оборудования, не позволяющих производить индентирование по заданной программе изменения нагрузки.

В общем случае алгоритм определения $J(t)$ для случая вдавливания сферического индентора заключается в следующем. Задается область изменения функций в уравнении (1) – отрезок $[0, T]$. Все функции заданы на дискретной равномерной сетке с шагом h . После замены переменных под интегралом уравнение (1) сводится к интегральному уравнению Вольтерра I рода:

$$\int_0^t J(\tau)K(t-\tau)d\tau = f(t), \quad (4)$$

где $f(t) = \frac{4\sqrt{R}\alpha^{3/2}(t)}{3(1-\mu^2)}$ – правая часть; $K(\tau) = \frac{dP(\tau)}{d\tau}$ – ядро.

Для нахождения ядра используется формула численного дифференцирования для равноотстоящих узлов [4]. Поскольку задача (1) является некорректно поставленной, то для ее решения применяется тихоновская регуляризация со стабилизатором I рода [5]. Интегральное уравнение аппроксимируется конечной системой линейных алгебраических уравнений, решение которой дает искомые значения $J(t)$.

Оборудование и материалы. Экспериментальные исследования проводились с помощью комплекса, совмещающего функции сканирующей зондовой и оптической микроскопии (разработан Институтом тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси совместно с ОДО «Микротестмашины» и НПЧУП «ЛЭМТ», Беларусь), при использовании стандартных кремниевых зондов радиусом от 570 до 700 нм.

Физико-механические характеристики контролируемых материалов

Номер образца	Материал	Твердость по Шору А, ед.	Эластичность по отскоку, ед.	Модуль упругости при растяжении, МПа
1	Резина на основе ИП каучука	39	61	1,7
2	Резина на основе каучука СКД	46	52	2,1
3	Резина на основе каучука БНД	61	29	4,6
4	Полиуретан	81	33	100

В качестве материалов для испытаний и проверки выдвинутых теоретических положений использовалась резина на основе искусственных каучуков и полиуретан. Физико-механические показатели материалов, полученные соответствующими методами, приведены в таблице.

Эксперимент и результаты испытаний. Экспериментальные исследования на резинах и полиуретане проводились на воздухе при различных температурах. Нагружение материала осуществлялось по нескольким программам: контролируемой с постоянной скоростью изменения усилия V (250 и 570 нН/с) и произвольной при постоянной скорости подъема столика $V_{ст}$ (27, 382 и 753 нм/с). В последнем случае величина контактного усилия определяется свойствами материала. Получение данных при индентировании неизбежно связано с наложением шума на истинные значения, возникающим из-за нестабильности и точности работы оборудования. Поскольку получаемый сигнал обрабатывается с помощью ЭВМ, то проблема его фильтрации с целью удаления шумовой компоненты была решена с помощью широко используемого в настоящее время преобразования Фурье [6]. Полученный в результате фильтрации сигнал был в значительной степени очищен от шума.

На рис. 1 показаны графики $P(\alpha)$ для образца 2 (см. таблицу), полученные при различной скорости V и $V_{ст}$, из которых четко виден вязкоупругий характер деформирования: чем выше скорость деформирования, тем больше значение P при том же значении α .

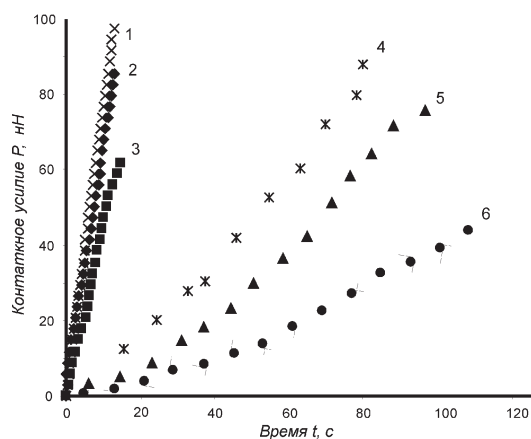


Рис. 1. Зависимость контактного усилия от перемещения при различных режимах и скоростях деформирования: 1–3 – при постоянной скорости изменения контактного усилия ($V = 713, 527, 176$ нН/с); 4–6 – при постоянной скорости подъема предметного столика микроскопа ($V_{ст} = 25, 382, 804$ нм/с). Радиус сферического острия 570 нм

На рис. 2, а показана зависимость $J(t)$, полученная с помощью предложенных алгоритмов расчета в соответствии с формулой (3) и предлагаемым алгоритмом (формула (4)) для образца 1 при ее индентировании сферическим острием радиусом $R = 570$ нм. Функция $J(t)$ носит монотонно возрастающий характер, что типично для вязкоупругих материалов. Из графика видно, что значения $J(t)$, полученные при различных программах нагружения, достаточно близки, что подтверждает правильность и правомерность использования предложенных расчетных алгоритмов. Аналогичные результаты были полу-

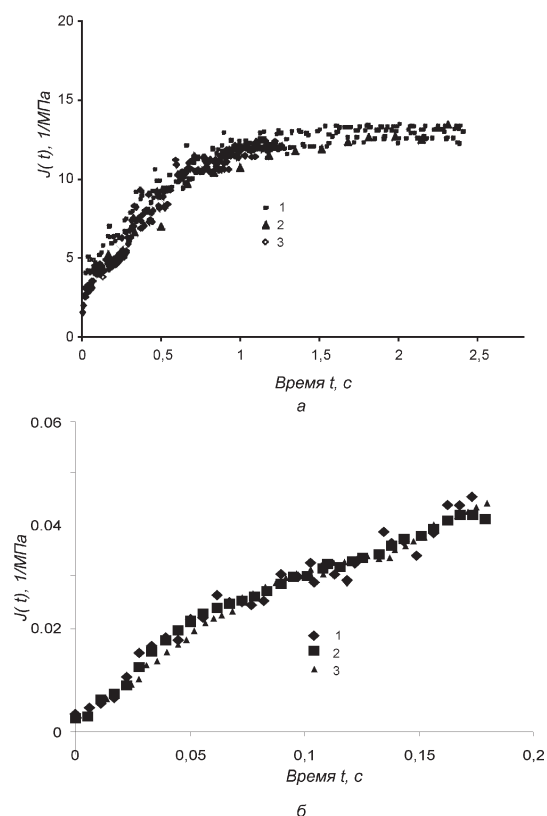


Рис. 2. Результаты определения функции ползучести при произвольной и заданной программе нагружения: *а* – для образца 1 (*1* – по уравнению (3), $V = 250$ нН/с; *2* – по уравнению (3), $V = 527$ нН/с; *3* – по уравнению (4), $V_{ст} = 27$ нм/с); *б* – для образца 2 (*1* – по уравнению (3), $V = 527$ нН/с; *2* – по уравнению (4), $V_{ст} = 27$; *3* – по уравнению (4), $V_{ст} = 382$ нм/с) при температуре 20°C

тификационной зависимости материала, поскольку известно, что релаксационные процессы, которые затрагивает квазистатическое наноиндентирование, связаны со структурой материала. Также получение кривой ползучести по данным одного измерения представляет большой интерес при проведении исследовательских работ по созданию новых материалов с заданными свойствами.

Чувствительность предложенного метода подтверждается экспериментами для различных материалов (рис. 4).

Как видно из рис. 4, различие в характере и значениях $J(t)$ весьма существенно, что позволяет говорить об эффективности предложенного метода для контроля технологического процесса изготовления материала. При численном описании этой зависимости некоторыми параметрами она может служить в качестве идентификационной. Отличие экспериментальной зависимости $J(t)$ и за-

чены и для образца 2 (рис. 2, *б*) при индентировании острием радиусом $R = 650$ нм.

Интересным также представляется оценить чувствительность функции ползучести при изменении температурных режимов индентирования. На рис. 3 показаны зависимости $J(t)$ в диапазоне температур от 20 до 40°C . Характер изменения можно полностью объяснить с помощью принципа температурно-временной аналогии (ТВА) для вязкоупругих материалов [7], согласно которому повышение температуры T эквивалентно увеличению времени воздействия [8]. Используя данный принцип, можно прогнозировать реакцию полимера при изменении условий индентирования [9].

Можно видеть, что увеличение T более интенсивно влияет на изменение $J(t)$, чем увеличение длительности измерения. Поэтому для прогнозирования отклика материала на основе ТВА предпочтительно использование именно температурных зависимостей. Не менее важным является тот факт, что $J(t)$ может применяться в качестве иденти-

висимости, заложенной в базу данных для соответствующего материала, изготовленного с соблюдением технологического процесса, будет свидетельствовать о некотором нарушении процесса производства.

Выводы. Предложен и апробирован алгоритм вычисления функции ползучести полимерных материалов при наоиндентировании с произвольной и заданной программами нагружения. Алгоритм основан на предположении о линейном вязкоупругом характере деформирования и учитывает предысторию нагружения. Расчетные алгоритмы являются универсальными и не требуют выбора некоторой априорно известной функции, которая описывает поведение материала при нагружении. Показано, что функция ползучести может использоваться для прогнозирования поведения материала при различных температурно-силовых воздействиях.

Расчет функции ползучести по приведенной схеме может использоваться по данным, полученным на испытательном оборудовании с ограниченными возможностями, не позволяющем осуществить нагружение материала по заданному закону.

Список использованных источников

1. Работнов, Ю. Н. Механика твердого тела / Ю. Н. Работнов. – М.: Наука, 1977. – 712 с.
2. Аскадский, А. А. Деформация полимеров / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1973. – 440 с.
3. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон – М.: Мир, 1989. – 510 с.
4. Kincaid, D. Numerical Analysis: Mathematics of Scientific Computing / D. Kincaid, W. Cheney. – Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, 2002. – 320 p.
5. Tikhonov, A. N. Solution of Ill-Posed Problems / A. N. Tikhonov, V. Y. Arsenin. – Winston-Wiley, NY, 1977. – 278 с.
6. Марпл, С. Л. Цифровой спектральный анализ / С. Л. Марпл. – М.: Мир, 1990. – 584 с.
7. Уорд, И. Механические свойства твердых полимеров / И. Уорд – М.: Химия, 1975. – 360 с.
8. Barbero, E. Long-term testing of trenchless pipe liners / E. Barbero, S. Rangarajan // Jour. of Test. and Eval. – 2005. – Vol. 33, N 1. – P. 1–8.
9. Barbero, E. Equivalent time temperature model for physical ageing and temperature effects on polymer creep and relaxation / E. Barbero, K. Ford // ASME Journal Eng. Mat. And Technology. – 2004. – Vol. 126. – P. 413–410.

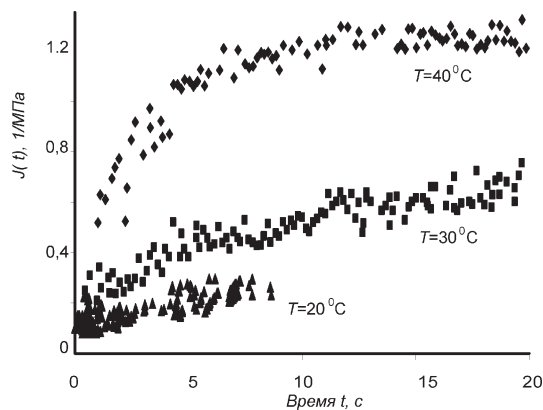


Рис. 3. Сдвиг зависимостей для функции ползучести при изменении температуры (образец 4, см. таблицу)

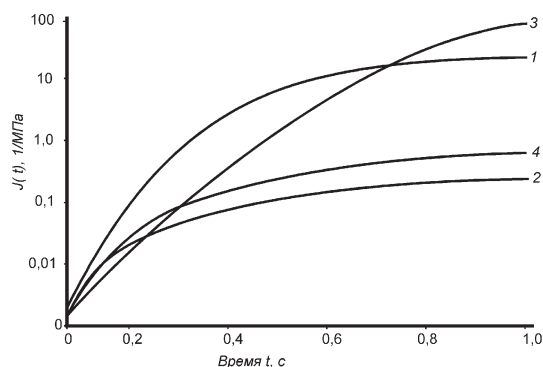


Рис. 4. Сравнительные зависимости $J(t)$ для материалов, представленных в таблице (кривые 1–4 соответствуют номерам образцов в таблице)

РАЗВИТИЕ АППАРАТНЫХ
И ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ СЗМ

ВИРТУАЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ АТОМНО-СИЛОВОЙ
МИКРОСКОПИИ И НАНОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В СОВРЕМЕННОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

М. А. Бондаренко¹, М. П. Мусиенко²,
Ю. Ю. Бондаренко¹, Л. И. Конопальцева³

¹Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина

²Черноморский государственный университет им. П. Могилы,
Николаев, Украина

³НИИВЦ приоритетных технологий оптической техники, Киев, Украина

Введение. В последнее десятилетие наблюдается существенная индустриализация и компьютеризация нашего общества. Несмотря на то, что в этот период практически не было сделано никаких знаменательных открытий, развитие таких секторов науки и техники, как инженерия, микро- и нанoeлектроника, компьютерные и информационные технологии, медицина, материаловедение и прочих достигло небывалых высот. Так, по данным ЮНЕСКО [1], в период с 2000 по 2010 г. в мире появилось свыше 40 тыс. фирм и организаций, деятельность которых связана с разработкой и внедрением современных высоких технологий, в том числе и нанотехнологий, что на 30% больше, чем в последнее десятилетие прошлого столетия. Изучение и использование таких технологий предъявляет все новые требования к квалификации, интеллекту и мобильности современного инженера-технолога, что, в свою очередь, должно закладываться в основу программы обучения будущего специалиста с университетской скамьи.

Однако, несмотря на высокую квалификацию профессорско-преподавательского состава и достаточно высокий теоретический уровень преподавания дисциплин в современном технологическом университете, а также успешное обеспечение учебного процесса новейшими компьютерными и информационно-коммуникационными технологиями, наблюдается существенное отставание лабораторно-практической базы университета от современной материально-технической базы научно-производственных комплексов и научно-исследовательских лабораторий, в которых предстоит работать будущим специалистам.

Выход из этой ситуации видится в создании виртуальных научных учебно-исследовательских лабораторий, которые ориентированы на то, чтобы хотя бы частично сгладить остроту проблемы материально-технического обеспечения учебного процесса.

Рассмотрим перспективу создания таких лабораторий в современном технологическом университете на примере работы виртуальной лаборатории (ВЛ) атомно-силовой микроскопии (АСМ) и нанометрических исследований, созданной на базе Международного учебно-научного Центра «Микронанотехнологии и оборудование» (МУНЦ МНТО), организованного при кафедре физики Черкасского государственного технологического университета (Украина).

Структура и основные задачи виртуальной лаборатории. Существующие сегодня немногочисленные ВЛ ограничены в своих функциях и представляют, скорее всего, виртуальные лабораторные работы, демонстрационные материалы либо виртуальные приборы (например, виртуальное электро- и радиоизмерительное оборудование фирмы «АКТАКОМ») [2–4].

Однако, по нашему мнению, современная ВЛ, имеющая место в технологическом университете, должна представлять комплекс реальных приборов и методик для обеспечения полноценного исследования в рамках поставленных задач.

Разработанная в Черкасском государственном технологическом университете совместно со специалистами кафедры информационных технологий и систем Черноморского государственного университета им. П. Могилы ВЛ АСМ и нанометрических исследований относится к новому поколению гибридных систем накопления, анализа и представления знаний, объединяющая в себе процедурную и декларативную модели систем искусственного интеллекта [5].

Цели разработанной ВЛ: во-первых, обеспечение интерактивной связи между существующим наукоемким оборудованием, которым обладает МУНЦ МНТО, и пользователями, дистанционно отдаленными от оборудования; во-вторых, интеграция с существующими ВЛ материаловедческого направления для создания общей базы накопленных знаний и объединения (на виртуальном уровне) оборудования, которым не обладает отдельно взятая ВЛ.

Основные задачи, решаемые в рамках ВЛ:

повышение активности студентов в процессе их учебной и исследовательской деятельности;

улучшение восприятия рабочего материала, его адаптация к учебному процессу, а также облегчение за счет его мультимедийности процесса усвоения материала при самостоятельной работе студентов;

максимальная разгрузка реальных учебно-исследовательских лабораторий от учебных занятий студентов;

ускорение процесса подготовки и написания квалификационных и научно-исследовательских работ за счет экономии времени на подготовку и проведение экспериментов;

накопление приобретенных знаний в общей базе данных, которая легко адаптируется под различные базы данных и АСМ-системы.

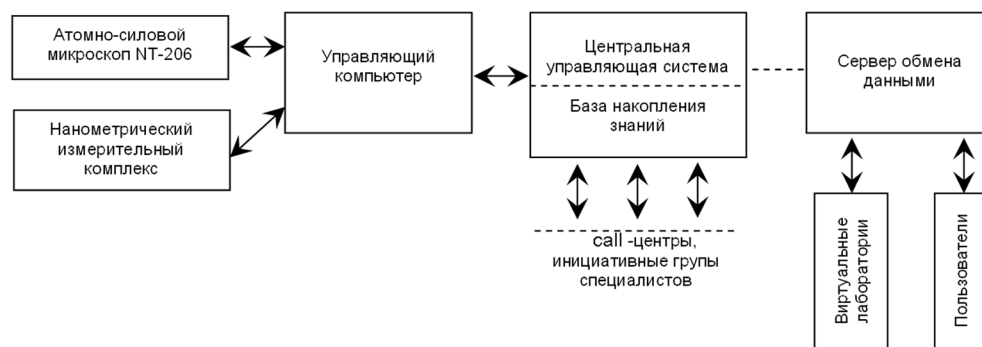


Рис. 1. Структура ВЛ АСМ и нанометрических исследований

Кроме того, виртуально существующую лабораторию легко объединить с другими, подобными лабораториями.

Структура созданной в МУНЦ МНТО виртуальной лаборатории представлена на рис. 1.

Рассмотрим предназначение отдельных блоков этой лаборатории. Управляющий компьютер осуществляет связь между существующим оборудованием: атомно-силовым микроскопом NT-206, нанометрическим измерительным комплексом и системой управления этого оборудования. Это, по сути, единственный элемент структуры, в котором необходимо присутствие высококвалифицированного оператора, следящего за этапами работы оборудования. Именно оператор производит необходимые манипуляции для получения первичной информации об исследуемом объекте.

Полученная непосредственно на приборах информация об исследуемом объекте поступает в центральную управляющую систему, основное назначение которой – обработка полученной информации, ее сохранение в базе данных накопленных знаний. В состав базы данных разрабатываемой ВЛ входят структурированное описание характеристик рассматриваемых материалов, иллюстрационные материалы (фотографии, видео, анимация и т. п.), а также данные, которые уже прошли обработку и/или были смоделированы в специально разработанных математических пакетах. Обмен и обработка данных, а также выделение общих характеристик и функций полученных данных осуществляются с помощью внешних call-центров и инициативных групп специалистов в определенных областях наноструктурированного материаловедения.

Обработанные таким образом данные через сервер обмена данными могут быть доступны для других ВЛ (в качестве рабочего материала при проведении комплексных исследований) либо для отдельных пользователей: молодых ученых, магистров или аспирантов (в качестве результатов эксперимента научных изысканий) или студентов (в качестве учебного материала).

Еще одно перспективное направление, реализуемое с помощью разработанной ВЛ, – проведение интерактивных учебных занятий и консультаций

с привлечением специалистов-материаловедов в процесс создания и организации таких занятий.

Пример реализации виртуальной лаборатории атомно-силовой микроскопии и нанометрических исследований. Рассмотрим, каким образом реализуется ВЛ АСМ и нанометрических исследований в МУНЦ МНТО.

К организации ВЛ в МУНЦ применялся комплексный подход, когда приобретение, обучение и накопление знаний обеспечивалось на всех этапах исследовательского процесса (рис. 2).

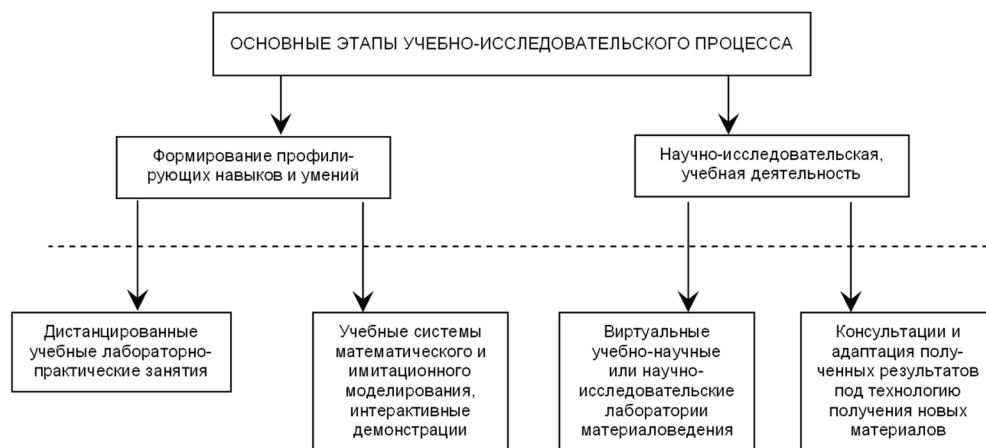


Рис. 2. ВЛ АСМ и нанометрических исследований в современном технологическом университете

На начальном этапе создания базы данных накопленных знаний ВЛ происходит получение первичной информации с помощью специально созданного программного обеспечения на ПК пользователя (рис. 3).

Следующий этап – обработка первичной информации в зависимости от заданий, которые ставятся пользователем ВЛ. Этот этап создания ВЛ включает: работу с файлами (сохранение, экспортирование и импортирование данных на внешний носитель); обработку данных (кадрирование, 3D-метрию, математическую обработку); исследование полученных результатов (профилограмму, топограмму и т. п.); поиск-адаптацию полученных данных (подключение к другим базам данных ВЛ; поиск похожих структур; работу с call-центром, интерактивные консультации).

Таким образом, обоснована необходимость создания ВЛ АСМ и нанометрических исследований в современном технологическом университете и доказана целесообразность на основании результатов создания такой лаборатории в МУНЦ МНТО.

Работа проводится в рамках программы межвузовского сотрудничества между Черкасским государственным технологическим университетом и Черноморским государственным университетом им. П. Могилы (г. Николаев) при содействии ЦКБ завода «Арсенал» (г. Киев).

Этап I. Получение первичной информации

Оборудование: микроскоп атомно-силовой NT-206
Режим: статический
Объект: КЗ (дифракционная решетка), 25x20x2 мм

Характеристики процесса съема информации

30%

Y, μm

X, μm

Этап II. Обработка первичной информации

файл Обработка Исследование Поиск

- Подключить базу данных
- Перейти к виртуал. лаборатории
- Поиск похожих структур
- Работа с CALL-центром
- Интерактивная консультация

Этап III. Сохранение обработанной информации в личную базу данных

Характеристики объекта

Y, μm

X, μm

Рецензия

Отправить рецензию

Получить рецензию

Работа с CALL-центром

Запрос:

Отправитель:

Прикрепленный файл:

Интерактивная консультация

no image

Специалист

Y, μm

X, μm

Z, μm

Рис. 3. Реализация ВЛ на различных этапах (интерфейс на ПК пользователя в процессе работы системы)

Список использованных источников

1. Волохов, А. Дайджест прессы № 12, Москва, ноябрь 2007 г. / Московский гос. техн. ун-т им. Н. Э. Баумана; редкол.: А. Волохов [и др.]. – М., 2007. – 148 с.
2. Виртуальная образовательная лаборатория VirtuLab [Электронный ресурс] / Виртуальная образовательная лаборатория VirtuLab. – 2010. – Режим доступа: <http://www.virtulab.net/>. – Дата доступа: 15.04.2010.
3. Соловов, А. В. Виртуальные учебные лаборатории в инженерном образовании / А. В. Соловов // Индустрия образования. Вып. 2. – М.: МГИУ, 2002. – С. 386–392.

4. Соловов, А. В. Виртуальные учебные лаборатории: некоторые направления и принципы разработки / А. В. Соловов // Телематика'2002: Труды Всерос. науч.-метод. конф. – СПб.: СПбГИТМО; М.: ГосНИИ ИТТ «Информика», 2002. – С. 30.

5. Кузин, Л. П. Основы кибернетики: в 2 т. Учеб. пособие для вузов / Л. П. Кузин. – М.: Энергия, 1979. – Т. 2. Основы кибернетических моделей. – 584 с.

OSCILLATING AFM MODULE AND ITS USE TO DECREASE ADHESION AT INTERFACE TIP-POLYMERIC FILM

D. Jarzabek¹, V. V. Chikunov², Z. Rymuza¹, S. A. Chizhik²

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

²Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, Belarus

An oscillating piezo-module was constructed, combined with AFM and used to test the effect of oscillations on the adhesive forces between the AFM cantilever tip and polymeric resist film. It was found that ultrasonic oscillations are effective way to decrease adhesion in such contacts.

Introduction. The problem of control of adhesion as well as friction on nano-scale is very important in design of intelligent surfaces to be applied in design of various micro/nanosystems. Various approaches to this problem are proposed including biomimetic approaches [1–3]. One of the possibilities could be applications of oscillations of one contacting surface in-plane or out-of-plane directions. This technique could be effective when high frequency oscillations are applied [4, 5]. This technique leading to decreasing adhesion or friction is called sometimes as sonolubrication [6]. In this paper we will present the results of such technique to control on nano-scale the adhesion in the contact of AFM cantilever tip with ultrathin layer of polymeric material.

Experimental details. The experimental studies of the effect of oscillation on pull-off force (adhesive force of tip to polymeric film) have been performed with the use of Atomic Force Microscope (AFM) with the attached special piezo-module enabling the oscillation in-plane and out-of-plane directions (Fig. 1).

The piezo-module mounted in AFM is shown in fig. 2.

The shift assigned by the module (amplitude of vibrations) was calibrated by the use of atomic force microscope (AFM). This table has possibility

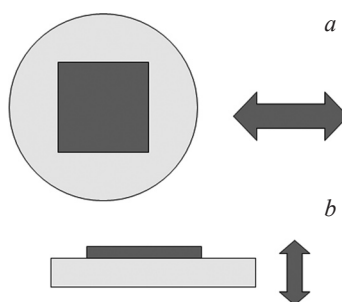


Fig. 1. In-plane (a) and out-of-plane oscillations (b)

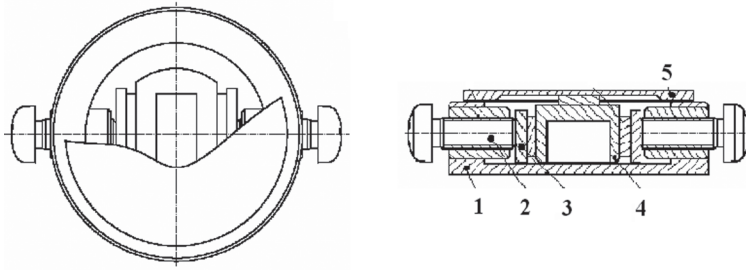


Fig. 2. Piezo-module (vibrating table): 1 – frame; 2 – screw holding the piezo-element; 3 – piezo actuator; 4 – in-plane moving table; 5 – out-of-plane moving table

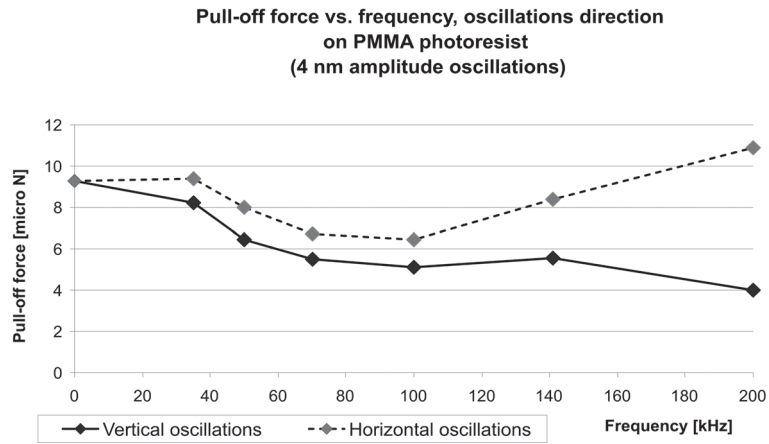


Fig. 3. Effect of frequency and direction of vibrations on pull-off force of PMMA

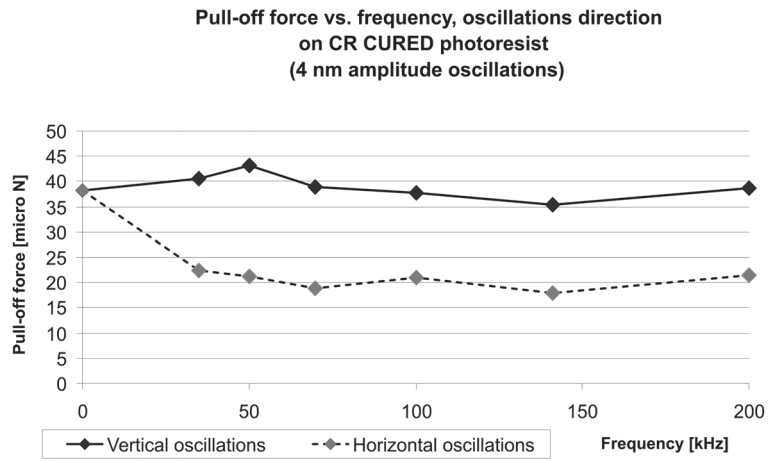


Fig. 4. Effect of frequency and direction of oscillations on pull-off force of CR cured resist

to oscillate in Z direction (out-of-plane vibrations) with maximum amplitude 470 nm and in X direction (in-plane vibrations) with maximum amplitude 550 nm. The table was mounted in AFM. The special tailored cantilever made of beryllium bronze foil (0.03 mm) with glued steel ball 0.7 mm in diameter and stiffness 125 N/m was used.

The following resist polymeric films have been tested: thermoplastic PMMA and thermoset CR resist used in nanoimprint lithography. The polymeric films with thickness about 300 nm were spin-coated on silicon substrate.

The effect of frequency, amplitude as well as direction of oscillations on the pull-off force measured with the use of AFM was studied.

Results and Discussion.

The effect of frequency and direction of oscillations on pull-off force are presented in figs. 3 and 4.

The summary of the results is shown in figs. 5 and 6.

The following conclusions can be drawn from the analysis of the results of the studies on the effect of sonolubrication on adhesive behavior of resists:

1. Out-of-plane oscillations with more than 10 nm amplitudes reduce pull-off force.
2. Out-of-plane oscillations with smaller amplitudes do not influence pull-off force.
3. In-plane oscillations with smaller amplitudes do not influence significantly on pull-off force.

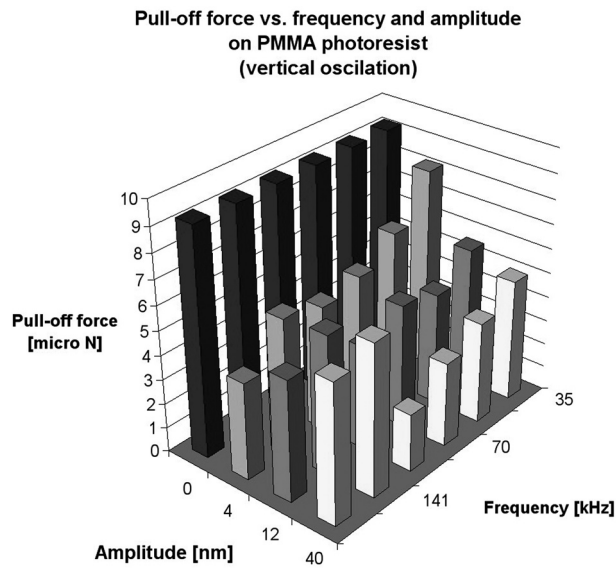


Fig. 5. Effect of amplitude and frequency of out-of-plane oscillations on pull-off force of PMMA

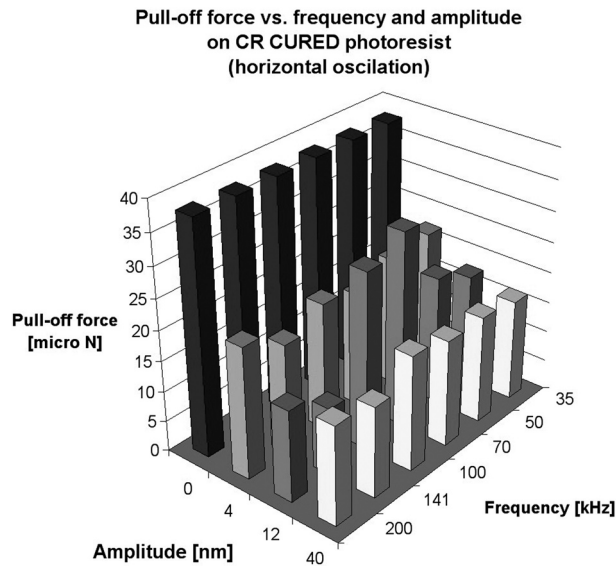


Fig. 6. Effect of amplitude and frequency of in-plane oscillations on pull-off force of CR cured resist

During out-of-plane oscillations the reduction in the adhesion can probably be obtained by mechanical diode effect of the cantilever beam leading to non-steady contact between tip and sample. At lower surface amplitudes or when the surface is oscillating in-plane a squeeze-film or elastohydrodynamic lubrication film can support the tip and reduce the adhesion.

Conclusion. The general interesting conclusion from these studies is such that it is possible to find optimum frequency and amplitude to decrease significantly the pull-off- (adhesive) force in tip-polymeric film contacts. It is therefore reasonable to think about possible application of the sonolubrication to control the adhesion at various contacts embodied in micro/nanodevices as well as used in micro/nanofabrication processes at tool-material interfaces.

References

1. Bhushan, B. Nanotribology and nanomechanics / B. Bhushan. – Berlin: Springer, 2005. – 1148 p.
2. Scherge, M. Biological micro and nanotribology – Nature's Solutions / M. Scherge, S. Gorb. – Berlin: Springer, 2001. – 304 p.
3. Gorb, S. Attachment mechanisms in insect cuticle / S. Gorb. – Dordrecht: Kluwer, 2001. – 305 p.
4. Popov, V. L. Contact mechanics and friction / V. L. Popov. – Berlin: Springer, 2010. – 362 p.
5. Nanoscale friction reduction and fatigue monitoring due to ultrasonic excitation / H. Kutomi [et. al] // Tribology International. – 2003. – Vol. 36, Issues 4–6. – P. 255–259.
6. Scherer, V. Active friction control using ultrasonic vibration / V. Scherer, W. Arnold, B. Bhushan ; ed. by B. Bhushan // Tribology Issues and Opportunities in MEMS. – Dordrecht: Kluwer, 1998. – P. 463–469.

РАЗРАБОТКА СКАНИРУЮЩЕГО БЛИЖНЕПОЛЕВОГО ОПТИЧЕСКОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ БИОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. В. Чикунов¹, В. М. Ясинский²

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

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Введение. Наряду с атомно-силовой микроскопией в последнее время все большее применение для исследования биологических объектов находит сканирующая ближнеполевая оптическая микроскопия (СБОМ) [1]. Этот перспективный вид зондовой микроскопии позволяет одновременно с топографическим изображением получить оптическое изображение объекта, при этом латеральное оптическое разрешение может составлять 50–100 нм, что превосходит дифракционный предел по разрешению классической оптической микроскопии.

Несомненным преимуществом ближнеполевой микроскопии является возможность сопоставления топографического и оптического изображений, получаемых одновременно. Кроме этого, ближнеполевая оптическая микроскопия сохраняет достоинства классической оптической микроскопии – возможность изучения оптических спектров, а также возможность исследования быстропротекающих процессов при импульсном оптическом возбуждении.

Результаты и обсуждение. На практике используются несколько режимов работы и, соответственно, конструктивных схем ближнеполевого оптического микроскопа. Эти режимы выбираются в зависимости от исследуемого образца, решаемой задачи и некоторых других факторов. В отличие от атомно-силового микроскопа, в качестве зонда СБОМ, как правило, используется острозаточенное оптоволокно. Конус острия покрыт слоем алюминия толщиной примерно 100 нм. На вершине конуса оставлено отверстие диаметром 50–100 нм, через которое свет либо выходит из зонда, либо входит в него. Острие зонда при сканировании его относительно образца удерживается вблизи его поверхности с помощью специальной электронной системы на расстоянии примерно 10 нм (в ближнем поле).

В рамках подпрограммы «Научные приборы» ГНТП «Эталоны и научные приборы» была осуществлена разработка и изготовление сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа на базе инвертированного оптического микроскопа МИ-1. Инвертированный микроскоп, во-первых, позволяет осуществлять наблюдение объекта и, следовательно, выбирать наиболее интересные участки для последующего исследования методом СБОМ. Во-вторых, инвертированный микроскоп позволяет использовать часть своей оптики для построения оптической схемы СБОМ. Для этой схемы был разработан плоский пьезосканер с относительно большим центральным отверстием и достаточно большой областью сканирования 50×50 мкм. Пьезосканер использует пьезостеки в качестве исполнительных элементов, и его конструкция позволяет значительно уменьшить взаимное влияние ортогональных перемещений в направлениях X и Y . Для перемещения зонда по направлению Z использовался отдельный пьезосканер, также использующий пьезостек в качестве исполнительного элемента. Это также значительно уменьшает взаимное влияние перемещений в горизонтальной и вертикальной плоскости. Величина перемещения в направлении Z составляет 7 мкм.

Датчик поверхности реализован на основе кварцевого камертона в режиме боковых сил (*shear force*). **При этом использовался оригинальный способ приклейки оптоволоконного зонда к кварцевому камертону предложенный в [2].** Такой вариант позволяет получить датчик поверхности с весьма высокой добротностью (порядка 3000–5000). СБОМ работает с управляющим программным обеспечением **SurfaceScan** и **средствами обработки изображений SurfaceView**. Для наблюдения за приближением зонда к поверхности в реальном времени используется дополнительный длиннофокусный микроскоп с цифровой камерой.

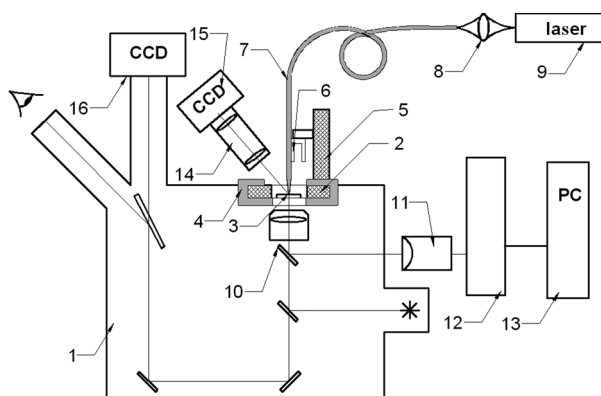


Рис. 1. Оптическая схема сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа: 1 – инвертированный микроскоп МИ-1; 2 – X, Y плоский пьезосканер; 3 – исследуемый образец; 4 – X, Y координатный стол; 5 – Z -сканер; 6 – кварцевый камертон; 7 – оптоволоконный зонд; 8 – устройство ввода излучения в волокно; 9 – лазер; 10 – зеркало; 11 – фотоумножитель; 12 – электронный блок управления СБОМ; 13 – персональный компьютер

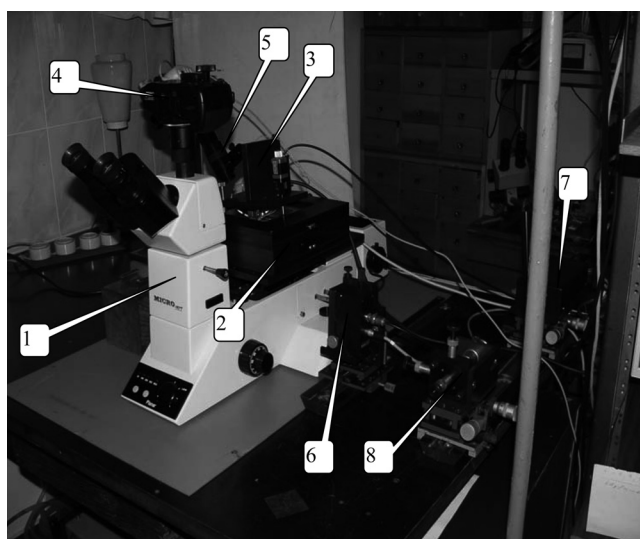


Рис. 2. Фотография сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа: 1 – микроскоп МИ-1; 2 – стол для грубых перемещений X, Y пьезосканера с образцом и головки держателя зонда (3) с Z пьезосканером в плоскости X, Y ; 3 – головка держателя зонда; 4 – цифровой фотоаппарат Olympus 510; 5 – длиннофокусный цифровой микроскоп; 6 – фотоприемник; 7 – лазер; 8 – устройство ввода лазерного излучения в зонд

Оптическая схема разработанного сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа представлена на рис. 1, а на рис. 2 – фотография микроскопа.

На рис. 3 в качестве примера изображений, полученных на микроскопе, представлено топографическое (а) и оптическое (б) изображения тестовой

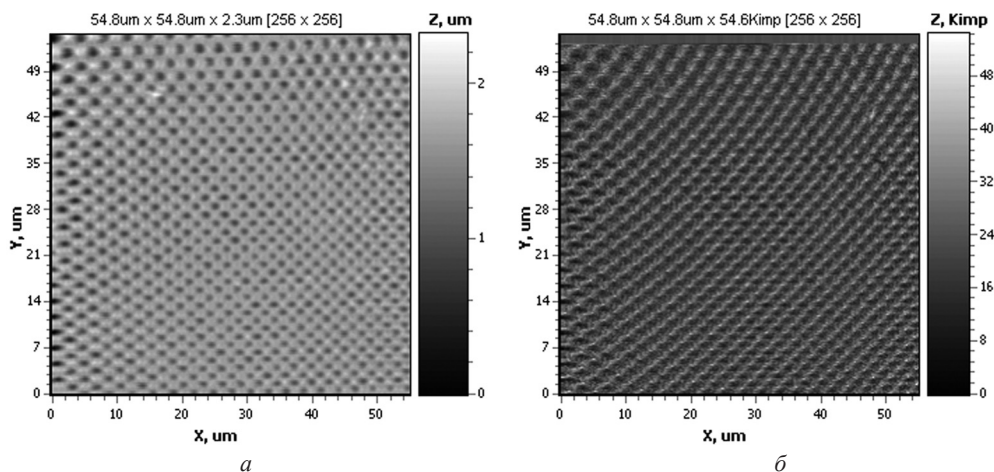


Рис. 3. Топографическое (а) и оптическое (б) изображения тестовой решетки TGX01

решетки TGX01. В данном случае оптическое изображение получено при подсветке зазора зонд–образец излучением белого светодиода под углом примерно 45° к оси зонда, при этом зонд работал в режиме сбора излучения рассеянного на тестовой структуре. Это изображение демонстрирует максимальный диапазон сканирования в X, Y плоскости.

На рис. 4 представлено изображение тестовой решетки TGX01 при меньшем диапазоне сканирования, где более четко видна структура оптического и топографического изображений.

На рис. 5 представлено изображение эритроцитов крови, которые были нанесены на прозрачную подложку из кварца. В данном случае освещение подложки с эритроцитами осуществлялось снизу светом галогенной лампы

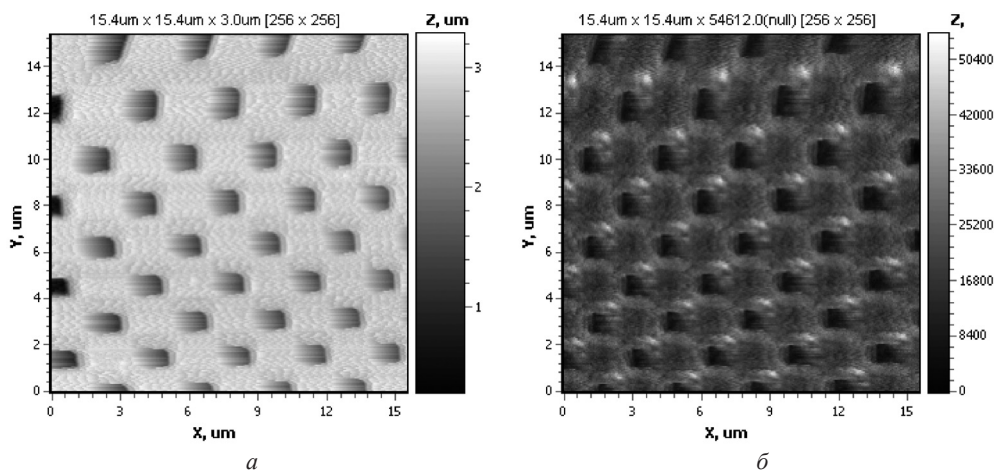


Рис. 4. Топографическое (а) и оптическое (б) изображения тестовой решетки TGX01 при меньшем диапазоне сканирования

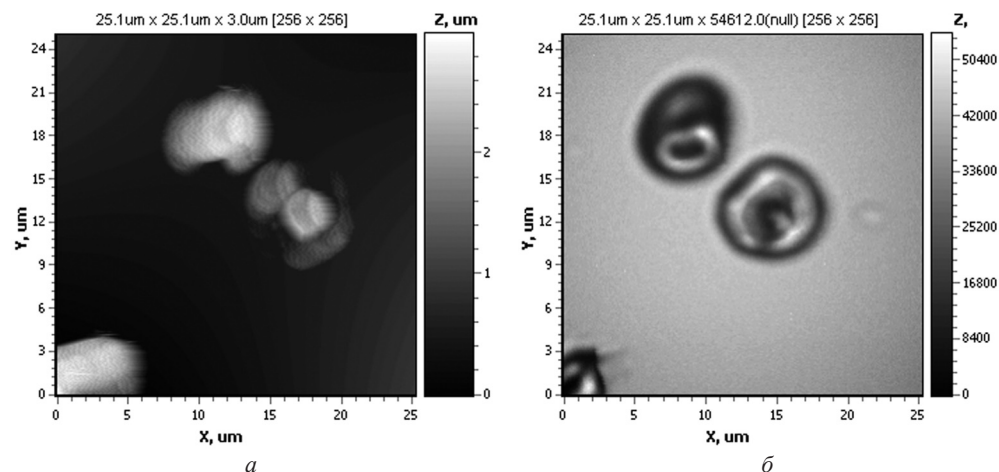


Рис. 5. Топографическое (а) и оптическое (б) изображения эритроцитов

инвертированного микроскопа МИ-1, а зонд работал в режиме сбора прошедшего излучения. Более темные участки на оптическом изображении в проходящем свете обычно связывают с большим содержанием гемоглобина в соответствующих местах эритроцита. Следует отметить, что в данном случае топографическое изображение показывает, что форма эритроцитов близка к сфероидальной (сфероциты), оптическое изображение больше напоминает мишеневидную форму (платициты) эритроцитов.

Таким образом, полученные изображения показывают, что разработанный и изготовленный сканирующий ближнеполевой оптический микроскоп может быть успешно использован для исследования биологических объектов. Он также может найти применение для исследований в области физики твердого тела, физики тонких пленок и т. д.

Работа финансировалась в рамках задания 1.09 подпрограммы «Научные приборы» ГНТП «Эталон и научные приборы» и ГКПНИ «Биологическая инженерия и безопасность 20».

Список использованных источников

1. Gucciardi, P. G. Applications of scanning near-field optical microscopy in life science / P. G. Gucciardi // NanoScience and Technology, Applied Scanning Probe Methods XIII. – Springer: Berlin Heidelberg, 2009. – P. 49–68.
2. Double-resonance probe for near-field scanning optical microscopy / A. P. Cherkun [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 2006. – Vol. 77. – P. 033703.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ПРОГРАММЕ SURFACEEXPLORER С ПОМОЩЬЮ ПАКЕТА MATLAB

Н. В. Карелин, А. С. Томко

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

Введение. Разработка новых методик применения сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) зачастую требует создания новых способов математической обработки полученных данных. Большинство современных программ работы с изображениями СЗМ имеют в своем арсенале достаточно богатый набор встроенных функций обработки сканированных изображений, кривых «сила–расстояние» и т. п. Однако, поскольку нельзя предусмотреть все необходимые в будущем методы математической обработки, разработчики новых методик СЗМ встречаются с необходимостью создавать свои собственные алгоритмы.

При этом, как правило, требуется доступ и к стандартным функциям пакета обработки СЗМ-данных, т. е. исследователь сталкивается с задачей написания подключаемого модуля (plugin) для используемого программного пакета. Большинство современных программ обработки изображений СЗМ поддерживают подключаемые модули, но автор сталкивается с необходимостью написания, отладки и сопровождения полноценной библиотеки (например, в формате DLL для операционной системы семейства MS Windows). Такой подход имеет большие «накладные расходы» – необходимость решения чисто программистских задач, напрямую не связанных с разработкой самого математического алгоритма.

С другой стороны, в настоящее время существует несколько семейств программных пакетов высокого уровня для научных и технических вычислений. С их помощью можно разрабатывать непосредственно сам алгоритм в специальной среде, включающей богатый набор разнообразных математических функций и нет необходимости отвлекаться на проблемы библиотек, компиляции и пр. В то же время при формулировке задачи в матричной (векторной) форме получаемое быстродействие лишь немногим ниже достижимого при использовании компилируемых языков, таких как C++. А как раз матричное (для сканированного изображения) и векторное (для сечения изображения, для кривых локальной силовой спектроскопии) представление являются характерными для СЗМ.

Сказанное справедливо, в частности, для одного из самых популярных пакетов технических вычислений – MATLAB [1] (разработчик – фирма «MathWorks», США), но касается также и других систем, таких как SciLab, Octave, NumPy.

Результаты и обсуждение. В данной статье представлены результаты разработки специальной программы-«шлюза», которая позволяет использовать средства MATLAB в программе SurfaceXplorer [2]. После выполнения сценария на языке MATLAB результат обработки автоматически возвращается в среду SurfaceXplorer, где может быть подвергнут дальнейшему анализу. Этот модуль может использоваться совместно с программой SurfaceXplorer версий 1.1.3 или 1.1.4 и системой MATLAB версии до 7.5 (2008b).

Нужно отметить, что SurfaceXplorer поддерживает достаточно гибкий подход к разработке подключаемых модулей. В частности, предоставляется специального интерфейса (API, набор классов C++), благодаря которому подключаемый модуль имеет доступ к внутреннему формату данных, к служебным функциям программы. В то же время установка подключаемого модуля осуществляется путем его записи в определенный каталог пакета программного обеспечения. Подключаемые модули имеют собственный графический интерфейс пользователя (как правило, одна или несколько экранных форм или диалоговых окон).

Внешний вид интерфейса разработанного программного модуля представлен на рис. 1. В левом верхнем углу программы расположена панель «Scanned image» предназначенная для визуализации изображений, полученных на атомно-силовом микроскопе (или на ином СЗМ). На панели показывается слой изображения, которое было активным на момент запуска модуля.

Блок «Choose m-function» состоит из поля для выбора функции и поля отображения выбранного *m*-файла (исходного кода системы MATLAB). Файл *m*-функции может быть загружен в программу из любого места дискового

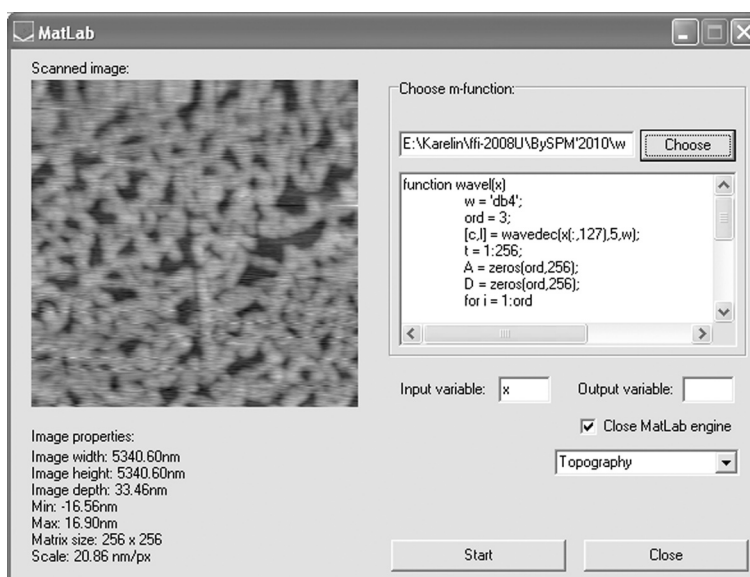


Рис. 1. Внешний вид рабочего окна модуля-«шлюза» между программами SurfaceXplorer и MATLAB

пространства. Поле для отображения содержимого рабочего файла не доступно для редактирования, поэтому все изменения в функцию необходимо вносить в системе MATLAB или во внешнем текстовом редакторе. Однако можно отслеживать изменения файла *m*-функции, если эти изменения были произведены, когда файл уже использовался модулем.

Поля «Input variable» и «Output variable» дают возможность выбора переменных для входного и выходного значения функции. Флажок (Check Box) «Close MatLab engine» выполняет функцию закрытия виртуальной машины MatLab после проведенных вычислений (полезно для отладки алгоритмов).

Поле «Output data type» предоставляет возможность выбора слоя исходного изображения, в частности, доступны варианты Deflection, Topography и Torsion.

В нижнем левом углу окна программы отображается информация об обрабатываемом изображении (размеры, максимальная высота рельефа, число точек по осям *X* и *Y*, разрешение сканирования).

В качестве примера использования модуля приведем результаты обработки топографии поверхности пленки поли-4-винил-пиридина (ПВП) с помощью методов вейвлет-анализа (wavelet) [1, 3]. Вейвлет-анализ позволяет разделить сигнал (изображение) на две составляющие – аппроксимирующую и детализирующую – на различных масштабах и для различных порядков (уровней детализации). Широкий набор базовых функций вейвлет-преобразования позволяет выбрать подход, наиболее отвечающий особенностям анализируемых данных. Авторы работы [4] указывают, что вейвлет-анализ может быть весьма эффективен для СЗМ-изображений (подавление шума, ошибок сканирования и пр.), особенно для нерегулярных данных.

Исходное изображение представлено на рис. 2 (а также в панели предварительного просмотра на рис. 1). На рис. 3 представлены результаты вейвлет-анализа сечения этого изображения по оси *X* с помощью вейвлетов Добеши 4-го порядка. Как видно из рис. 3, уже начиная со 2-го уровня детализации аппроксимирующая составляющая хорошо передает основные характеристики профиля, а детализирующая является, главным образом, шумом.

Заключение. В заключение нужно отметить, что описанный подход (обработка результатов СЗМ с помощью высокоуровневых математических пакетов) поддерживается, судя по всему, только в исключительных случаях. В частности, анализ описаний и доступных версий программ из списка [5] показывает, что пользователям предлагается реализовывать свои алгоритмы на сравнительно низкоуровневых (C/C++) или на не предназначенных для интенсивных математических рас-

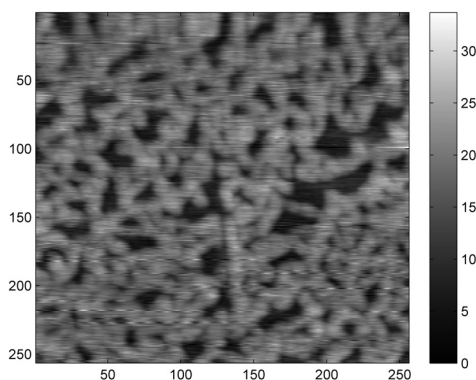


Рис. 2. Топография поверхности пленки ПВП

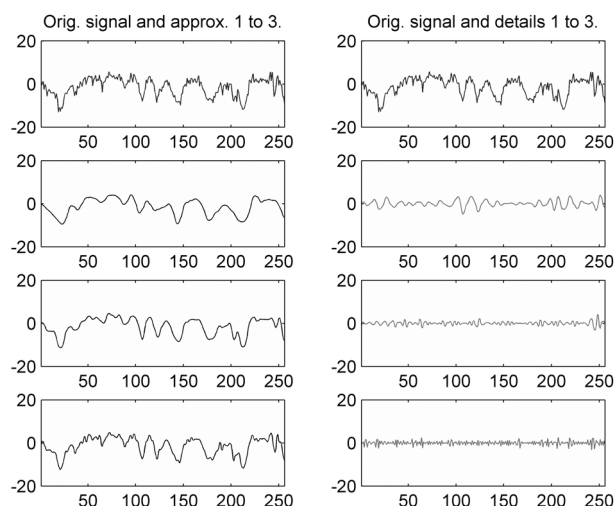


Рис. 3. Результаты вейвлет-анализа сечения топографии пленки ПВДФ

четов (Visual Basic, C#) языках программирования. В качестве исключения можно упомянуть среду Gwyddion [6] (разрабатывается сообществом программистов при поддержке Чешского института метрологии), в котором можно пользоваться языком Python и, соответственно, математическим пакетом NumPy.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований, договор № Ф09К-065. Авторы выражают благодарность за помощь и обсуждения своим коллегам по лаборатории нанопроцессов и технологий. Результаты сканирования поверхности пленки ПВДФ любезно предоставлены И. В. Погоцкой.

Список использованных источников

1. Дьяконов, В. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник / В. Дьяконов, И. Абраменкова. – СПб.: Питер, 2002. – 608 с.
2. Сулов, А. А. Использование программного пакета «SurfaceXplorer» для обработки, визуализации и анализа СЗМ-изображений / А. А. Сулов, Д. И. Шашолко // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии. VII Междунар. семинар. Сб. докладов. – Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2006. – С. 195–201.
3. Добеши, И. Десять лекций по вейвлетам / И. Добеши. – М.: РХД, 2001. – 464 с.
4. Klapetek, P. Applications of the wavelet transform in AFM data analysis / P. Klapetek, I. Ohlidal // Acta Physica Slovaca. – 2005. – Vol. 3. – P. 295–303.
5. SPM Software. List of software available to manipulate and analyse AFM and STM images [Электронный ресурс] / P. Eaton. – 2009. – Режим доступа: <http://knol.google.com/k/spm-software/> – Дата доступа: 30.04.2010.
6. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software [Электронный ресурс] / D. Nečas, P. Klapetek. – 2010. – Режим доступа: <http://gwyddion.net/> – Дата доступа: 30.04.2010.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПИПЕТКИ В КАЧЕСТВЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗОНДА ДЛЯ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. К. Секацкий^{1,3}, В. М. Ясинский²

¹*Высшая федеральная политехническая школа, Лозанна, Швейцария*

²*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия*

Введение. В последнее время в зондовой микроскопии наблюдается тенденция создания многофункциональных зондовых микроскопов, способных измерять несколько параметров поверхности одновременно. Для этого требуется как соответствующая организация электронного блока управления и оптико-механического блока сканирования микроскопа, так и реализации многофункциональных зондов, которые позволяют «чувствовать» различные параметры поверхности. В качестве примера можно указать на возможность одновременного измерения топографии и магнитных или электрических параметров поверхности, используя атомно-силовой микроскоп и соответствующие зонды. Сканирующий ближнеполевой оптический микроскоп (СБОМ) также позволяет одновременно измерять топографию поверхности и получать ее оптическое изображение. В настоящей работе рассмотрен вариант реализации многофункционального зонда на основе нанопипетки. Нанопипетка нашла наиболее широкое применение в качестве зонда в сканирующей микроскопии ионной проводимости (SICM – СМВП) [1]. Принцип работы микроскопа ионной проводимости весьма похож на принцип работы туннельного микроскопа. Он состоит в том, что нанопипетка погружается в кювету с раствором электролита и образцом. В кювету и в нанопипетку опускаются электроды из серебра, к которым прикладывается напряжение и регистрируется ионный ток, протекающий через капилляр нанопипетки. При приближении острия нанопипетки к поверхности объекта ток резко уменьшается. Эта резкая зависимость тока от расстояния служит для удержания острия нанопипетки вблизи поверхности на определенном расстоянии с помощью системы обратной связи и исполнительного пьезоэлемента. Микроскоп ионной проводимости нашел весьма широкое применение для исследования биологических объектов, поскольку позволяет регистрировать топографию объекта в жидкости. В работе [2] предложено использовать нанопипетку одновременно в качестве зонда для СБОМ, при этом для удержания зонда вблизи поверхности использовалась зависимость ионного тока от расстояния до поверхности. Использование ионного тока для системы обратной связи допустимо, если ионный ток не зависит от места на поверхности. Если же это имеет место, то необходимо использовать другие методы удержания нанопипетки вблизи поверхности, например методы, используемые в атомно-силовой или ближнеполевой опти-

ческой микроскопии. Это позволит независимо измерять распределение ионного тока по поверхности, топографию и, возможно, ряд других параметров при соответствующей организации процесса измерения (например, оптический сигнал, электрический потенциал или магнитные параметры). Нанопипетка также может быть использована для исследования упругих свойств биобъектов за счет избыточного давления в капилляре, а также для нанолитографии, либо в качестве зонда СБОМ, либо для dip-реп нанолитографии.

Результаты и обсуждение. Нами исследованы несколько вариантов реализации датчиков силы на основе нанопипетки и кварцевого камертона. При этом камертон работал в режиме самовозбуждения, без дополнительного пьезоэлемента для возбуждения колебаний нанопипетки. Эти варианты отличались друг от друга методом крепления нанопипетки и камертона. Первый вариант состоял в соединении нанопипетки и камертона через перемычку, аналогично тому, как было предложено в [3] соединять камертон с оптоволоконным зондом. Использовалась нанопипетка типа T1P01TW1F из боросиликатного стекла производства фирмы «Word Precision Instruments, Inc.» Внутренний диаметр капилляра на острие нанопипетки составлял около 100 нм, исходный тонкостенный капилляр имеет внешний диаметр 1 мм. На рис. 1 представлена фотография нанопипетки, приклеенной к кварцевому камертону через перемычку. Установлено, что такой вариант позволяет реализовать высокую добротность системы камертон–нанопипетка, которая могла достигать 8 тыс.

Второй вариант соединения нанопипетки и камертона состоял в приклейке острого и тонкого конца нанопипетки непосредственно к ножке камертона, аналогично тому, как клеится волоконно-оптический зонд к камертону в традиционном варианте [4]. В этом случае также было достигнуто высокое значение добротности системы камертон–нанопипетка, которое составляло порядка 5 тыс. Третий вариант соединения нанопипетки с камертоном состоял в том, что с помощью специально разработанного механизма тонкий конец нанопипетки прижимался к ножке камертона с определенной силой за счет упругости

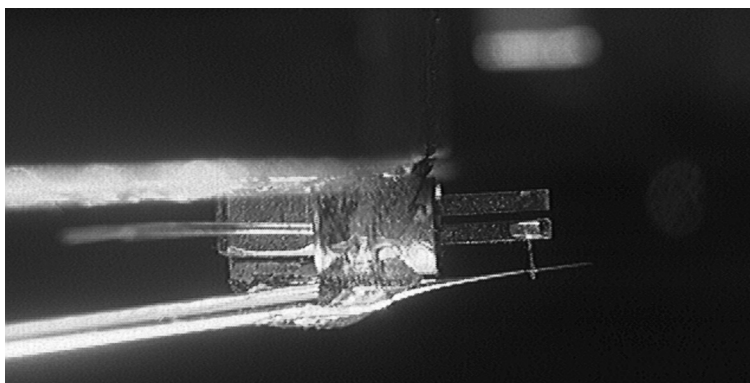


Рис. 1. Фотография нанопипетки, приклеенной к кварцевому камертону через перемычку

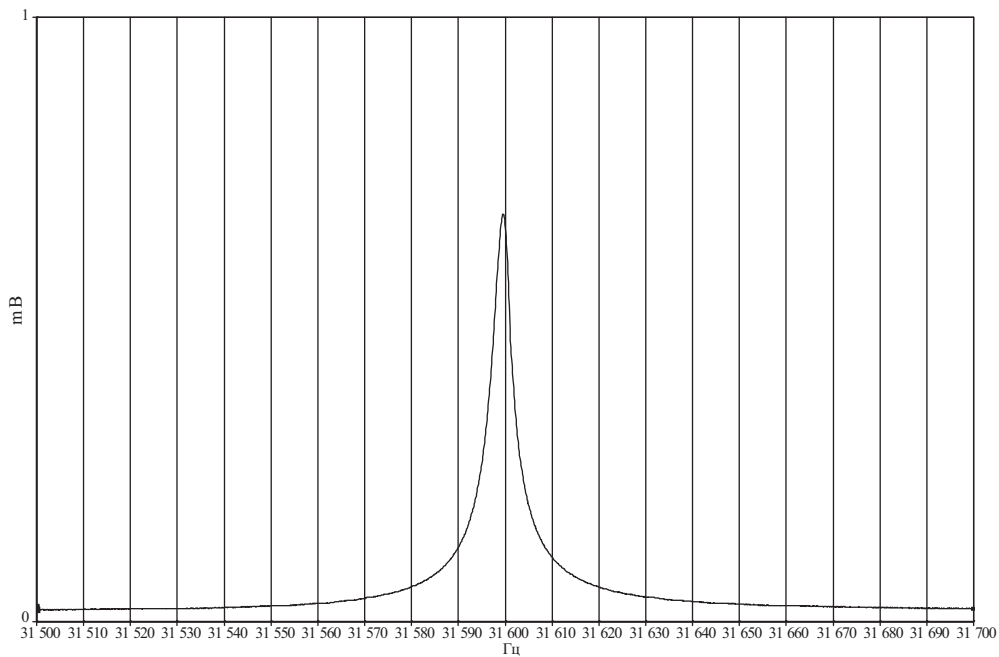


Рис. 2. АЧХ кварцевого камертона с нанопипеткой. Горизонтальная ось – частота колебаний, вертикальная ось – амплитуда колебаний

нанопипетки, аналогично тому, как описано в работе [5]. В этом случае, регулируя силу прижима, также можно реализовать высокую добротность системы. Во всех случаях высокой добротности системы камертон–нанопипетка способствовало то, что нанопипетка имела в местах соединения с камертоном достаточно малый диаметр и потому не сильно нагружала камертон. Измерение добротности осуществлялось как с помощью соответствующей процедуры, реализованной в электронном блоке микроскопа, так и с помощью специально созданного стенда для измерения амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) электромеханических устройств. На рис. 2 представлен вариант АЧХ (резонансной кривой) для случая бесклеевого соединения нанопипетки и камертона.

Реализованные конструкции зондов на основе нанопипетки были использованы в составе СБОМ для получения топографических изображений тестовых структур. На рис. 3 в качестве примера представлено изображение тестовой решетки TGT01, полученное с помощью нанопипетки. Видно, что полученное изображение достаточно точно передает структуру тестового объекта.

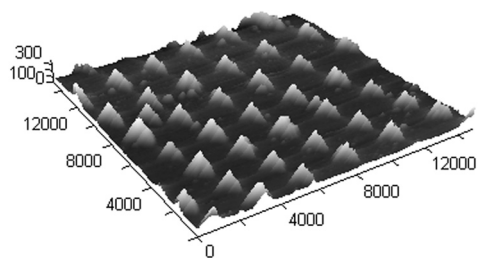


Рис. 3. Изображение тестовой решетки TGT01, полученное с помощью нанопипетки

Таким образом, различными способами продемонстрирована возможность реализации датчика силы с высокой добротностью на основе кварцевого камертона и нанопипетки. Показано, что нанопипетка позволяет получать топографические изображения объектов в режиме боковых сил (shear force mode).

Работа частично финансировалась в рамках проекта БРФФИ–РФФИ № Ф08Р-151 и ГКПНИ «Электроника» 1.21.

Список использованных источников

1. Schäffer, T.E. Scanning ion conductance microscopy/ T. E. Schäffer, B. Anczykowski, H. Fuchs // Applied Scanning Probe Methods II. – 2006. – P. 91–119.
2. Hybrid scanning ion conductance and scanning near-field optical microscopy for the study of living cells / Y. E. Korchev [et al.] // Biophys J. – 2000. – Vol. 78. – P. 2675–2679.
3. Double-resonance probe for near-field scanning optical microscopy / A. P. Cherkun [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2006. – Vol. 77. – P. 033703.
4. Karrai, K. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes / K. Karrai, R. D. Grober // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66, N. 14. – P. 1842.
5. Glue-free tuning fork shear-force microscope / P. Mühlshlegel [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2006. – Vol. 77, N. 1. – P. 016105–016105-3.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ТРОМБОЦИТОВ

Л. В. Кухаренко¹, С. А. Чижик², Е. С. Дрозд², С. В. Сыроежкин²,
Ю. В. Селявко³, Л. Г. Гелис⁴, Е. А. Медведева⁴

¹Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

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

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

⁴Республиканский научно-практический центр «Кардиология»,
Минск, Беларусь

В данной работе с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) определялась внутрисосудистая активация тромбоцитов по изменению их формы и размеров, а также по количеству и размерам тромбоцитарных агрегатов. Разработаны алгоритмы для определения общего количества тромбоцитов на АСМ-изображении, количества агрегатов (состоящих из нескольких клеток), количества клеток в каждом из агрегатов и отдельно расположенных клеток. Алгоритмы реализованы в виде компьютерной модели в пакете MatLab.

Введение. Тромбоциты играют ключевую роль в развитии сердечно-сосудистых заболеваний, именно поэтому в последние годы для исследования

тромбоцитарного гемостаза используются новейшие методики, такие как АСМ. С помощью АСМ на молекулярном уровне изучают морфологию поверхности тромбоцитов в интактном и активированном состояниях [1, 2], а также определяют механические (жесткость, вязкость, пластичность) свойства тромбоцитарной мембраны [3]. Помимо прямой визуализации взаимодействия мембранного гликопротеинового рецептора тромбоцитов $\alpha\text{IIb}\beta\text{3}$ и фибриногена [4], АСМ позволила выполнить непосредственное измерение сил адгезии между ними [5, 6]. В данной работе АСМ использовалась для выявления ранних признаков повышения гемостатического потенциала крови, а именно, для оценки внутрисосудистой активации тромбоцитов по изменению их формы и размеров, а также по количеству и размерам тромбоцитарных агрегатов.

Материалы и методы исследования. Забор крови из локтевой вены проводился максимально быстро, благодаря чему исследуемые морфологические признаки тромбоцитов соответствовали их функциональному состоянию в кровотоке. Далее 2 мл крови фиксировали в 8 мл 0,125%-ного глутаральдегида. Фиксированную кровь сразу же центрифугировали в течение 10 мин при 1000 об/мин. Супернатант разводили раствором 0,125%-ного глутаральдегида в два раза. По одному кусочку свежесколотой слюды помещали на дно микропробирок, в которые добавляли 400 мкл клеточной суспензии. Микропробирки центрифугировали при 3000 об/мин в течение 30 с для осаждения тромбоцитов на слюду. Через 20 мин образцы промывали фосфатным буфером, дегидратировали в этаноле (30°, 50°, 70°, 96°) и высушивали на воздухе. Оценка внутрисосудистой активации тромбоцитов осуществлялась с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь), совмещающего функции сканирующей зондовой и оптической микроскопии, в режиме прерывистого контакта на воздухе с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC11 (MikroMasch).

Математическая модель. Большинство тромбоцитов, циркулирующих в кровотоке, при отсутствии патологических активирующих факторов были интактны и имели дисковидную или овальную форму. Диаметр интактных тромбоцитов в среднем составлял 2,5–3 мкм, высота – 300 нм. При воздействии индукторов активации тромбоцитов происходит изменение их формы: из дискоцита в дискоэхиноцит, на поверхности которого появляются филоподии, а затем в сфероцит, имеющий сферическую форму (на АСМ-изображениях это выражается в резком увеличении высоты тромбоцитов), и далее в сфероэхиноцит, имеющий не только сферическую форму, но и достаточно большое количество филоподий. На рис. 1 приведено АСМ-изображение активированных тромбоцитов. Помимо активированных тромбоцитов сферической формы с филоподиями на данном изображении также визуализированы тромбоцитарные агрегаты, состоящие из разного количества клеток.

АСМ-изображения представляют собой квадратные матрицы размером 256×256 или 512×512 точек. Значениями элементов матрицы является измеренная высота в данной точке. Значимый параметр тромбоцита, используемый

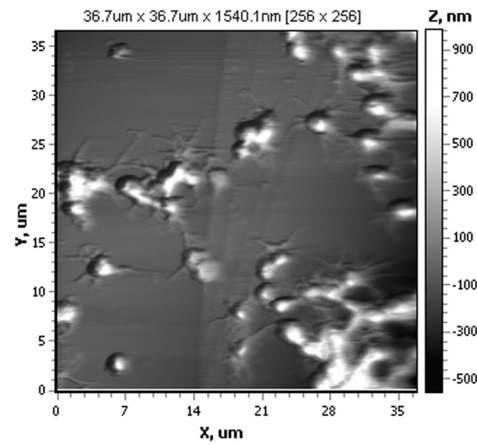


Рис. 1. АСМ-изображение активированных тромбоцитов

для обработки изображения, – это его размер. В данной работе значение минимального диаметра тромбоцита в латеральной плоскости определяется как

$$D_{\min} = 2500 \text{ нм.} \quad (1)$$

Решаемая задача относится к низкоуровневой обработке изображений. Решение задачи можно разбить на несколько этапов: фильтрация шумов исходного изображения для выделения значимых деталей, сегментация изображения – определение наиболее важных деталей, поиск на изображении интересующих объектов (тромбоцитов) и определение требуемых характеристик (количество клеток и агрегатов).

В процессе сканирования на атомно-силовом микроскопе на изображении могут появляться шумы, связанные с особенностью исследования клеток. Возможно появление перепадов по высоте на соседних при сканировании линий и «срывы» при прохождении зондом через клетку. Также на изображении возможно появление шумов, связанных с внешними вибрациями и нестабильностью контакта зонд–образец.

Для фильтрации изображения от шумов различных типов использовались медианный фильтр и фильтр Гаусса.

Фильтры для обработки изображений можно описать с использованием понятия «свертка». Свертка – операция, показывающая «схожесть» одной величины с отраженной и сдвинутой копией другой. Свертку можно задать для функций, определенных на группах, а также мер, но в данном случае достаточно будет дискретной свертки, т. е. свертки для числовых последовательностей. Для числовых последовательностей $f(i)$, $g(i)$ дискретная свертка определяется равенством

$$h(i) = f(i) * g(i) = \sum_j f(j) g(i - j), \quad (2)$$

где f – фильтруемая функция; g – ядро свертки.

Если рассматривать изображение как матрицу $f(x, y)$, то применение к нему фильтра можно описать в терминах свертки следующим образом:

$$h(i, j) = f(i, j) * g(i, j) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^M f(k, l) g(i - k, j - l), \quad (3)$$

где f – начальное изображение; h – обработанное фильтром изображение; g – ядро свертки.

Для получения медианного фильтра размера 3×3 ядро задается как $g(i,j) = 1/9$ для каждой пары (i,j) .

Ядро фильтра Гаусса задается функцией

$$G(x,y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}}, \quad (4)$$

где параметр σ определяет «ширину» (разброс) функции, являясь, фактически, параметром сглаживания. Если смотреть на эту функцию как на распределение вероятностей, то σ является среднеквадратичным отклонением.

При фильтрации необходимо не только уменьшить шум на всем изображении, но также избавиться от небольших естественных неровностей на поверхности тромбоцитов для облегчения последующего распознавания клеток. Это можно переформулировать следующим образом: на изображении нужно оставить только те детали, которые существенны для определения положения клеток, т. е. детали, соизмеримые по размерам с самими тромбоцитами. Учитывать более мелкие детали изображения нет необходимости, и в данном случае мы будем считать их шумами.

Размерность матрицы ядра фильтров рассчитывается следующим образом: минимальный возможный диаметр клетки (1) делится на расстояние между соседними точками изображения в нанометрах Δx и берется максимальное целое число, меньше либо равное этому частному.

Оптимальное значение параметра сглаживания σ принимается равным 1. Данное значение было подобрано экспериментально по результатам обработки нескольких десятков изображений.

Для определения количества и расположения каждого тромбоцита на изображении не обязательно находить все точки, принадлежащие ему. Поэтому предлагается рассматривать не все изображение, а только те его точки, которые точно принадлежат тромбоцитам. Это будут точки, значение высоты в которых больше определенного порогового значения (обозначим его h). При выборе порогового значения необходимо учитывать следующие требования:

на результирующем изображении должны присутствовать все клетки, т. е. h не может быть больше их минимально возможной высоты – высоты неактивированных клеток;

результирующее изображение не должно содержать точек поверхности основания или другие неровности, не являющиеся клетками;

при расчете количества клеток мы предполагаем, что они имеют эллиптическую форму, поэтому филоподии на результирующем изображении должны отсутствовать.

Исходя из этих соображений параметр h выбирался пропорциональным среднему значению высот всех точек изображения. Коэффициент пропорциональности был подобран эмпирически на основании обработки ряда изображений и его оптимальное значение получилось равным 2.

Определение общего количества клеток проводилось путем поиска локальных максимумов на изображении, полученном после фильтрации, и порогового отсека точек тромбоцитов. Локальный максимум на изображении – это точка или несколько соседних точек с одинаковой высотой, в некоторой окрестности которых все точки имеют меньшую высоту. Если бы изображения тромбоцитов имели форму эллипсоидов, то каждой клетке можно было бы поставить в соответствие единственную точку локального максимума, и наоборот.

Однако форма клеток не идеальна, поэтому в некоторых случаях одной клетке соответствуют несколько точек локального максимума. Элиминировать ложные максимумы можно с помощью коррекции, основанной на информации о размерах тромбоцитов по следующему правилу: два соседних локальных максимума принадлежат одной клетке, если расстояние между ними меньше минимально возможного диаметра клетки (1).

Таким образом, один из искомым параметров уже определен – найдено общее количество клеток на изображении. Следующим этапом необходимо определить, какие из клеток расположены отдельно, какие входят в состав агрегатов и какое количество клеток входит в каждый из агрегатов.

Рассмотрим все точки изображения. Для каждой из них нужно определить, какой клетке или агрегату она принадлежит. Следовательно, перед нами стоит задача разбиения некоего множества на подмножества. Это задача кластеризации. В данном случае кластером будет являться агрегат из клеток тромбоцитов.

Для кластеризации изображения были использованы два алгоритма: алгоритм «k-средних» и нечеткий алгоритм «k-средних» (fuzzy k-means) [7, 8]. Из-за хорошего начального выбора центров кластеров (центров клеток) в случае обычного алгоритма все точки оказывались в ближайших кластерах на первой же итерации, в случае же нечеткого алгоритма ближайшим кластерам соответствовали максимальные веса. Поэтому в окончательной реализации был применен упрощенный вариант: точка относится к кластеру, расстояние от нее до центра которого наименьшее.

Поиск агрегатов проводится следующим образом: в каждом агрегате есть точки, которые находятся на практически одинаковом расстоянии от центров входящих в агрегат клеток. Если сдвинуть все центры изображения на Δx и заново произвести кластеризацию, то эти точки будут принадлежать уже другому кластеру. Поэтому необходимо искать точки, которые будут менять свою принадлежность при сдвиге, и по этим данным определять агрегаты и количество клеток в каждом из них.

Для точного определения агрегатов сдвиги производятся поочередно по горизонтали и по вертикали, затем для каждой точки анализируются три значения принадлежности к кластерам.

Результаты и обсуждение. Описанные выше алгоритмы были реализованы в программном пакете MatLab. На рис. 2 показан графический интерфейс пользователя программы по обработке АСМ-изображения тромбоцитов.

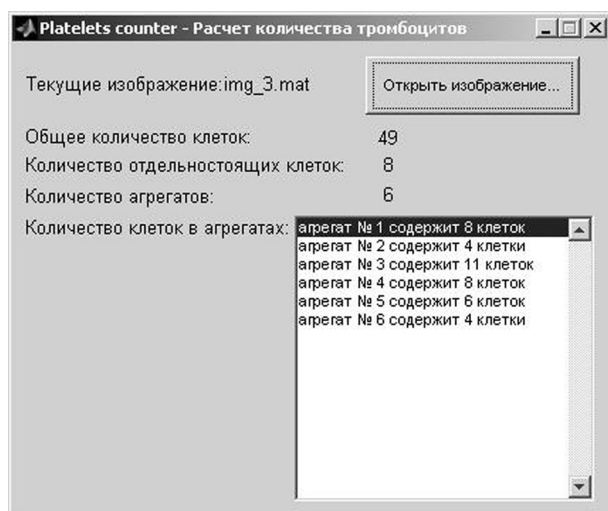


Рис. 2. Графический интерфейс пользователя программы по обработке АСМ-изображения тромбоцитов с результатами обработки изображения, представленного на рис. 3 (см. цв. вклейку)

Примеры исходных и обработанных изображений приведены на рис. 3, 4 (см. цв. вклейку). На обработанном изображении числа в скобках обозначают количество тромбоцитов в кластерах, числа без скобок – порядковый номер отдельно стоящего тромбоцита.

Работа алгоритмов была проверена на ряде АСМ-изображений тромбоцитов. Абсолютная погрешность работы алгоритмов незначительна и составляет разницу по общему количеству клеток 0–2 и по количеству отдельно расположенных клеток – 0–1 для различных изображений. Количество тромбоцитов в некоторых из агрегатов будет отличаться из-за погрешности определения общего числа клеток. При большой области сканирования и большом количестве тромбоцитов на изображении относительная погрешность не превышает 5%.

Таким образом, изучение морфофункциональных особенностей тромбоцитов с помощью АСМ позволяет выявить ранние этапы их внутрисосудистой активации, охарактеризовать гемостазиологический статус пациента, а также контролировать применение фармакологических средств, влияющих на функции кровяных пластинок.

Список использованных источников

1. Fritz, M. Granula motion and membrane spreading during activation of human platelets imaged by atomic force microscopy / M. Fritz, M. Radmacher, H. E. Gaub // *Biophys. J.* – 1994. – Vol. 66. – P. 1328–1334.
2. Hussain, M. A. AFM imaging of ligand binding to platelet integrin $\alpha\text{IIb}\beta\text{3}$ receptors reconstituted into planar lipid bilayers / M. A. Hussain, A. Agnihotri, C. A. Siedleckia // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 6979–6986.

3. Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope / M. Radmacher [et al.] // *Biophys. J.* – 1996. – Vol. 70. – P. 556–567.
4. Lee, I. Force measurements on platelet surfaces with high spatial resolution under physiological conditions / I. Lee, R. E. Marchant // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2000. – Vol. 19. – P. 357–365.
5. Soman, P. Measuring the time-dependent functional activity of adsorbed fibrinogen by atomic force microscopy / P. Soman, Z. Rice, Ch. A. Siedlecki // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 8801–8806.
6. Agnihotri, A. AFM measurements of interactions between the platelet integrin receptor GPIIb/IIIa and fibrinogen / A. Agnihotri, P. Soman, Ch. A. Siedlecki // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2009. – Vol. 71. – P. 138–147.
7. Chi, Z. Fuzzy algorithms: With Applications to Image Processing and Pattern Recognition / Z. Chi, H. Yan, T. Pham. – Singapore: World Scientific Publishing, 1996. – 225 p.
8. Fuzzy systems lecture. Winter 2009/10. [Electronic resource] / Otto-von-Guericke University of Magdeburg. – Magdeburg, 2010. – Access regime: <http://fuzzy.cs.uni-magdeburg.de/wiki/pmwiki.php?n=Lehre.FS0910?userlang=en>. – Access date: 23.04.2010.

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТЯХ КРЕМНИЕВЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ КОМБИНИРОВАННЫМ ТЕРМОВАКУУМНЫМ МЕТОДОМ

**С. А. Шелестовская, М. А. Бондаренко, А. В. Котляр,
П. В. Петлеваний, П. И. Куриленко**

*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина*

Рассмотрена методика создания ультратонких покрытий (в том числе алмазоподобных) на поверхностях нанометрического инструмента методом термического осаждения в вакууме с дальнейшим формированием на них упорядоченных наноструктур электронным методом.

Введение. Бурное развитие средств нанометрических измерений в последнее время связано с интенсивным использованием новых материалов и наноструктур на их основе во всех областях науки, техники и технологии – от медицины и сельского хозяйства до атомной энергетики и аэрокосмической техники.

Большую популярность среди современных методов нанометрических измерений приобрел метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1–3], который обладает высокой точностью и чувствительностью наряду с относительной простотой и дешевизной и при этом является экспресс-методом измерения микрогеометрии поверхностей различных материалов.

Основным инструментом современных средств АСМ являются зонды, огромное разнообразие которых представляет ряд фирм во всем мире. В зависимости от задач, решаемых с применением метода АСМ, зонды делятся на острые стандартные зонды (с радиусом острия порядка 5 нм), зонды с проводящим покрытием (PtIr, TiN, Au, алмазным), зонды с магнитным покрытием (CoCr), зонды с нарощенными сверхострыми иглами (радиус острия порядка 1 нм), зонды с висцерными иглами высокого аспектного отношения и пр. [4]. Однако все существующие на сегодняшний день зонды имеют ряд недостатков, среди которых их достаточно высокая стоимость, а также небольшой срок эксплуатации (до 100 мин), связанный с их быстрой изнашиваемостью (особенно при исследовании сверхтвердых материалов: алмазоподобных покрытий, карбидов и т. п.).

Быструю изнашиваемость простых кремниевых зондов можно исключить, используя зонды со специальным сверхтвердым покрытием – так называемые алмазные зонды либо зонды, модифицированные углеродными нанотрубками. Последние сейчас приобретают огромную популярность, хотя отнести их к разряду «бюджетных» или «повседневных» сложно в связи с их высокой стоимостью (например, стоимость набора из 15 кремниевых зондов CSG01/15 производства фирмы NT-MDT (Россия) составляет 300 евро, тогда как набор из аналогичных по своим техническим характеристикам зондов NSC05_10°/5 того же производителя – уже 1200 евро). Что же касается зондов со сверхтвердым покрытием (как правило, алмазоподобным), технология их получения достаточно сложна и похожа на технологию синтеза нанокристаллических алмазоподобных частиц. При этом управлять процессом формирования и упорядочения таких частиц фактически невозможно. Это связано с достаточно высокой скоростью роста кристаллитов (порядка 2 нм/с), а также с нелинейной зависимостью размеров и формы кристаллов алмаза от времени их роста. Полученные таким образом зонды требуют дополнительной калибровки, что приводит к увеличению их стоимости и уменьшению точности проводимых ими измерений.

Коллективом Международного учебно-научного центра «Микронанотехнологии и оборудование» (МУНЦ МНТО) (г. Черкассы, Украина) был разработан метод комбинированного термовакуумного формирования упорядоченных наноструктур на диэлектрических поверхностях, в основу которого положено термическое осаждение в вакууме тонких и ультратонких (порядка 5–8 нм) высокооднородных покрытий с дальнейшим формированием на них упорядоченных структур нанометрических размеров. Как было показано в работах [5, 6], такая комбинированная технология позволяет получать соизмеримые структурные элементы на поверхностях диэлектриков, обладающих высокой упорядоченностью.

Поэтому актуальным является дальнейшее развитие данного метода для его адаптации под технологию получения высококачественного инструментария нанометрической техники.

Цель исследования – разработка методики повышения износостойкости и эксплуатационной пригодности модифицированных комбинированным термовакуумным методом кремниевых зондов для АСМ путем формирования на их поверхностях упорядоченных наноструктур.

Методика эксперимента. В данной работе рассматривается методика получения ультратонких покрытий на поверхностях нанометрического инструмента методом термического осаждения в вакууме с дальнейшим формированием на них упорядоченных наноструктур электронным методом. Особенностью такого комбинированного метода является осуществление его в одном технологическом цикле «термовакuumное осаждение – электронно-лучевая модификация покрытия» при неизменных условиях рабочей среды (вакуум $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Па), что исключает образование химических соединений осаждаемого покрытия с элементами окружающей среды на промежуточном этапе формирования наноструктуры. В качестве экспериментальных образцов использовались две партии кремниевых зондов Ultrasharp CSC12 («Mikromasch», Германия) по 9 штук в каждой. Партию А составляли зонды, которые еще не были в эксплуатации, а партию В – зонды после интенсивной эксплуатации на протяжении 40 рабочих циклов (приблизительно 100 мин).

Процесс формирования покрытия осуществлялся резистивным осаждением порошков Ag, TiO₂ (рутил), С (графит) (изготовитель порошков – ООО «Порошковые нанотехнологии», г. Черкассы) при следующих режимах:

порошок Ag «х/ч» (дисперсность 0,89–1,2 мкм) – ток нагревателя 70–80 А; время осаждения 15–35 с;

порошок TiO₂ (рутильная форма, дисперсность 1,8–2,3 мкм) – ток нагревателя 100–110 А, время осаждения 45–50 с;

порошок С «х/ч» (графитная форма, дисперсность 0,12–0,32 мкм) – ток нагревателя 130–150 А, время осаждения 55–65 с.

На следующем этапе осуществлялось формирование наноструктур на покрытиях путем их термической обработки. Наибольшее распространение среди методов термической обработки тонких и ультратонких покрытий, а также поверхностей объектов со сформированными на них рельефами на сегодняшний день получили метод сканирования лазерным, ионным или электронным лучом, сфокусированным в точку, и метод электронно-лучевого воздействия ленточным электронным потоком.

Применение в данном случае именно ленточного электронного потока, генерируемого электронно-лучевой пушкой Пирса, связано с высокой однородностью и управляемостью распределения энергии в таком потоке, что позволяет достичь более щадящего режима прецизионной электронно-лучевой обработки ультратонких покрытий на поверхностях кремниевых зондов. Это, в свою очередь, исключает отслаивание и растрескивание таких покрытий, которыми обязательно сопровождается процесс резкого перераспределения тепловой энергии, связанный с термическим ударом, наблюдаемый при обработке точечными источниками.

Электронно-лучевая модификация покрытий осуществляется через маску при следующих режимах:

покрытие Ag (толщина покрытия 42–50 нм) – удельная мощность электронного потока $3,5 \cdot 10^3$ Вт/м², ток луча 25 мА, время воздействия 10^{-6} с;

покрытие TiO₂ (толщина покрытия 55–60 нм) – удельная мощность электронного потока $6,9 \cdot 10^3$ Вт/м², ток луча 50 мА, время воздействия $1,6 \cdot 10^{-6}$ с;

покрытие C (толщина покрытия 35–38 нм) – удельная мощность электронного потока $9,7 \cdot 10^3$ Вт/м², ток луча 70 мА, время воздействия $4 \cdot 10^{-6}$ с.

Расстояние от навески с порошком до поверхности, на которую осуществлялось осаждение во всех трех случаях, составляло 30 мм (угол распыления 120°). После прекращения процесса осаждения следовала выдержка в течение 10–15 с при постоянной температуре $360 \pm 0,5$ °С.

Отработка режимов нанесения тонких покрытий осуществлялась на универсальном вакуумном poste ВУП-5, а получение упорядоченных наноструктур на поверхностях диэлектрических зондов – на модифицированной вакуумной установке УВН-71 в лаборатории вакуумной техники и электронно-лучевых методов обработки ЧГТУ (г. Черкассы). Исследования полученных покрытий и сформированных наноструктур проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F (Япония) в Центре коллективного пользования украинского представительства «Токуо-Воеки» (г. Киев), а также на атомно-силовом микроскопе NT-206 (МУНЦ МНТО).

Обсуждение результатов. Исследование поверхностей кремниевых зондов АСМ методом растровой электронной микроскопии позволило восстановить картину формирования упорядоченных наноструктур на таких поверхностях (рис. 1).

Измерение таких наноструктур на поверхностях кремниевых зондов методом АСМ (рис. 2) показало исключительную упорядоченность, которая повторялась от образца к образцу и в случае покрытия из Ag составляла $0,98 \pm 0,02$.

При этом наибольшие размеры сформированных наноструктур (порядка 50 нм) наблюдались для серебра (Ag), наименьшие (порядка 15 нм) – для графита (C), а для рутила (TiO₂) упорядочение структуры поверхности не отмечалось, что, на наш взгляд, связано с дисперсностью наносимого материала и особенностями строения кристаллической решетки покрытий.

Параллельно с этим с помощью разработанного комбинированного метода проводилась модификация зондов, прошедших интенсивную эксплуатацию (партия В), результаты которой представлены на рис. 3.

При этом следует отметить недолговечность таких восстановленных зондов, которая составляет 15–20 мин до их полного разрушения. Такая недолговечность, возможно связана с меньшей, чем для партии А, однородностью покрытия зондов партии В.

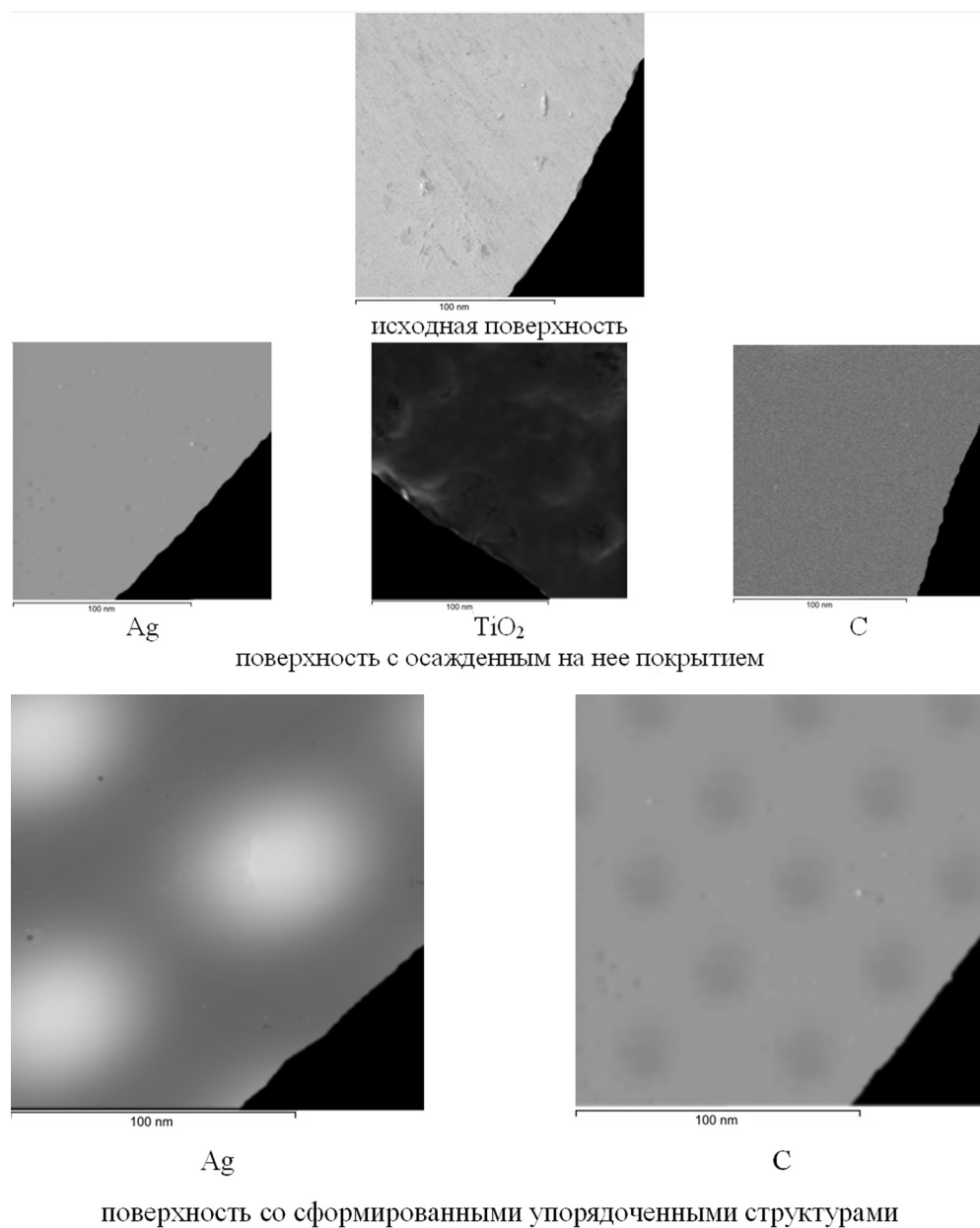


Рис. 1. Микроснимки фрагментов поверхностей кремниевого зонда Ultrasharp CSC12 (партия А) на различных этапах формирования упорядоченных структур

Заключение. Таким образом, в результате анализа проведенных экспериментов, можно сделать следующие выводы:

формирование упорядоченных наноструктур на поверхностях кремниевых зондов марки Ultrasharp CSC12, предназначенных для АСМ, возможно с

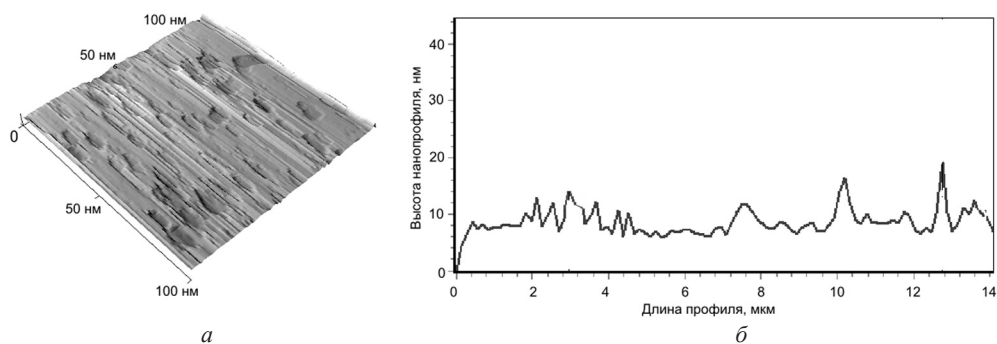


Рис. 2. Топограмма (а) и микрорельеф поверхности основания кремниевого зонда (б) с покрытием С и сформированными на ней упорядоченными структурами

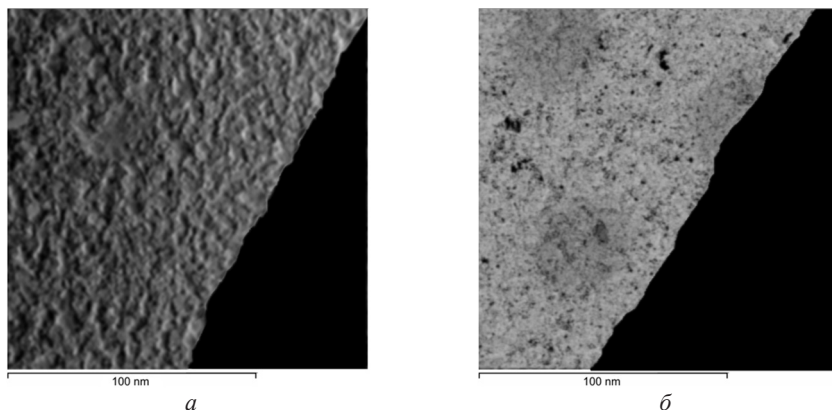


Рис. 3. Микроснимки поверхностей кремниевого зонда Ultrasharp CSC12 (партия В): а – исходная поверхность; б – поверхность, восстановленная термовакuumным осаждением графита (С)

применением комбинированного метода термовакuumного осаждения покрытий с дальнейшей их модификацией ленточным электронным потоком и позволяет получать высокоупорядоченные (порядка $0,98 \pm 0,02$) и соизмеримые структуры нанометрических размеров (15 нм для С и 50 нм для Ag);

показана возможность модификации зондов, прошедших интенсивную эксплуатацию, путем осаждения на них тонких и ультратонких (порядка 5–8 нм) покрытий с дальнейшей электронной обработкой, что приводит к частичному восстановлению их эксплуатационных свойств (снижает вероятность возникновения артефактов сканирования на 20–22%, увеличивает срок их эксплуатации на 20 мин) и может служить основой для создания технологии повышения износостойкости и эксплуатационной пригодности зондов для АСМ.

Список использованных источников

1. Сулов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Сулов, С. А. Чижик // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 78–89.

2. Мионов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие / В. Л. Мионов. – Нижний Новгород: РАН ИФМ, 2004. – 114 с.
3. Атомно-силовой микроскоп NT-206: новые возможности / А. А. Суслов [и др.] // Сб. докладов 6-го Белорусского семинара по сканирующей зондовой микроскопии «БелСЗМ-6», Минск, 12–15 октября 2004 г. – Минск, 2004. – С. 123–130.
4. Исаева, Г. АСМ зонды [Электронный ресурс] // Популярные нанотехнологии. – Режим доступа: <http://popnano.ru/gallery/index.php?task=view&id=408>. – Дата доступа: 11.12.2008.
5. Study of forming terms thin diamond similar nanostructures thermal vacuum-depositing / М. А. Bondarenko [et al.] // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – Черкаси: ЧДТУ, 2009 (спецвипуск). – С. 114–116.
6. Формирование упорядоченных наноструктур на пьезоэлектрической керамике системы ЦТС термическим осаждением в вакууме / М. А. Бондаренко [и др.] // Материалы Десятой юбилейной междунар. пром. конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (сел. Славське Львівської обл., Карпати, 18–22 лют. 2010 р.). – Киев, 2010. – С. 159–160.

БЛИЖНЕПОЛЕВАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

Л. Н. Бутвина¹, С. К. Секацкий^{2,3}, В. М. Ясинский⁴

¹Научный центр волоконной оптики ИОФ РАН, Москва, Россия

²Высшая федеральная политехническая школа, Лозанна, Швейцария

³Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия

⁴Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Введение. Сканирующая ближнеполевая оптическая микроскопия (СБОМ) является весьма перспективным направлением зондовой микроскопии. Особый интерес представляет реализация СБОМ в инфракрасной (ИК) области спектра [1]. Это обусловлено рядом причин. Первая состоит в том, что инфракрасная спектроскопия чрезвычайно интересна для исследования вещества. Поскольку ИК-спектры поглощения молекул и молекулярных образований очень специфичны, они позволяют исследовать химическую структуру вещества, а ИК-изображения позволяют установить пространственное распределение специфических молекул по образцу. Вторая причина заключается в том, что латеральное оптическое разрешение апертурного СБОМ зависит не от длины волны, а от размера апертуры на острие зонда. Таким образом, комбинируя СБОМ и ИК-излучение можно уменьшить пространственное латеральное разрешение примерно с 10 мкм до 100 нм, т. е. почти на два порядка. Это потенциально позволяет получить химическую карту образца с нанометровым пространственным разрешением.

Однако на пути экспериментальной реализации ИК СБОМ существует ряд сложностей, которые не позволили до настоящего времени найти широкое применение ИК СБОМ в научных исследованиях. Первая сложность состоит

в реализации ИК-зондов для СБОМ. Она обусловлена отсутствием высококачественных оптических волокон для ИК-диапазона. Вторая сложность заключается в качественной заточке волокна с радиусом острия на вершине зонда порядка 50–100 нм и его металлизации для формирования субволновой апертуры на вершине зонда. В частности, оптоволокно на основе AgClBr не допускает использования алюминия для металлизации, поскольку вступает с ним в химическую реакцию. Для металлизации этого волокна можно использовать серебро и золото, что значительно усложняет процесс металлизации. Третья сложность состоит в реализации высокочувствительного датчика силы (поверхности) совместимого с ИК-оптоволокном.

Результаты и обсуждение. В нашем распоряжении были два типа ИК-оптоволокон из материала AgClBr: оптоволокно фирмы «СeramOptec Inc.» типа MIR 200/300, и оптоволокно, изготовленное в научном центре волоконной оптики (НЦВО) ИОФ РАН. Полоса прозрачности оптоволокон составляет 3–15 мкм.

Существуют два основных метода заострения оптоволокон: с помощью химического травления и с помощью нагрева и вытяжки. Мы использовали метод травления в 30%-ном водном растворе тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). На рис. 1 представлены фотографии заостренных волокон.

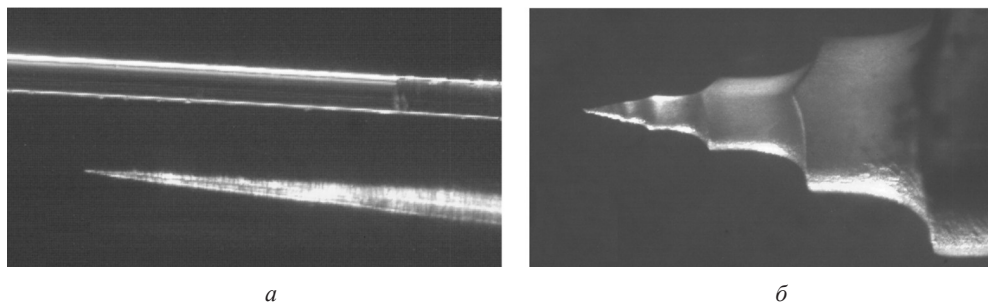


Рис. 1. Фотографии заостренного ИК-оптоволокон на основе AgClBr (СeramOptec) и кварцевого оптоволокон диаметром 125 мкм (а), заостренного многомодового ИК-оптоволокон на основе AgClBr (НЦВО РАН) (б)

На рис. 2 представлены изображения зондов, полученные с помощью электронного микроскопа. Эти изображения позволяют оценить остроту зонда на вершине. Видно, что радиус кривизны зонда на вершине составляет примерно один микрон, что позволяет создать апертуру на вершине примерно такого же радиуса.

В настоящее время в СБОМ наибольшее распространение получил датчик силы на основе кварцевого камертона. Эти датчики силы в основном используются с кварцевыми оптоволоконными зондами. При этом существуют различные модификации соединения кварцевого камертона с оптоволоконным зондом. Использование зонда на основе ИК-оптоволокон в такой схеме не оче-

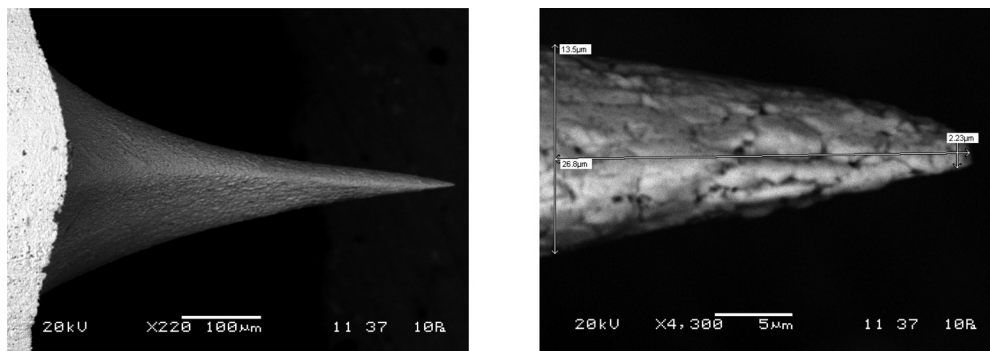


Рис. 2. Изображения ИК-зонда (ИЦВО РАН), полученные с помощью электронного микроскопа при различном увеличении

видно, поскольку механические свойства ИК-оптоволокна значительно отличаются от таковых для кварцевого оптоволокна. Так, например, модуль Юнга для кварцевого оптоволокна составляет 70 ГПа, а для оптоволокна на основе AgClBr – всего 0,14 ГПа, при этом плотность кварцевого оптоволокна равна $2,20 \text{ г/см}^2$, а волокна на основе AgClBr – $6,39 \text{ г/см}^2$ [2]. Таким образом, по механическим свойствам оптоволокно на основе AgClBr является значительно менее упругим и значительно более тяжелым по сравнению с кварцевым оптоволокном.

Приклейка ИК зондов к кварцевому камертону осуществлялась несколькими методами. Первый метод – приклейка через перемычку по аналогии с кварцевым оптоволокном [3] (рис. 3, а). При этом использовалось достаточно тонкое оптоволокно CeramOptec, которое для дополнительного облегчения было заточено методом динамического травления с длиной конуса порядка 10 мм. На рис. 3, б представлен вариант, когда оптоволокно приклеено непосредственно к камертону [4]. В обоих случаях добротность такого камертонного датчика была очень низкой, что не позволило использовать его в СБОМ. Для облегчения камертона длинная часть оптоволокна была отрезана (рис. 3, в). Добротность в этом случае была значительно лучше. Это зонд был установлен в СБОМ для получения топографического изображения. Однако получить

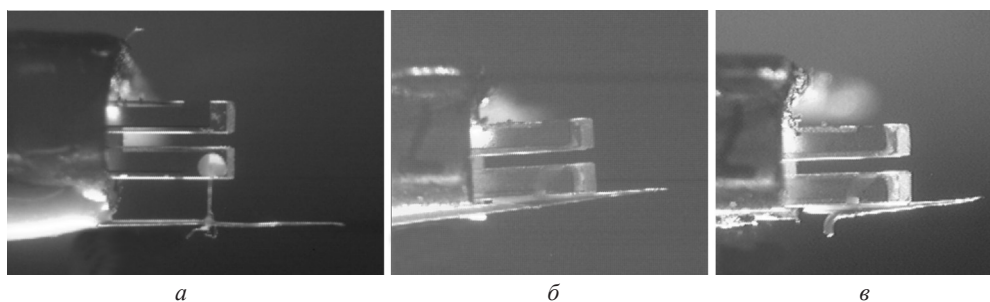


Рис. 3. Фотографии кварцевого камертона с приклеенным заостренным ИК- оптоволокном на основе AgClBr (CeramOptec): а – через перемычку; б – к ножке камертона; в – волокно обрезано

его не удалось в связи с тем, что при контакте с образцом зонд изогнулся, как видно на рис. 4 (см. цв. вклейку). Фотография получена с помощью зумм-объектива и цифровой камеры, входящих в состав СБОМ. Следует отметить, что система обратной связи микроскопа автоматически останавливает движение зонда к поверхности образца, если сила, действующая на зонд, превышает примерно наноньютон. Следовательно, сила порядка наноньютона способна изогнуть заостренную часть ИК-оптоволокон. Это говорит о том, насколько мягкое и податливое ИК-оптоволоконно из $AgClVg$ по сравнению с кварцевым оптоволоконно.

В качестве альтернативных вариантов создания датчика силы можно рассматривать варианты на основе биморфных пьезоэлементов [5]. Был изготовлен также датчик силы на основе биморфного пьезокерамического элемента и ИК-зонда. На рис. 5 представлен один из вариантов такого датчика.

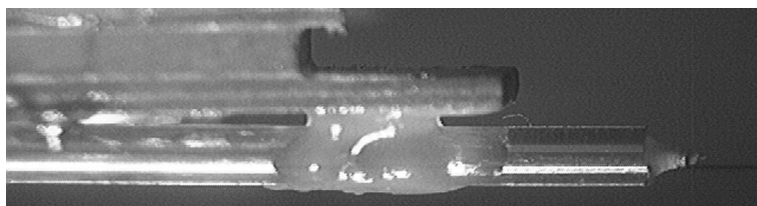


Рис. 5. Фотография биморфного пьезокерамического элемента с ИК-зондом (ИЦВО РАН)

Амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) такого датчика представлена на рис. 6. Видно, что АЧХ имеет достаточно выраженный резонанс в области 23 кГц, который может быть использован для системы обратной связи. Однако это требует достаточно сильного изменения конструкции входных узлов электронного блока микроскопа, поэтому в настоящее время этот вариант, к сожалению, не может быть реализован на практике в составе СБОМ.

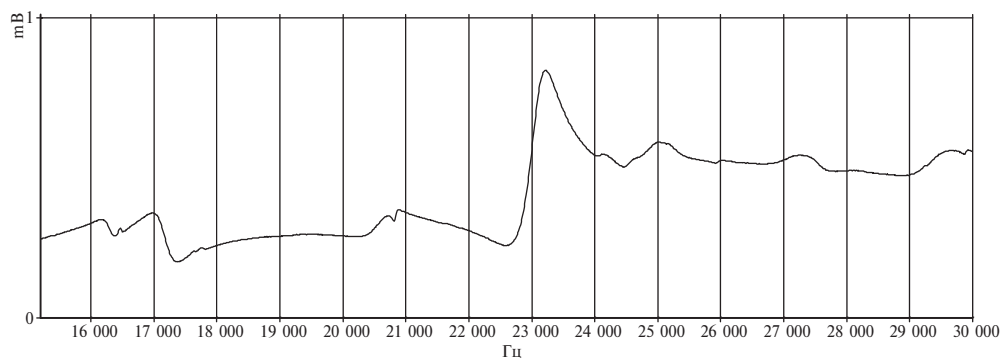


Рис. 6. АЧХ датчика силы на основе биморфного пьезокерамического элемента и ИК-зонда. Горизонтальная ось – частота колебаний; вертикальная ось – амплитуда колебаний

Заключение. Проведенные исследования показали, что оптоволокну на основе AgClBr обладает рядом недостатков, которые ограничивают возможность его использования в качестве основы для ИК-зондов. Прежде всего, это очень низкое значение модуля Юнга, деградация под действием видимого света, взаимодействие с алюминием и т. д. Поэтому в дальнейшем при реализации ИК СБОМ необходимо уделить особое внимание альтернативным вариантам реализации ИК-зондов. Среди этих вариантов следует упомянуть оптоволокну на основе халькогенидов, варианты создания зондов на основе полых световодов (нанопипетки) либо кремниевых полых зондов типа воронки. Представляет также интерес вариант реализации ИК-зонда на основе призмы из ИК-материала, получаемой путем скола острого угла прямоугольной заготовки [6]. Такой вариант зонда хорошо зарекомендовал себя в видимом диапазоне спектра при использовании призмы из кварца.

Работа частично финансировалась в рамках проекта БРФФИ–РФФИ № Ф08Р-151.

Список использованных источников

1. Dragnea, B. Advances in submicron infrared vibrational band chemical imaging / B. Dragnea, S. R. Leonea // *Int. Reviews in Physical Chemistry*. – 2001. – Vol. 20, N 1. – P. 59–92.
2. http://irfibers.rutgers.edu/pdf_files/ir_fiber_review.pdf
3. Double-resonance probe for near-field scanning optical microscopy / A. P. Cherkun [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2006. – Vol. 77. – P. 033703.
4. Karrai, K. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes / K. Karrai, R. D. Grober // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 1842.
5. Active bimorph-based tapping-mode distance control for scanning near-field optical microscopy of biological samples in liquid / F. H. Lei [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100. – P. 084317.
6. Fischer, U. Near-field optics-light microscopy for nanoscience / U. Fischer, A. Naber // *Photonik international*. – 2006. – N 5. – P. 82–85.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ СКАНЕРОВ ДЛЯ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПОВ

В. М. Шарапов¹, С. А. Филимонов¹, А. А. Суслов²

¹*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина*

²*ОДО «Микротестмашины», Гомель, Беларусь*

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) позволяет анализировать на атомном уровне структуры самых разных материалов: стекла, керамики, пластика, металлов, полупроводников. Измерения можно проводить не только в вакууме, но и на воздухе, в среде любого газа и даже в капле жидкости.

Этот метод незаменим и для исследования биологических объектов. Кроме исследовательских функций, СЗМ может выполнять еще и активные: обеспечивать захват отдельных атомов, перенос их в новую позицию, атомарную сборку проводников шириной в один атом, локальные химические реакции, манипулирование отдельными молекулами и др. [1–3].

Основным элементом СЗМ, который обеспечивает возможность работы прибора в режимах атомных разрешений и существенно влияет на качество получаемого изображения, является пьезокерамический сканер [1].

В СЗМ широкое распространение получили сканеры на основе трубчатых пьезоэлементов [1–4]. Недостатком таких сканеров является то, что при сканировании соседние секции сканера оказывают влияние друг на друга, что ухудшает точность измерений, уменьшает их достоверность, снижает предельное разрешение прибора. Кроме того, секции трубчатого сканера, не участвующие в перемещении, препятствуют изгибу пьезокерамического сканера в нужном направлении, что уменьшает диапазон сканирования.

Выполнение этого сканера в виде цилиндрического биморфного элемента, разделенного на секции (актуаторы) (рис. 1), позволяет увеличить чувствительность и уменьшить связь между перемещениями по координатам X и Y , однако технология изготовления сканера становится более сложной [4, 5].

Широкое распространение получили также сканеры на основе плоских биморфных пьезоэлементов. Биморфный пьезоэлемент (БПЭ), как известно [6–9], представляет собой два пьезоэлемента или пьезоэлемент и металлическую пластину, соединенные между собой с помощью эпоксидного клея или легкоплавкого припоя [8]. При воздействии электрического напряжения БПЭ совершает изгибные колебания, что используется для перемещения зонда относительно объекта исследования или объекта исследования относительно зонда.

На рис. 2 показан трехкоординатный сканер на трех круглых БПЭ (трипод) [3].

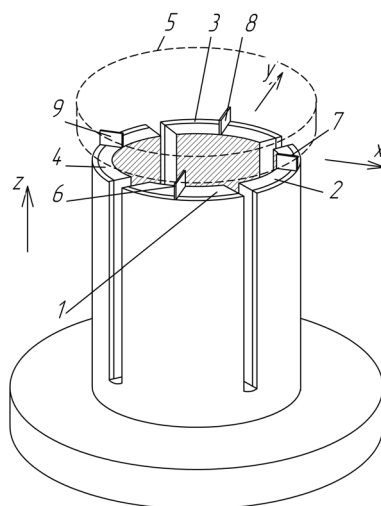


Рис. 1. Цилиндрический биморфный сканер: 1–4 – актуаторы по координатам X и Y ; 5 – актуатор по координате Z ; 6–9 – плоские упругие пластины

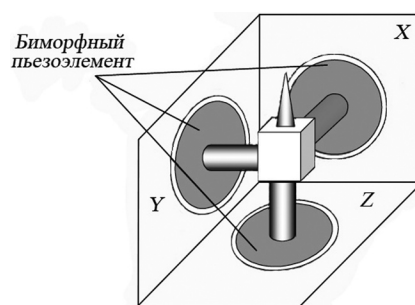


Рис. 2. Сканер на трех биморфных пьезоэлементах

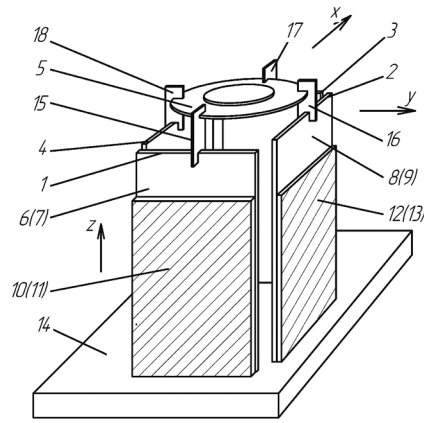


Рис. 3. Пьезокерамический сканер на основе плоских биморфных пьезоэлементов: 1–5 – биморфные элементы; 6–9 – металлические пластины; 10–13 – пьезоэлементы; 14 – основание; 15–18 – упругие пластины

прямоугольной формы и закреплены на БПЭ 1–4 таким образом, что при движении биморфных пьезоэлементов 1, 3 по координате X упругие элементы 15, 17 имеют большую жесткость, а упругие элементы 16, 18 – малую. В результате БПЭ 5 перемещается по координате X , практически не влияя на БПЭ 2, 4.

БПЭ 1–4 закреплены консольно, что позволило снизить их резонансную частоту до нескольких сотен герц.

Коэффициент жесткости БПЭ 1–4 можно определить по формуле [11]:

$$k_{1-4} = 3 \left[\lambda_B L^3 + (L-l)\Delta \right]^{-1},$$

где

$$\Delta = \lambda_M - \lambda_B,$$

$$\lambda_M = E_M J_M,$$

$$\lambda_B = E_M J_M + E_{II} J_{II}^* = \frac{12}{b \left(E_M h_M^3 + E_{II} h_{II}^3 \left(1 + 3 \left(1 + \frac{h_M}{h_{II}} \right)^2 \right) \right)},$$

E_M – модуль упругости металлической пластины; E_{II} – модуль упругости пьезоэлемента, который можно найти через податливость поляризованной

Недостатком этого сканера является сильная асимметрия конструкции, а также связь между перемещениями по координатам.

Для устранения указанных недостатков предложено использовать по два ассиметричных БПЭ прямоугольной формы (1, 3 и 2, 4), закрепленных с одной стороны на основании 14 (рис. 3) [10]. Эти БПЭ (актуаторы) используются для создания перемещений по координатам X и Y . БПЭ состоят из металлических пластин (6, 7 и 8, 9) и пластин из пьезокерамики (10, 11 и 12, 13), склеенных с помощью эпоксидного клея.

БПЭ 5, обеспечивающий перемещение по координате Z , изготовлен в виде диска и крепится на биморфных пьезоэлементах (1–4) с помощью упругих элементов 15–18.

Упругие элементы выполнены в виде пластины

пьезокерамики; $E_{II} = (s_{11}^E)^{-1}$; $J_M = \frac{bh_M^3}{12}$; $J_{II}^* = J_{II} + \frac{(h_M + h_{II})^2}{4} \Omega_{II}$; $J_{II} = \frac{bh_{II}^3}{12}$; $\Omega_{II} = bh_{II}$; b – ширина БПЭ; h_M – толщина металлической пластины; h_n – толщина пьезоэлемента.

Кроме того, разработана эквивалентная электрическая схема (схема замещения) сканера, построенная согласно методу электромеханических аналогий, показана на рис. 4 [12].

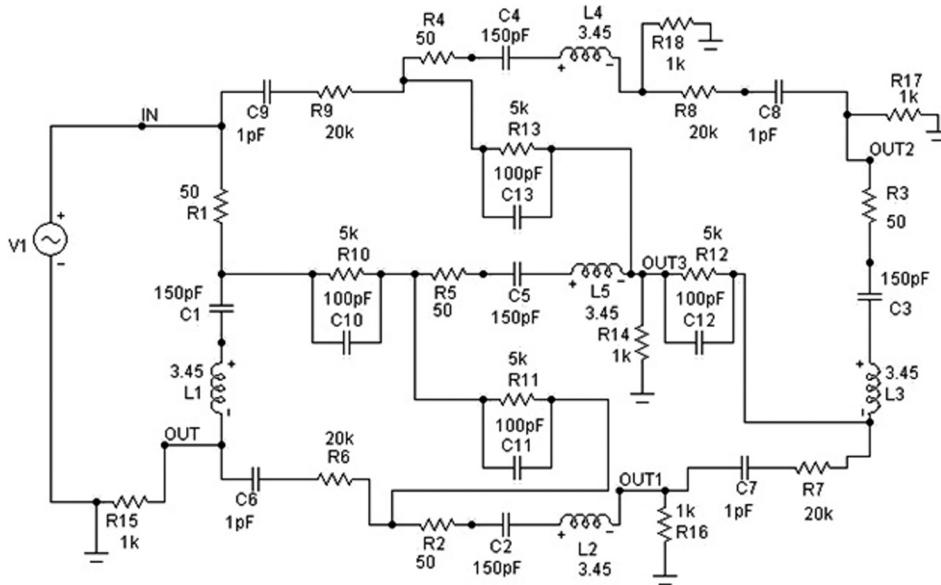


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема сканера

Колебательные контуры R1–C1–L1, R2–C2–L2, R3–C3–L3, R4–C4–L4, R5–C5–L5 соответствуют БПЭ 1–5 (рис. 3). Межэлектродная емкость пьезоэлементов в данном случае не учитывалась. БПЭ 1–5 связаны друг с другом упругими связями с потерями (R6–C6, R7–C7, R8–C8, R9–C9), соответствующим упругим элементам 15–18. Масса этих упругих элементов не учитывается.

Экспериментальные результаты показали, что перемещение этого сканера по координатам X , Y составляет 350 мкм, а по координате Z – 40 мкм при напряжении 100 В.

Было определено также влияние колебаний одного из БПЭ на другие БПЭ. На вход этого пьезоэлемента подают электрическое напряжение (25 В) на резонансной частоте данного БПЭ (886 Гц для БПЭ по координатам X , Y и 1340 Гц для БПЭ по координате Z) и измеряют перемещение на этом и других БПЭ.

Как показали эксперименты, колебания одного БПЭ (актуатора) практически не оказывают влияния на другие БПЭ сканера.

Таким образом, в результате проведенного исследования предложена и исследована конструкция пьезокерамического сканера на основе плоских БПЭ для зондовых наномикроскопов. Построена эквивалентная схема этого сканера при помощи пакетов программ MicroCap 7.0. Установлено, что связь между биморфными элементами, которые создают колебания по координатам X , Y , Z , практически отсутствует. Использование БПЭ в качестве актуаторов позволило увеличить чувствительность сканера.

Список использованных источников

1. Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Helv. Phys. Acta.* – 1982. – Vol. 55, N 6. – P. 726–735.
2. Чаплыгин, Ю. А. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
3. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
4. Sharapov, V. Bimorph cylindrical piezoceramic scanner for scanning probe nanomicroscopes / V. Sharapov, A. Vladishauskas, S. Filimonov // *Ultrasound.* – Kaunas: Technologija. 2009. – Vol. 64, N 4.
5. Патент України № 22600. МПК G12B 21/20, H01L 41/00. П'єзосканер / В. М. Шарапов, А. М. Гуржій, С. О. Філімонов. – 2007. – Бюл. № 5.
6. Домаркас, В. И. Контрольные пьезоэлектрические преобразователи / В. И. Домаркас, Р. Кажис. – Вильнюс: Минтис, 1975. – 258 с.
7. Кажис, Р. Й. Ультразвуковые информационно-измерительные системы / Р. Й. Кажис. – Вильнюс: Моклас, 1986. – 216 с.
8. Шарапов, В. М. Пьезоэлектрические датчики / В. М. Шарапов, М. П. Мусиенко, Е. В. Шарпова. – М.: Техносфера, 2006. – 632 с.
9. Шарапов, В. М. Датчики / В. М. Шарапов; под ред. В. М. Шарпова и Е. С. Полищука. – Черкассы: Брама, 2008. – 1072 с.
10. Патент України № 22601. МПК G12B 21/20, H01L 41/00. П'єзосканер / В. М. Шарапов, А. М. Гуржій, С. О. Філімонов. – 2007 – Бюл. № 5.
11. Смирнов, А. Б. Мехатроника и робототехника. Системы микроперемещений с пьезоэлектрическими приводами: учеб. пособ. / А. Б. Смирнов. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003.
12. Островский, Л. А. Основы общей теории электроизмерительных устройств / Л. А. Островский. – Л.: Энергия, 1971. – 544 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНГУЛЯРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ СКАНИРУЮЩЕЙ БЛИЖНЕПОЛЕВОЙ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Н. В. Карелин

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

В работе обсуждается применение сингулярного разложения функции Грина (пропатора светового поля) для повышения разрешения изображений сканирующей ближнеполевой оптической микроскопии (СБОМ).

Введение. Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля уже достаточно давно зарекомендовала себя в качестве надежного метода получения информации о свойствах оптических полей и оптических свойствах поверхностей на субволновых масштабах [1, 2]. В ряде случаев для дальнейшего развития методик СБОМ необходима разработка новых методов обработки полученных данных. Для многих приложений важно получить также информацию о пространственном распределении тех или иных свойств изучаемого объекта [3, 4], что требует решения обратной задачи рассеяния излучения в системе «зонд–образец».

В настоящей работе приводятся результаты разработки метода обработки данных СБОМ, предназначенного для восстановления (повышения разрешения) изображения в ближнеполевой системе. В отличие от аналогичных подходов [3–6], в представленном методе особое внимание уделяется «естественным» пределам увеличения разрешения, обусловленным уровнем шума в системе регистрации.

Устройства СБОМ, как правило, регистрируют либо интенсивность, либо комплексную амплитуду (т. е. амплитуду и фазу) рассеянного излучения. Второй случай может быть реализован как посредством оптического когерентного приема (гетеро- или гомодинирования), так и «автоматически» – в некоторых схемах СБОМ происходит регистрация не интенсивности рассеянного излучения, а результата его интерференции с излучением подсветки [1]. Дополнительно, как правило, производится фильтрация того или иного состояния поляризации, что, однако, не влияет на дальнейшее рассмотрение в рамках задач данной работы.

Нужно отметить, что системы оптической когерентной регистрации получили в последние годы серьезное развитие, что вызвано, в основном, необходимостью создания новых высокоскоростных систем оптической коммуникации, но также влияет на доступность и технический уровень других устройств, в том числе СБОМ. Согласно результатам работы [7], когерентная регистрация дает дополнительный выигрыш по соотношению сигнал–шум, что благоприятно

ятно сказывается на возможностях последующей цифровой обработки изображения. Далее в статье рассматривается именно такой когерентный случай.

Результаты и обсуждение. Для скалярного одномерного случая комплексная амплитуда в плоскости приемника $f(x)$ зависит от распределения источников $a(y)$, как [8–10]

$$f(x) = \int G(x, y) a(y) dy = \frac{ikz}{2} \int a(y) \frac{H_1^{(1)} \left[k \sqrt{(x-y)^2 + z^2} \right]}{\sqrt{(x-y)^2 + z^2}} dy \quad (1)$$

(представление функции Грина) через $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число используемого излучения; z – расстояние между плоскостями изображения (зонда) и объекта; $H_1^{(1)}(x)$ – функция Ханкеля.

С учетом конечной апертуры зонда (рис. 1) для когерентного детектирования величина выходного сигнала в точке x_i будет

$$A(x_i) = B \int_{x_i - \Delta x/2}^{x_i + \Delta x/2} dx \int dy G(x, y) a(y), \quad (2)$$

где B – коэффициент пропорциональности; Δx – размер зонда.

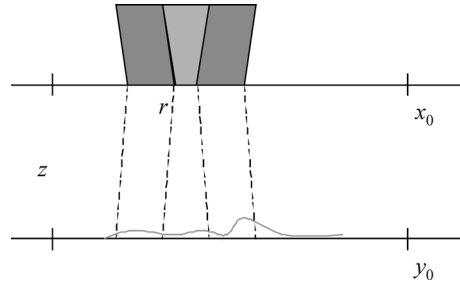


Рис. 1. Схема процесса регистрации. В различных точках сканирования зонд фиксирует излучение на перекрывающихся областях пространства

Дальнейший анализ строится на представлении ядра уравнения (1) в виде ряда по факторизованным компонентам

$$G(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \phi_n(x) \psi_n^*(y) \quad (3)$$

с дополнительными условиями ортогональности (сингулярное разложение) [8, 9, 11]

$$\int_{-x_0}^{x_0} dx \phi_n^*(x) \phi_m(x) = \int_{-y_0}^{y_0} dy \psi_n^*(y) \psi_m(y) = \delta_{nm},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_n^*(x) \phi_m(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \psi_n^*(y) \psi_m(y) = (|g_0|^2 / |g_n|^2) \delta_{nm}$$

и последующего обращения формулы (2) с помощью этого представления. Для решения обратной задачи бралось конечное число N членов ряда (3), исходя из критерия

$$(1 - 1/S) \sum_{n=0}^N g_n \cong \sum_{n=0}^{\infty} g_n, \quad (4)$$

где S – отношение сигнал–шум системы.

Результаты расчета коэффициентов разложения g_n представлены на рис. 2, а функции рассеяния точки для формирования и восстановления изображения – на рис. 3. Использовались следующие параметры: длина волны излучения – 500 нм, размеры поля (линии) сканирования – 2 мкм, расстояние от зонда до образца – 20 нм, размер апертуры зонда – 60 нм, соотношение сигнал–шум – 10%.

Как следует из рис. 3, в данной ситуации возможно примерно двукратное увеличение разрешения.

Закключение. В заключение нужно отметить, что представленный анализ ориентирован главным образом на то, чтобы проиллюстрировать основные положения предложенного метода анализа изображений СБОМ. В большинстве практических приложений необходимо учесть, прежде всего, двумерную геометрию сканирования, а также векторный характер оптического поля. Такой более полный расчет требует значительных затрат вычислительных ресурсов. С другой стороны, для анализа может быть использован набирающий в последнее время популярность метод расчета на графических платах (так называемые GPGPU – графические платы общего назначения), в частности, технология CUDA от компании NVIDIA [12]. Расчеты на графической плате использовались в недавней работе [13] для моделирования формирования изображения СБОМ. Предварительные расчеты показывают, что наиболее ресурсоемкая

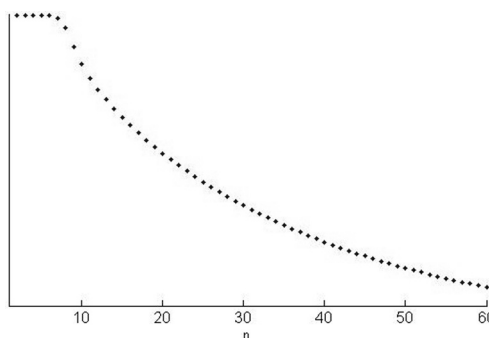


Рис. 2. Зависимость нормированных коэффициентов сингулярного разложения от их номеров

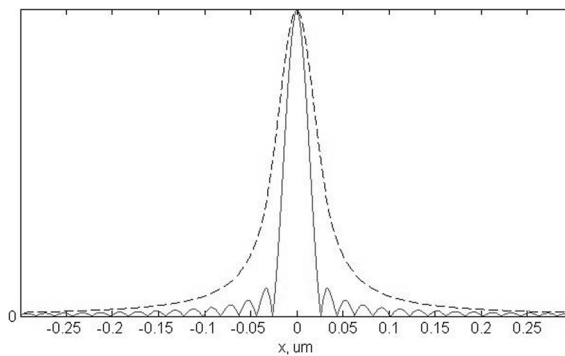


Рис. 3. Функции рассеяния точки для формирования (сплошная линия) и восстановления изображения (пунктир)

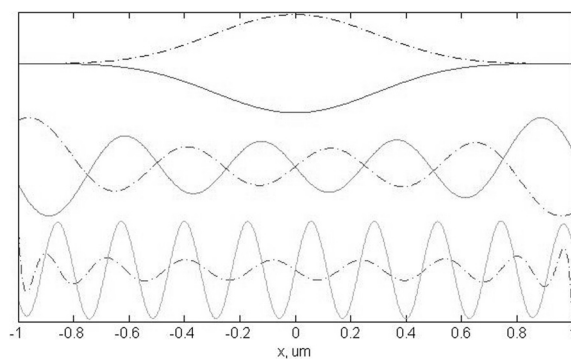


Рис. 4. Нормализованные сингулярные функции разложения (сплошные линии) и их приближение с помощью PSFW (пунктир)

[11]. Как показано на рис. 4, сингулярные функции для ядра отображения (1) достаточно хорошо аппроксимируются с помощью PSFW (соответствующая матрица для ядра разложения является сильно разреженной – sparse matrix, с количеством ненулевых элементов порядка 5%).

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований, договор № Ф09К-065.

Список использованных источников

1. Novotny, L. Principles of nano-optics / L. Novotny, B. Hecht. – Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2007. – 539 p.
2. Novotny, L. The history of near-field optics / L. Novotny // Progress in Optics. – 2007. – Vol. 50. – P. 137–184.
3. Sun, J. Near-field scanning optical tomography: a nondestructive method for three-dimensional nanoscale imaging / J. Sun, P. S. Carney, J. Schotland // IEEE J. Sel. Topics Quant. Electron. – 2006. – Vol. 12. – P. 1072–1082.
4. Govyadinov, A. A. Phaseless three-dimensional optical nanoimaging / A. A. Govyadinov, G. Y. Panasyuk, J. C. Schotland // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 103. – P. 213901.
5. Kiendl, F. Computational methods to produce enhanced images out of given SNOM raw data / F. Kiendl, G. Güntherodt // Ultramicroscopy. – 2005. – Vol. 102. – P. 299.
6. Kiendl, F. Advanced data acquisition and exploitation in scanning near-field (magneto-) optical microscopy / F. Kiendl // Ph. D. Thesis. – Dortmund, 2005. – 123 p.
7. Tortora, P. Optical properties of nano-structured materials studied by means of interferometric techniques / P. Tortora // Ph. D. Thesis. – Université de Neuchâtel, 2005. – 98 p.
8. Pierri, R. On the information content of the radiated fields in the near zone over bounded domains / R. Pierri, F. Soldovieri // Inverse Problems. – 1998. – Vol. 14. – P. 321.
9. Martinsson, P. Scanning optical near-field resolution analyzed in terms of communication modes / P. Martinsson, H. Lajunen, A. T. Friberg // Opt. Express. – 2006. – Vol. 14. – P. 11392–11401.
10. Sommerfeld, A. Optics – Lectures on Theoretical Physics, v. 4. / A. Sommerfeld. – New York: Academic Press, 1964. – 304 p.
11. Limits of diffractive optics by communication modes / A. Thaning [et al.] // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2003. – Vol. 5. – P. 153.
12. CUDA Zone [Электронный ресурс] / NVIDIA Corp. – Santa Clara. – Режим доступа : http://www.nvidia.com/object/cuda_home_new.html. – Дата доступа : 25.06.2010.
13. Klapetek, P. Near-field optical microscopy simulations using graphics processing units / P. Klapetek, M. Valtr // Surface and Interface Analysis. – 2010. – Vol. 42, N 6–7. – P. 1109–1113.

часть предложенного метода может быть успешно перенесена на графическую плату.

В частности, размер соответствующих матриц может быть значительно сокращен, если при расчетах воспользоваться представлением сингулярных функций ближнеполевой задачи через собственные функции вытянутого сфероида (prolate spheroidal wave functions – PSWF), которые являются сингулярными функциями для дифракции Френеля

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО-
И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

АНАЛИЗ УПРУГИХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНО-
ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ КОНТАКТНОЙ ЗАДАЧИ

С. М. Айзикович¹, Л. И. Кренев¹, И. В. Погочкая²

¹Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия

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

Построено приближенное решение задачи о внедрении жесткого кругового в плане штампа в функционально-градиентное покрытие. Получены аналитические формулы, позволяющие определить простые выражения для описания распределения контактного давления и зависимости осадки штампа от величины приложенной к нему силы. Эти формулы являются асимптотически точными при больших и малых значениях безразмерного геометрического параметра задачи.

Постановка задачи о вдавливании штампа с плоской подошвой в функционально-градиентное покрытие. Недеформируемый круглый штамп вдавливается в верхнюю грань Γ упругого неоднородного полупространства силой P . С полупространством связана цилиндрическая система координат r, φ, z . Силы трения между штампом и полупространством предполагаются отсутствующими. Вне штампа полупространство не загружено. Штамп представляет осесимметричное тело с поперечным сечением Ω ($r \leq a$) и поверхностью основания $z = \psi(r)$.

Коэффициенты Ламе Λ и M полупространства с глубиной изменяются по закону:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \Lambda = \Lambda_0(z), \quad M = M_0(z), \quad -H \leq z \leq 0, \\ 2) \quad & \Lambda = \Lambda_1 = \Lambda_0(-H), \quad M = M_1 = M_0(-H), \quad -\infty < z < -H. \end{aligned} \quad (1)$$

Под действием центрально приложенной силы P штамп переместится в направлении оси z на величину δ . Граничные условия при сделанных предположениях имеют вид:

$$z = 0, \quad \tau_{zr} = \tau_{z\varphi} = 0, \quad \begin{cases} \sigma_z = 0, & r > a \\ w = -\delta(r) = -(\delta - \psi(r)), & r \leq a \end{cases}. \quad (2)$$

Предполагаем, что на границе изменения закона неоднородности имеют место условия сопряжения:

$$z = -H, \quad \begin{cases} \tau_{zr}^C = \tau_{zr}^S, \quad \sigma_z^C = \sigma_z^S, & r > a \\ w^C = w^S, \quad u^C = u^S, & r \leq a \end{cases}. \quad (3)$$

При $(r; -z) \rightarrow \infty$ напряжения в полупространстве исчезают. Требуется определить перемещение штампа и распределение контактных нормальных напряжений под штампом:

$$\sigma_z^C|_{z=0} = -p(r), \quad r \leq a. \quad (4)$$

Приближенное численно-аналитическое решение задачи о внедрении штампа. Используя преобразование Ханкеля и метод моделирующих функций можно свести решение системы дифференциальных уравнений в частных производных в форме Ламе к решению эквивалентного парного интегрального уравнения [1]. Будем полагать, что контактная поверхность штампа образована вращением кусочно-гладкой кривой второго порядка:

$$\begin{cases} \int_0^\infty P(\gamma) L(\lambda\gamma) J_0(r\gamma) d\gamma = \Theta_0 f(r), & r \leq 1, \\ \int_0^\infty P(\gamma) J_0(r\gamma) \gamma d\gamma = 0, & r > 1, \end{cases} \quad (5)$$

$$\Theta_0 = \frac{E(0)}{1 - \nu(0)^2}.$$

С помощью операторов

$$U_1^t \varphi(r) = \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{r\varphi(r) dr}{\sqrt{t^2 - r^2}}, \quad U_1^t J_0(r\gamma) = \cos t\gamma, \quad (6)$$

$$U_2^t \varphi(r) = \int_0^\infty \frac{r\varphi(r) dr}{\sqrt{r^2 - t^2}}, \quad U_2^t J_0(r\gamma) = \gamma^{-1} \cos t\gamma \quad (7)$$

представим (5) в виде

$$\begin{cases} \int_0^{\infty} P(\gamma) L(\lambda\gamma) \cos(t\gamma) d\gamma = g(t), & t \leq 1, \\ \int_0^{\infty} P(\gamma) \cos(t\gamma) d\gamma = 0, & t > 1. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь $g(t) = \Theta_0 U_1^t f(r)$, $(U_1^t 1 = \pi/2)$.

Пусть $L(u)$ имеет вид

$$L(\lambda\gamma) = \frac{\gamma^2 + A^2 \lambda^{-2}}{\gamma^2 + B^2 \lambda^{-2}}.$$

Тогда, учитывая, что при $\varepsilon \rightarrow 0$, $J_0(r\varepsilon) \rightarrow 1$, уравнение (5) для случая, соответствующего плоскому штампу, можно переписать:

$$\begin{cases} \frac{1}{\Theta_0 \delta} \int_0^{\infty} P_{\varepsilon}(\gamma) \frac{\gamma^2 + A^2 \lambda^{-2}}{\gamma^2 + B^2 \lambda^{-2}} \cos t\gamma d\gamma = \cos t\varepsilon, & t \leq 1, \\ \int_0^{\infty} P_{\varepsilon}(\gamma) \cos t\gamma d\gamma = 0, & t > 1. \end{cases} \quad (9)$$

Введем обозначение

$$p(t) = \int_0^{\infty} P(\gamma) \cos t\gamma d\gamma.$$

Из уравнения (9) с учетом четности $p(t)$ получим:

$$p(t) = C_{\varepsilon} \operatorname{ch} A\lambda^{-1}t + c_1 \frac{B^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2}{A^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2} \cos t\varepsilon, \quad c_1 = \Theta_0 \delta. \quad (10)$$

Используя (10), выражение (9) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} \int_0^{\infty} P_{\varepsilon}(\gamma) \cos t\gamma d\gamma = C_{\varepsilon} \operatorname{ch} A\lambda^{-1}t + c_1 \frac{B^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2}{A^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2} \cos t\varepsilon, & t \leq 1, \\ \int_0^{\infty} P_{\varepsilon}(\gamma) \cos t\gamma d\gamma = 0, & t > 1. \end{cases}$$

Обращая преобразование Фурье, имеем:

$$P_\varepsilon(u) = c_1 \frac{2 B^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2}{\pi A^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2} \frac{u \sin u \cos \varepsilon - \varepsilon \sin \varepsilon \cos u}{u^2 - \varepsilon^2} + \\ + C_\varepsilon \frac{2 u \sin u \operatorname{ch} A \lambda^{-1} + A \lambda^{-1} \cos u \operatorname{sh} A \lambda^{-1}}{\pi (u^2 + A^2 \lambda^{-2})}$$

Постоянную C_ε определим из условия, что $P_\varepsilon(u)$ должно удовлетворять исходному уравнению (5), получим:

$$C_\varepsilon \frac{B \lambda^{-1} \operatorname{ch} A \lambda^{-1} + A \lambda^{-1} \operatorname{sh} A \lambda^{-1}}{B^2 \lambda^{-2} - A^2 \lambda^{-2}} + c_1 \frac{B \lambda^{-1} \cos \varepsilon - \varepsilon \sin \varepsilon}{A^2 \lambda^{-2} + \varepsilon^2} = 0.$$

Формулу для напряжений

$$p(r) = \int_0^\infty P_\varepsilon(u) u J_0(ur) du$$

приведем к более удобному виду, используя равенство Парсеваля:

$$p(r) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} p_\varepsilon(r) = \frac{2\Theta_0 \delta}{\pi} \left\{ \frac{L^{-1}(0)}{\sqrt{1-r^2}} + C_0 \left[\frac{\operatorname{ch} A \lambda^{-1}}{\sqrt{1-r^2}} - A \lambda^{-1} \int_r^1 \frac{\operatorname{sh} A \lambda^{-1} t dt}{\sqrt{t^2 - r^2}} \right] \right\}, \quad (11)$$

$$C_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} C_\varepsilon / C_1.$$

Связь между приложенной силой и осадкой штампа имеет вид:

$$P = \pi a \Theta_0 \{ L^{-1}(0) + C_0 A^{-1} \lambda \operatorname{sh} A \lambda^{-1} \} \delta. \quad (12)$$

Для численной аппроксимации $L(\gamma)$, $\gamma = \alpha \lambda$ дробно-рациональным выражением специального вида применим следующий алгоритм.

Преобразуем функцию $L(\gamma)$ с помощью преобразования $u = \gamma^2 / (\gamma^2 + C^2)$ с интервала $(0, \infty)$ на отрезок $(0, 1)$ ($\gamma = C \sqrt{u(u-1)^{-1}}$). Здесь C – положительная константа, значение которой выбирается так, чтобы оптимизировать аппроксимацию функции $L(\gamma)$.

Аппроксимируем функции $\sqrt{L(\gamma)}$ и $\sqrt{L^{-1}(\gamma)}$ на отрезке $(0, 1)$ полиномом Бернштейна N -го порядка

$$\sqrt{L_N(\gamma)} = \sum_{i=0}^N a_i u^i, \quad \sqrt{L_N^{-1}(\gamma)} = \sum_{i=0}^N b_i u^i,$$

$$L_N(\gamma) = \frac{\sqrt{L_N(\gamma)}}{\sqrt{L_N^{-1}(\gamma)}} = \left(\sum_{i=0}^N a_i^* \gamma^{2i} \right) \left(\sum_{i=0}^N b_i^* \gamma^{2i} \right)^{-1}.$$

Коэффициенты a_i^*, b_i^* определяются после замены переменной $u = \gamma^2 / (\gamma^2 + C^2)$.

После определения корней числителя и знаменателя получаем приближенное значение трансформанты ядра исходного парного интегрального уравнения (5):

$$L(\lambda\gamma) \approx L_N(\lambda\gamma) = \prod_{i=1}^N \frac{\lambda^2 \gamma^2 + A_i^2}{\lambda^2 \gamma^2 + B_i^2}.$$

Величину ошибки аппроксимации определим как максимум разности точного и приближенного значения на всей области определения, отнесенный к величине точного значения. Минимизировать значение относительной ошибки можно подбором оптимального значения параметра отображения C .

В случае монотонного изменения модуля Юнга в приповерхностном слое для некоторых простых законов его изменения удастся построить хорошую аппроксимацию при $N = 1$. Используя такую аппроксимацию $L(\gamma)$, коэффициент C_0 можно выразить через $L(0)$ и $A(L(0))$:

$$C_0 = \frac{1 - B^2 / A^2}{\operatorname{ch} A\lambda^{-1} + (A/B) \operatorname{sh} A\lambda^{-1}} = \frac{1 - L(0)^{-1}}{\operatorname{ch} A\lambda^{-1} + \sqrt{L(0)} \operatorname{sh} A\lambda^{-1}}. \quad (13)$$

Рассмотрим влияние параметров неоднородности $L(0)$ и λ на величину контактного давления в центре штампа с плоской подошвой.

$$p(0) = \frac{2\Theta_0(0)\delta}{\pi} \left(L^{-1}(0) + \frac{1 - L(0)^{-1}}{\operatorname{ch} A\lambda^{-1} + \sqrt{L(0)} \operatorname{sh} A\lambda^{-1}} \right). \quad (14)$$

Анализируя выражение (14), можно отметить, что значение знаменателя второго слагаемого не меньше единицы, поэтому $p(0) < 0$ при $0 \leq \lambda < \infty$ и отсутствует отрыв штампа от слоя.

Кроме того, мы видим, что при большой толщине слоя величина контактного давления в центре штампа соответствует его величине для однородного полупространства, упругие характеристики которого совпадают с характеристиками слоя, а в случае малой толщины слоя величина контактного давления в центре штампа соответствует его величине для подстилающего полупространства.

$$p(0) = \frac{2\Theta_0\delta}{\pi}, \lambda^{-1} = 0; \quad p(0) = \frac{2\Theta_0\delta}{\pi} L^{-1}(0), \lambda = 0.$$

Выражение для определения силы, действующей на штамп, имеет вид

$$P = \pi a \Theta_0 \left\{ L^{-1}(0) + \frac{(1-L(0)^{-1})A^{-1}\lambda \operatorname{sh} A\lambda^{-1}}{\operatorname{ch} A\lambda^{-1} + \sqrt{L(0) \operatorname{sh} A\lambda^{-1}}} \right\} \delta.$$

Рассмотрим четыре случая монотонного изменения значения модуля Юнга по глубине. Коэффициент Пуассона будем считать константой $\nu = 1/6$.

$$E(\bar{z}) = \begin{cases} E_0 f_n(\bar{z}), & -1 \leq \bar{z} \leq 0, \\ E_0, & \bar{z} < -1, \end{cases} \quad n = 1, \dots, 4; \quad \bar{z} = \frac{z}{H},$$

$$f_1(\bar{z}) = R_E, \quad f_2(\bar{z}) = R_E + (R_E - 1)\bar{z},$$

$$f_3(\bar{z}) = R_E - (R_E - 1)z^2,$$

$$f_4(\bar{z}) = R_E - (R_E - 1)\sqrt{-z}, \quad 1.2 \leq R_E \leq 8.$$

В результате численных экспериментов найдена зависимость значения коэффициента A^2 от отношения модуля Юнга на поверхности к его значению в подстилающем однородном полупространстве в широком диапазоне изменения параметра $1.2 \leq R_E \leq 8$:

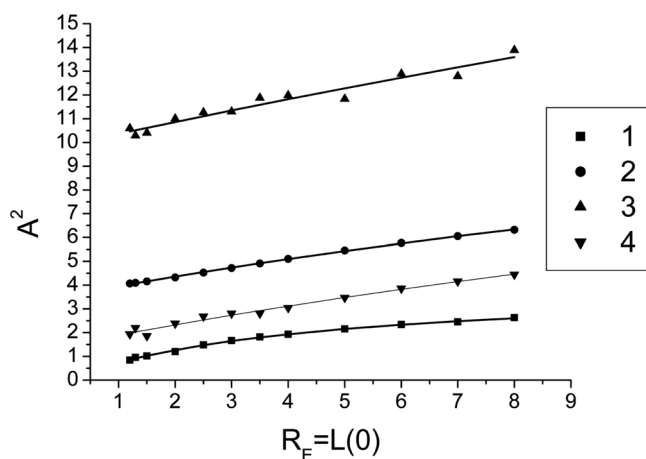
$$A^2 = \frac{a + bR_E}{1 + cR_E}. \quad (15)$$

Значения коэффициентов a, b, c для всех 4 законов изменения модуля Юнга по глубине приведены в таблице.

Значения коэффициентов a, b, c для законов изменения модуля Юнга по глубине

N	Коэффициент		
	a	b	c
1	0,2421	-0,05119	0,9645
2	0,03248	3,53168	0,55655
3	0,01401	9,84631	0,6592
4	0,03073	1,44166	0,51483

На рисунке приведены графики показывающие точность аппроксимации выражением (15) значений величины A^2 , полученных в численном эксперименте.



Точность аппроксимации значений величины A^2 в численном эксперименте

Список использованных источников

1. Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред / С. М. Айзикович [и др.]. – М.: Физматлит, 2006. – 240 с.

РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕЖАЩИХ НА НЕДЕФОРМИРУЕМОМ ОСНОВАНИИ

И. С. Трубчик, Л. Н. Евич

*Донской государственной технической университет,
Ростов-на-Дону, Россия*

В качестве расчетной модели деформирования тонких градиентных покрытий, лежащих на недеформируемом основании, предлагается решение контактной задачи для неоднородного по толщине слоя, жестко закрепленного по нижней грани или лежащего без трения на недеформируемом основании (скользящая заделка). Получено замкнутое аналитическое решение контактной задачи для случая упругих модулей (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модули Ляме), представляющих собой непрерывную дифференцируемую функцию по координате, соответствующей толщине покрытия.

Введение. Технологические процессы создания материалов с покрытиями сложной структуры предполагают проведение предварительных расчетов, по меньшей мере, на прочность и ресурс. Расчеты на прочность связаны

с определением напряженно-деформированного состояния в каждой точке сплошной среды и сравнением его с предельно допустимым. Определение же напряженно-деформированного состояния внутри взаимодействующих тел невозможно без знания закона изменения контактного давления по области контакта, что приводит, в свою очередь, к необходимости решения контактных задач. Следует отметить, что контактные задачи для неоднородных сред имеют ряд особенностей по сравнению с задачами для однородных сред. Во-первых, при механической постановке следует учитывать качественно новую картину распределения контактных напряжений для существенно неоднородных материалов (эффект отставания основания от штампа при некоторых значениях геометрических и физических параметров и т. д.). Во-вторых, в отличие от однородных сред (полупространство, слой) трансформанты ядер интегральных уравнений в смешанных задачах неоднородных сред имеют сложную структуру, не обозримую в аналитическом виде, в общем случае строящуюся только численными методами.

В настоящей работе используется эффективный полуаналитический метод решения статических контактных задач теории упругости для неоднородных сред [1, 2], в частности для градиентного слоя. Задачи сводятся к решению парных интегральных уравнений. Трансформанты ядер парных интегральных уравнений строятся численно. На основании установленных аналитических свойств данных трансформант строятся их аппроксимации аналитическими выражениями специального вида. Для этих аппроксимаций парных интегральных уравнений построены замкнутые аналитические решения. Доказывается, что эти решения являются двухсторонне асимптотически точными относительно безразмерного геометрического параметра задач. Аналитическая форма решений интегральных уравнений удобна для приложений и позволила впервые получить в аналитическом виде решение задачи о внедрении параболического индентора в неоднородный слой, определить в аналитическом виде форму осадки поверхности вне штампа в случае неоднородного основания, получить в аналитическом виде решения задач об изгибе балок и плит на неоднородном основании.

Результаты и обсуждение. 1. Постановка задач. Рассматриваются статические контактные задачи: (S1) о сдвиге полосовым штампом с плоским основанием $|x| \leq a$, $-\infty < z < \infty$ неоднородного по глубине слоя, жестко скрепленного с недеформируемым основанием. На каждую единицу длины штампа действует сдвигающее усилие P , параллельное оси z , под действием которого штамп переместится в направлении оси z на величину ϵ , вызвав в слое деформацию чистого сдвига; (S2) о вдавливании недеформируемого штампа шириной $2a$ и нижним основанием, имеющим форму $\gamma(x)$, в верхнюю границу упругой неоднородной по глубине полосы. Под действием силы P штамп перемещается по оси на величину δ . Для обеих задач коэффициент Пуассона $\nu = \nu_0 f(y)$, модуль сдвига слоя $G = G_0 f(y)$, модуль Юнга полосы $E = E_0 f(y)$ с глубиной изменяется по закону $f(y)$, $-h \leq y \leq 0$, где $f(y)$ – произвольная, непрерывная всюду

в области определения, отличная от нуля функция, градиент изменения упругих свойств слоя (полосы) может быть положительным, отрицательным или менять знак по толщине. Предполагается, что силы трения между штампом и слоем (полосой) отсутствуют. В качестве граничных условий выбраны условия отсутствия напряжений вне штампа, условие жесткого закрепления нижнего основания слоя (полосы), а также усилия напряжения, возникающие на верхней среде в результате воздействия на нее штампа. Требуется определить распределение контактных касательных (S1) и нормальных (S2) напряжений под штампом:

$$\tau_{yz} = (x, 0, z) = -\tau(x), \quad \sigma_y = (x, 0, z) = -q(x), \quad |x| \leq a, z = 0. \quad (1)$$

Данные задачи сводятся к решению интегрального уравнения Фредгольма с логарифмическим ядром

$$\int_{-1}^1 \varphi(\xi) k\left(\frac{\xi-x}{\lambda}\right) d\xi = \pi C_0 f(x), \quad |x| \leq 1, \quad (2)$$

где $k(t) = \int_0^\infty \frac{L(u)}{u} \cos ut du$; $\varphi(\xi) = q(x')/C_0$ – функция распределения контактных давлений; $G(y)$ и $v(y)$ – модуль сдвига и коэффициент Пуассона слоя; $g(x)$ – контактные напряжения; a – полуширина штампа; h – толщина слоя (полосы); $x' = x/a$; $\lambda = h/a$. Здесь $g(x') = \varepsilon/a$; $C_0 = G(0)$ (для задачи S1); $g(x') = (-\delta + \gamma(x))/a$; $C_0 = \theta(0) = G(0)/(1-\nu)$ (для задачи S2). Для численного построения трансформант ядер интегральных уравнений применяется метод интегральных преобразований.

2. Полуаналитический метод решения поставленных контактных задач. В настоящей работе задачи сводятся к решению обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка (в антиплоской задаче S1) или системы дифференциальных уравнений второго порядка (в плоской задаче S2) относительно трансформант интегрального преобразования Фурье функций перемещений с переменными коэффициентами:

$$\frac{d\bar{w}(u, y)}{dy} = \mathbf{A}\bar{w}(u, y), \quad y \in [-h, 0]. \quad (2)$$

В задаче S1 ранг матрицы \mathbf{A} равен двум, а в задаче S2 – четырем. Коэффициенты матрицы являются переменными по y . Краевые условия для уравнения (2) выписываются из условий на верхних и нижних гранях слоя (полосы). В частности, в задаче I матрица \mathbf{A} имеет вид:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ u^2 & -\eta(y) \end{pmatrix}, \quad \bar{w} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix},$$

граничные условия: $w_1(u, -h) = 0$, $w_2(u, 0) = |u|$.

В задаче S2

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ u^2 \frac{\kappa+1}{\kappa-1} & -\eta & -u\eta & -u \frac{2}{\kappa-1} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ u\eta \frac{3-\kappa}{\kappa+1} & u \frac{2}{\kappa+1} & u^2 \frac{\kappa-1}{\kappa+1} & -\eta \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{w}} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \end{pmatrix},$$

где $\kappa = 3 - 4\nu$; $\eta = G'(y)/G(y) = E'(y)/E(y)$.

Граничные условия в данной задаче имеют вид: $w_1(u, -h) = w_3(u, -h) = 0$, $w_2(u, 0) + uw_3(u, 0) = 0$, $(\kappa - 3)uw_1(u, 0) + (3\kappa - 1)w_4(u, 0) = (\kappa - 1)u$.

Далее решение системы дифференциальных уравнений представляется в виде линейной комбинации фундаментальных решений

$$\vec{\mathbf{w}}(u, y) = \sum_{i=1}^r C_i(u) \vec{\mathbf{a}}_i(u, y) e^{\gamma_i y}, \quad (3)$$

где $\gamma_{1,2} = -u$, $\gamma_{3,4} = u$, r – ранг (размерность) матрицы \mathbf{A} . Здесь векторы $\vec{\mathbf{a}}_i(u, y)$ изменяются по y с меньшей скоростью, чем экспонента, и определяются из следующих задач Коши при фиксированных значениях u :

$$\frac{d\vec{\mathbf{a}}(u, y)}{dy} = \mathbf{A}\vec{\mathbf{a}}(u, y) - \gamma_i \vec{\mathbf{a}}(u, y), \quad y \in [-h; 0].$$

Начальные условия для $\vec{\mathbf{a}}_i(u, y)$ определяются исходя из вида решения уравнения (2) для однородных слоя или полосы на их нижней грани $y = -h$ [2].

Таким образом, получены следующие выражения для численного построения трансформант $L(u)$:

$$\text{S1: } L(u) = |u| \cdot \frac{a_1^1 - a_2^1 e^{-2|u|h}}{a_1^2 - a_2^2 e^{-2|u|h}}, \quad \text{S2: } L(u) = \sum_{i=1}^4 C_i(u) a_i^3(u, 0), \quad a_i^j = a_i^j(u, 0).$$

Исследованы свойства трансформант ядер $L(u)$ интегрального уравнения (1). В частности, для градиентного слоя, жестко закрепленного по нижней грани, трансформанты ядер парных интегральных уравнений представляют собой бесконечный ряд по степеням $|u|^n$, причем при $u \rightarrow 0$ $n = 1, 2, \dots$, а при $u \rightarrow \infty$ $n = 0, -1, -2, \dots$. Установлено отличие свойств трансформант ядер интегральных уравнений, полученных для многослойного и однородного основания, от аналогичных свойств трансформант ядер интегральных уравнений, полученных для градиентного слоя (полосы). В работе [3] доказана теорема о том, что функцию $L(u)$ с вышеуказанными свойствами можно аппроксимировать выражениями вида:

$$L(u) \approx L_N(u) = \text{th} Au \prod_{n=1}^N \frac{u^2 + \delta_n^2}{u^2 + \gamma_n^2}. \quad (4)$$

При численной реализации метода для определения коэффициентов δ_n, γ_n используется эффективный алгоритм, описанный в работе [4].

Интегральное уравнение (1) сводится к решению парного интегрального уравнения, решение которого для функции $L(u)$ вида (4) представлено в [2] в случае, когда функция $g(x)$ может быть представлена в виде ряда Фурье и выражается через присоединенные функции Лежандра $P_u^\mu \equiv P_u^\mu(ch\vartheta)$, $Q_u^\mu \equiv Q_u^\mu(ch\vartheta)$, где $\vartheta = \pi/\lambda$, и интегралы от них. В частности, при $N=1$ контактные напряжения вычисляются по формуле:

$$\varphi(x) = C \left\{ \frac{\vartheta(1 - h(-\frac{1}{2} + -\frac{\delta}{\lambda\vartheta}, -\frac{1}{2}))}{Q_{-\frac{1}{2}} \sqrt{2(ch\vartheta - chx\vartheta)}} + \frac{1}{sh\vartheta} \frac{(\delta^2 - \gamma^2) Q_{-\frac{1}{2} + \frac{\gamma}{\lambda\vartheta}}}{\delta^2 P_{-\frac{1}{2} + \frac{\delta}{\lambda\vartheta}} G\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} + \frac{\gamma}{\lambda\vartheta}\right) + \gamma^2 Q_{-\frac{1}{2} + \frac{\gamma}{\lambda\vartheta}} h\left(-\frac{1}{2} + -\frac{\delta}{\lambda\vartheta}, -\frac{1}{2}\right) \lambda^2} \frac{\delta^2}{\lambda^2} \times \int_x^1 \frac{P_{-\frac{1}{2} + \frac{\delta}{\lambda\vartheta}}(ch\vartheta\tau) sh\vartheta\tau}{\sqrt{2(ch\vartheta\tau - ch\vartheta x)}} d\tau \right\}$$

где $h(u, v) = P_u(ch\vartheta)Q_v^1(ch\vartheta) - P_u^1(ch\vartheta)Q_v(ch\vartheta)$; $G(u, v) = Q_u(ch\vartheta) \times Q_v^1(ch\vartheta) - Q_u^1(ch\vartheta)Q_v(ch\vartheta)$.

Связь между вдавливающей силой и осадкой штампа имеет вид:

$$P = \frac{\pi C}{Q_{-\frac{1}{2}}} \left[P_{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{sh\vartheta} \frac{\delta^2 - \gamma^2}{\delta^2 G1\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} + \frac{\gamma}{\lambda\vartheta}\right) + \gamma^2 G2\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} + \frac{\delta}{\lambda\vartheta}\right)} \right],$$

где $G1(u, v) = Q_u(ch\vartheta) \frac{Q_v^1(ch\vartheta)}{Q_v(ch\vartheta)} - Q_u^1(ch\vartheta)$; $G2(u, v) = Q_u(ch\vartheta) \frac{P_v^1(ch\vartheta)}{P_v(ch\vartheta)} - Q_u^1(ch\vartheta)$.

Установлено, что построенные решения являются двухсторонне асимптотически точными решениями исходного интегрального уравнения как при малых, так и при больших значениях безразмерного геометрического параметра λ . Сравнение полученного аналитического приближенного решения с известными решениями для однородной полосы из монографии [5] показало погрешность менее 1% при $\lambda < 1$ и $\lambda > 2,8$. Наибольшие расхождения (более 10%) наблюдаются при $\lambda = 2$.

При численном исследовании влияния точности аппроксимации трансформанты интегрального уравнения $L(u)$ выражениями (4) на точность построения контактных напряжений было выяснено, что в контактных задачах для однородной среды и сред, свойства которых описываются монотонными функциями $f(y)$, достаточно аппроксимировать $L(u)$ всего одним сомножителем ($N = 1$). При этом погрешность аппроксимации не превышает в среднем 3%. Аналогичных результатов удалось добиться и при аппроксимации трансформант в задаче S1 в случае сред, законы неоднородности $f(y)$, производные которых неоднократно изменяют знак по толщине слоя, что соответствует сложной слоистой структуре среды. Однако подобные среды в задаче S2 вызывают необходимость аппроксимировать трансформанту интегрального уравнения большим количеством сомножителей. При этом количество перемен знака производной по толщине слоя существенно влияет на значение N , доставляющее самую малую погрешность аппроксимации из всех возможных. Однако для каждого закона неоднородности существуют верхние пределы значений N , при превышении которых происходит существенная потеря точности расчетов.

Заключение. Для знакопеременных законов в случае функционально-градиентного покрытия недеформируемого основания удалось построить простейшие аналитические решения контактной задачи, погрешность которых менее 10%. Данные решения качественно отличаются от решений для слоистых материалов. Получено приближенное аналитическое решение контактной задачи в виде, удобном для технических приложений (определяется тремя параметрами). Явный аналитический вид решений данной модели обеспечивает возможности их широкого использования для оценки как механических (функции жесткости), так и защитных свойств (термостойкость, износостойкость) функционально-градиентных покрытий сложной структуры. Выявлена тенденция к осреднению упругих свойств для тонкого слоя за исключением концентрации напряжений на границе зоны контакта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09–08–011410а, 10–08–00839а, 10–08–90025_бел–а), программы АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» грант № 2.1.2/5729, а также ГК РФ № 02.740.11.0413 и № 02.740.11.5193.

Список использованных источников

1. Трубчик, И. С. Метод сведения к парным интегральным уравнениям контактных задач для полубесконечных областей / И. С. Трубчик, С. М. Айзикович // Эколог. вестн. науч. центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2006. – № 1. – С. 52–59.
2. Трубчик, И. С. Смешанные задачи теории упругости для градиентных материалов / И. С. Трубчик, С. М. Айзикович, Л. И. Кренин. – Ростов-на-Дону: Издательский центр ДГТУ, 2009. – 265 с.
3. Айзикович, С. М. Асимптотические свойства приближенного решения одного класса парных интегральных уравнений / С. М. Айзикович, И. С. Трубчик // ПММ. – 1988. – Т. 52, Вып. 5. – С. 850–856.
4. Айзикович, С. М. Асимптотические решения контактных задач теории упругости для неоднородных по глубине сред / С. М. Айзикович // ПММ. – 1982. – Т. 46, № 1. – С. 148–158.
5. Ворович, И. И. Неклассические смешанные задачи теории упругости / И. И. Ворович, В. М. Александров, В. А. Бабешко. – М.: Наука, 1974. – 456 с.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ ЗОНД–ОБРАЗЕЦ НА КОЛЕБАНИЯ ЗОНДА В ДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛУКОНТАКТНОМ РЕЖИМЕ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

С. О. Абетковская, С. А. Чижик, И. В. Погочкая

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

Предложено соотношение для двух различных систем зонд–образец, связывающее жесткости и радиусы кривизны остриев двух зондов, модули Юнга и постоянные Гамакера двух образцов, а также контактные и неконтактные силы взаимодействий зонд–образец. Выполнено математическое моделирование динамического полуконтактного режима атомно-силового микроскопа (АСМ) для жесткостей зондов 0,2–50 Н/м, по результатам которого предложены рекомендации по выбору жесткости зондов для динамической АСМ и спектроскопии.

Условие для инвариантности решений уравнения колебаний зонда, взаимодействующего с образцом в динамическом полуконтактном режиме АСМ. При изучении динамического взаимодействия зонда АСМ с различными образцами с помощью математического моделирования выясняется влияние трех групп параметров на характеристики колебаний зонда: параметры, характеризующие зонд (резонансная частота, добротность, жесткость консоли, радиус кривизны острия, модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала острия); параметры, задаваемые оператором АСМ (амплитуда свободных колебаний консоли, положение зонда по отношению к образцу); пара-

метры материала образца (модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала образца, постоянная Гамакера, характеризующая поверхностную энергию, и межатомное расстояние). Поочередное варьирование каждой из этих величин ведет к расчетам множества вариантов решений уравнения движения зонда, вступающего в кратковременный контакт с образцом. При этом обычно часть параметров в уравнении движения фиксируется (собственная и рабочая частоты колебаний зонда, начальная амплитуда колебаний зонда, его добротность). С целью упрощения процедур моделирования нами получены соотношения жесткости зонда, модуля Юнга и постоянной Гамакера материала образца, при которых решения уравнения движения зонда инвариантны.

Уравнение движения зонда вблизи поверхности образца имеет следующий вид [1]:

$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz(t)}{dt} + k(z(t) - z_{\text{pos}}) = a_{\text{bim}} k \sin(\omega t) + F(z(t)). \quad (1)$$

Здесь $z(t)$ – вертикальное перемещение острия зонда, нм; t – время, с; m – масса микрозонда, кг; ω_0 – собственная угловая частота зонда, Гц; Q – добротность консоли; k – изгибная жесткость консоли зонда, Н/м; z_{pos} – положение точки закрепления консоли над поверхностью образца, нм; a_{bim} – амплитуда колебаний пьезоэлемента, на котором закреплена консоль, нм; ω – рабочая угловая частота колебаний зонда, Гц; $F(z(t))$ – силы взаимодействия зонда с поверхностью образца, нН. Слагаемое $a_{\text{bim}} k \sin(\omega t)$ представляет собой вынуждающую силу. Далее будем использовать запись z вместо $z(t)$.

Пусть в испытании 1 динамической силовой спектроскопии для исследования образца с модулем Юнга E_1 и постоянной Гамакера H_1 используется зонд, имеющий изгибную жесткость k_1 , массу m_1 , собственную круговую частоту ω_0 , добротность Q ; в испытании 2 для исследования образца с модулем Юнга E_2 и постоянной Гамакера H_2 – зонд изгибной жесткости k_2 , массой m_2 , собственной круговой частотой ω_0 , добротностью Q . Отметим, что равенство собственных частот колебаний зонда для различных их жесткостей возможно лишь при $m_1 \neq m_2$ (2).

Будем рассматривать режим полуконтактного взаимодействия зонда и образца. Пусть острие зонда упруго деформирует поверхность образца в зоне контакта согласно модели Герца (3) [2, 3], а до наступления контакта и после его отрыва имеют место взаимодействия Ван дер Ваальса и отталкивающие межмолекулярные взаимодействия, что описывается потенциалом Леннарда–Джонса (3). Данная модель полуконтактного взаимодействия рассматривается в [4]. Для данной модели полуконтактного взаимодействия зонда и образца представим уравнение (1) в виде (5), учитывая соотношения (2)–(4):

$$\frac{k}{m} = \omega_0^2. \quad (2)$$

$$F_{\text{rep}}(z) = k_s R^{1/2} (-d^{3/2}), \quad k_s = \frac{4}{3\pi} \frac{1}{\kappa_{\text{eff}}} = \frac{4}{3\pi} \frac{1}{\kappa_p + \kappa}, \quad (3)$$

$$\kappa_p = \frac{1 - v_p^2}{\pi E_p}, \quad \kappa = \frac{1 - v^2}{\pi E}, \quad d = z - z_{F_0}.$$

$$F_{\text{LJ}}(z) = -\frac{HR}{6} \left(\frac{1}{z^2} - \frac{\sigma^6}{30z^8} \right). \quad (4)$$

$$\begin{cases} \frac{d^2 z_j}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz_j}{dt} + \omega_0^2 (z_j - z_{\text{pos}}) = a_{\text{bim}} \omega_0^2 \sin(\omega t) - \frac{H_j R_j \omega_0^2}{6k_j} \left(\frac{1}{z_j^2} - \frac{\sigma^6}{30z_j^8} \right), & z_j > z_{F_0}, \\ \frac{d^2 z_j}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz_j}{dt} + \omega_0^2 (z_j - z_{\text{pos}}) = a_{\text{bim}} \omega_0^2 \sin(\omega t) + \frac{k_{sj} R_j^{1/2} \omega_0^2}{k_j} (z_{F_0} - z_j)^{3/2}, & z_j \leq z_{F_0}, \end{cases} \quad (5)$$

где $j = \overline{1, 2}$. Здесь d – глубина деформирования образца зондом, нм; v_p, v – коэффициенты Пуассона образца и острия зонда соответственно; E_p, E – модули Юнга образца и острия зонда соответственно, ГПа; z_{F_0} – расстояние, при котором выражение для силы Леннарда–Джонса обращается в нуль, нм; σ – межатомное расстояние, нм; R – радиус кривизны острия зонда, нм. Значение индекса j соответствуют испытаниям 1 и 2.

Для уравнений движения зонда (5) докажем выполнение двойного равенства, необходимого и достаточного для равенства решений z_1 и z_2 уравнений движения для различных испытаний 1 и 2:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{H_1}{H_2}. \quad (6)$$

Необходимость равенства (6) для $z_1 = z_2$ следует из равенства, полученного при вычитании каждого из уравнений системы (5.1) из соответствующих уравнений (5.2):

$$\begin{cases} \frac{H_1 R_1}{k_1} = \frac{H_2 R_2}{k_2}, & z > z_{F_0}, \\ \frac{k_{s1} R_1^{1/2}}{k_1} = \frac{k_{s2} R_2^{1/2}}{k_2}, & z < z_{F_0}, \end{cases} \quad \text{или, с учетом (2), (3):}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_1 R_1^{1/2}}{E_2 R_2^{1/2}} = \frac{H_1 R_1}{H_2 R_2} = \frac{F_{\text{rep1}}}{F_{\text{rep2}}} = \frac{F_{\text{LJ1}}}{F_{\text{LJ2}}}.$$

В частности, для $R_1 = R_2 = R$ справедливо

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{H_1}{H_2} = \frac{F_{\text{rep1}}}{F_{\text{rep2}}} = \frac{F_{\text{LJ1}}}{F_{\text{LJ2}}}. \quad (7)$$

Достаточность равенства (6) следует из равенства решений z_1 и z_2 при подстановке (6) в системы уравнений (5.1) и (5.2).

Принимая, что решение уравнения (5) при установившихся колебаниях зонда вблизи образца имеет вид $z = A \sin(\omega t - \varphi)$, получим равенство амплитуд A_1 и A_2 и сдвигов фазы φ_1 и φ_2 колебаний зондов в испытаниях 1 и 2 при выполнении соотношения (6). Из пропорциональности контактных сил $F_{\text{реп}}$ в (7) следует равенство глубин деформирования d_1 и d_2 соответствующих образцов. Численное моделирование подтвердило данное соотношение для модели Джонсона–Кенделла–Робертса в прерывисто-контактном взаимодействии зонда и образца [5].

Влияние жесткости зондов на характеристики динамического взаимодействия зонда и образца в полуконтактном режиме АСМ. Разработка рекомендаций по выбору жесткости зондов для динамической АСМ и спектроскопии. Для исследования влияния жесткости зондов на динамические характеристики зонда АСМ при его взаимодействии с материалами выполнено численное моделирование на базе математической модели (1)–(4). Получены зависимости амплитуд колебаний зонда и глубины деформирования образца от сближения зонд–образец. Жесткость зонда варьировалась в диапазоне 0,2–50 Н/м, что соответствует значениям жесткостей коммерческих зондов для динамического режима работы АСМ.

Расчеты выполнены для образца с модулем упругости 0,1 ГПа. Рабочая и собственная частоты колебаний выбраны $f = f_0 = 100$ кГц, радиус кривизны острия зонда $R = 10$ нм, модуль Юнга материала зонда $E_2 = 179$ ГПа (соответствует кремнию), коэффициенты Пуассона материалов образца и зонда $\nu_1 = \nu_2 = 0,3$, постоянная Гамакера образца $H = 0,1$ аДж, межатомное расстояние $\sigma = 0,34$ нм, амплитуда колебаний зонда вдали от поверхности и влияния поверхности сил $A_0 = 82,3$ нм. Здесь $f = \omega/(2\pi)$. Добротность системы Q предполагалась равной 100.

Рис. 1–2 показывают, что наименьшие падение амплитуды и сдвиг фазы колебаний зонда при максимальных глубинах деформирования материала образца происходят при использовании зондов с наибольшей жесткостью консоли.

Результаты численного моделирования позволяют дать некоторые рекомендации по выбору зондов для различных методик АСМ-исследований. Так, для получения АСМ-изображений относительно «мягких» материалов, модуль упругости которых близок к значению 0,1 ГПа (образцы из класса полимеров, некоторые биологические материалы после обработки фиксаторами), рекомендуются зонды с жесткостью консолей не более 5 Н/м. Консоли с жесткостью 10 Н/м и более вызывают деформирование таких образцов глубиной более 10 нм (рис. 2). Это вносит ошибку в изображение топографии (рельефа) поверхности образца на соответствующую величину. Для получения АСМ-изображений образцов со значительно развитым рельефом поверхности (имеющим структурные элементы поверхности высотой более 0,5 мкм) допустимо использование зондов с большей жесткостью.

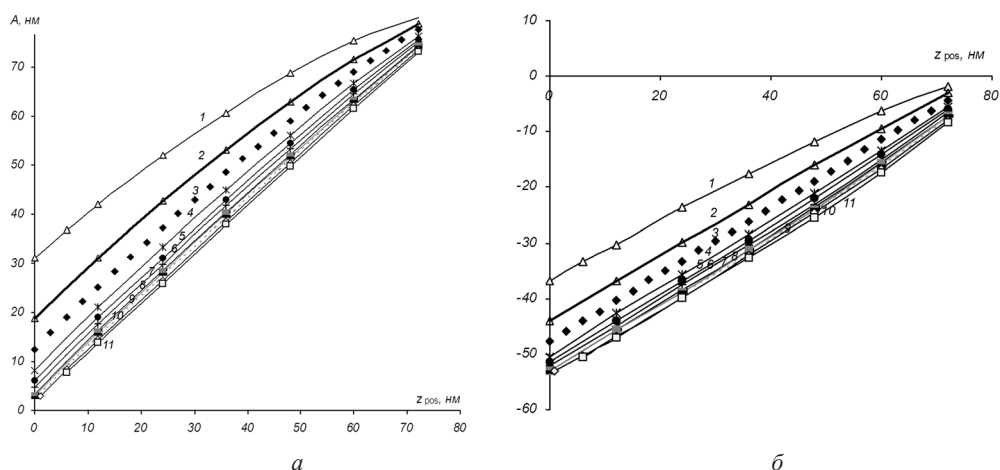


Рис. 1. Графики зависимости характеристик колебаний АСМ-зонда от расстояния между точкой закрепления зонда и образцом для консолей различной жесткости: *a* – амплитуды, *б* – сдвига фазы. Кривые 1–11 соответствуют жесткостям консолей 50; 20; 10; 5; 3; 2; 1,2; 1; 0,8; 0,4; 0,2 Н/м

Для получения информации о локальных физико-механических свойствах образцов может использоваться режим динамического индентирования поверхности. При этом в качестве индентора используется АСМ-зонд. При сближении и последующем удалении зонда с образцом регистрируются амплитуда и сдвиг фазы колебаний зонда, несущие информацию об упругих, адгезионных и других свойствах материала в данной точке поверхности. С этой точки зрения рис. 1, *a* может быть рассмотрен как моделирование кривой амплитуды зонда при сближении его с образцом в режиме динамического индентирования. Для этих целей, а также для выполнения нанотомографии поверхности в динамическом режиме рекомендуется использование зондов жесткостью 10–50 Н/м для материалов с модулем Юнга 0,1 ГПа. Такой выбор обусловлен необходимостью достижения глубин деформирования образца зондом, достаточных для измерения упругих свойств.

Заключение. Из уравнения движения острия зонда вблизи поверхности образца для взаимодействий Ван дер Ваальса и упругих взаимодействий

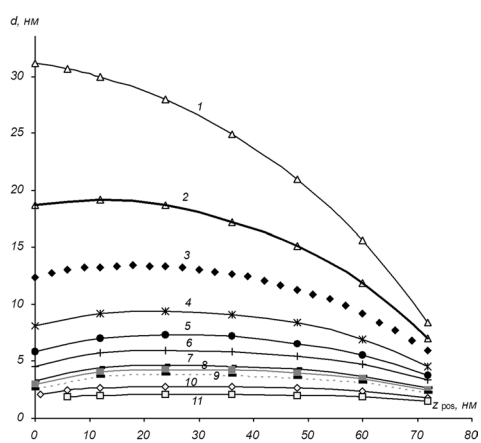


Рис. 2. Графики зависимости глубины деформирования образца с модулем Юнга 0,1 ГПа АСМ-зондом от расстояния между точкой закрепления зонда и образцом для консолей различной жесткости. Кривые 1–11 соответствуют жесткостям консолей 50; 20; 10; 5; 3; 2; 1,2; 1; 0,8; 0,4; 0,2 Н/м

согласно модели Герца получено соотношение (6) для двух испытаний 1 и 2 динамической силовой спектроскопии. При выполнении данного соотношения для различных жесткостей зондов k_1 и k_2 , постоянных Гамакера H_1 и H_2 и модулей Юнга E_1 и E_2 образцов с одинаковыми добротностями зондов, расстоянием между консолью зонда и поверхностью образца, начальными амплитудами колебаний консолей зондов, собственными и рабочими частотами колебаний консолей зондов, радиусами острий зондов, коэффициентами Пуассона материалов зонда и образца имеет место равенство амплитуд A_1 и A_2 , сдвигов фазы φ_1 и φ_2 колебаний зондов и глубин деформирования d_1 и d_2 образцов соответственно.

Выполнено численное моделирование динамического режима работы АСМ и построены графики амплитуды, сдвига фазы колебаний зонда и глубины деформирования образца для зондов различной жесткости. Результаты моделирования позволили предложить следующие рекомендации по выбору зондов для динамической АСМ. Для получения рельефа поверхностей относительно «мягких» материалов, модуль упругости которых близок к значению 0,1 ГПа (образцы из класса полимеров, некоторые биологические материалы после обработки фиксаторами), рекомендуются зонды с жесткостью консолей не более 5 Н/м. Для получения АСМ-изображений образцов со значительно развитым рельефом поверхности (имеющим структурные элементы поверхности высотой более 0,5 мкм) допустимо использование зондов с большей жесткостью. Для динамической силовой спектроскопии и нанотомографии указанных материалов следует использовать зонды жесткостью 10–50 Н/м.

Список использованных источников

1. García, R. Dynamic atomic microscopy methods / R. García, P. Pérez // *Surface Sci. Rep.* – 2002. – Vol. 47. – P. 197–301.
2. Свириденко, А. И. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск: Наука і тэхніка, 1990. – 272 с.
3. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон; пер. с англ.; под ред. Р. В. Гольдштейна. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
4. Sarid, D. Exploring scanning probe microscopy with mathematica / D. Sarid. – New-York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
5. Абетковская, С. О. Динамическая силовая спектроскопия «мягких» материалов / С. О. Абетковская, С. А. Чижик // Тепло- и массоперенос: сб. науч. трудов / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2007. – С. 323–330.

АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОП И ФЛУКТУАЦИИ

В. Л. Колпащиков¹, Д. А. Петров²

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

²Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

1. Постановка задачи. Рассмотрим атомный микроскоп, т. е. наноиглу, взаимодействующую с веществом и некоторым флуктуационным полем, которое может иметь как классический (тепловые флуктуации), так и квантовый (например, флуктуации электромагнитного вакуума) характер. Необходимо определить поведение этой иглы с учетом флуктуационных полей.

Согласно статье [1], т. е. без учета флуктуаций, наноиглу можно ассоциировать с некоторой частицей, находящейся в определенном потенциальном поле, на которую действует внешняя периодическая сила. Гамильтониан данной частицы имеет вид

$$H = \frac{p_z^2}{2} + \lambda_1 p_z z + \frac{\omega_0^2 (z - z_{pos})^2}{2} + \lambda_2 U(z) - \lambda_3 z(t) f(t), \quad (1)$$

где λ_1 – коэффициент трения; λ_2 – некоторый положительный размерный параметр; λ_3 – константа взаимодействия – положительные константы. Для простоты массу частицы считаем равной единице.

Пусть на частицу действует дополнительное флуктуационное поле. Тогда, чтобы учесть это взаимодействие, необходимо добавить в (1) гамильтониан флуктуационного поля (далее – термостата) плюс энергию взаимодействия частицы с этим полем. В итоге получим следующий гамильтониан:

$$H = \frac{p_z^2}{2} + \lambda_1 p_z z + \frac{\omega_0^2 (z - z_{pos})^2}{2} + \lambda_2 U(z) - \lambda_3 z(t) f(t) - \lambda_4 z(t) Q(t) + F_Q, \quad (2)$$

где константа взаимодействия λ_4 выбирается из учета размерности (2); F_Q – гамильтониан термостата. Вид переменных термостата определяется согласно его модели.

2. Решение. Для того, чтобы выяснить, какие изменения внесут флуктуации в поведение изучаемой частицы, запишем сначала для нее уравнение движения без учета флуктуаций. Согласно (1), имеем

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \lambda_1 \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 (z - z_{pos}) = \lambda_3 f(t) + \begin{cases} -\lambda_4^{(1)} F_{LJ}(z(t)), & z > z_0, \\ +\lambda_4^{(2)} F_G(z(t)), & z \leq z_0 \end{cases}, \quad (3)$$

где $F_{LJ}(z(t))$ – сила Леннарда–Джонса; $F_G(z(t))$ – сила Герца. Далее предполагается, что решение этого уравнения известно.

Введение флуктуаций приведет к ряду интересных изменений. В первую очередь ранее детерминированная переменная $z(t)$ превратится в случайную функцию. Запишем ее в следующем виде:

$$\tilde{z}_{st}(t) = z(t) + \Delta z(t), \quad (4)$$

где $z(t)$ – первоначальная детерминированная функция, удовлетворяющая уравнению (3), а $\Delta z(t)$ – случайная добавка к координате частицы, вызванная флуктуациями. Во-вторых, изменение $z(t)$ приведет к искажению потенциала Леннарда–Джонса и силы Герца. В-третьих, наличие флуктуаций вызовет изменение частоты ω_0^2 , а также декремента затухания λ_1 . Дальнейшее решение посвящено определению искажения потенциала Леннарда–Джонса и силы Герца.

Поскольку в рассматриваемый потенциал и силу входит детерминированная $z(t)$, то усредним (4) по невозмущенному состоянию термостата. Тогда

$$\langle \tilde{z}_{st}(t) \rangle = z(t) + \langle \Delta z(t) \rangle, \quad (5)$$

что дает нам следующее изменение силы Герца и Леннарда–Джонса:

$$\begin{aligned} F_G(\langle \tilde{z}_{st}(t) \rangle) &= F_G(z(t) + \langle \Delta z(t) \rangle), \\ F_{LJ}(\langle \tilde{z}_{st}(t) \rangle) &= F_{LJ}(z(t) + \langle \Delta z(t) \rangle). \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, наша задача заключается в определении $\langle \Delta z(t) \rangle$. Для этого запишем уравнение движения частицы с учетом флуктуаций, используя гамильтониан (2):

$$\frac{d^2 \tilde{z}_{st}(t)}{dt^2} + \lambda_1 \frac{d \tilde{z}_{st}(t)}{dt} + \omega_0^2 (\tilde{z}_{st}(t) - z_{pos}) = \lambda_3 f(t) + \lambda_4 Q(t) + \begin{cases} -\lambda_4^{(1)} F_{LJ}(z(t) + \Delta z(t)), & z > z_0 \\ +\lambda_4^{(2)} F_G(z(t) + \Delta z(t)), & z \leq z_0 \end{cases}. \quad (7)$$

Далее будем считать, что $\Delta z(t) < z(t)$, тогда представим $F_{LJ}(z(t) + \Delta z(t))$ и $F_G(z(t) + \Delta z(t))$ в виде ряда по $\Delta z(t)$, ограничившись в нем линейными членами:

$$\begin{aligned} F_{LJ}(z(t) + \Delta z(t)) &= F_{LJ}(z(t)) + F'_{LJ}(z(t)) \Delta z(t), \\ F_G(z(t) + \Delta z(t)) &= F_G(z(t)) + F'_G(z(t)) \Delta z(t). \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя (5) в (7) и учитывая (3), найдем

$$\frac{d^2 \Delta z(t)}{dt^2} + \lambda_1 \frac{d \Delta z(t)}{dt} + \omega_0^2 \Delta z(t) = \lambda_4 Q(t) + \begin{cases} -\lambda_4^{(1)} F'_{LJ}(z(t) + \Delta z(t)), & z > z_0 \\ +\lambda_4^{(2)} F'_G(z(t) + \Delta z(t)), & z \leq z_0 \end{cases}. \quad (9)$$

Далее рассмотрим самый простой случай, когда $\lambda_4^{(1,2)} \ll 1$. В силу того, что $\Delta z(t) < 1$ в уравнении (9), в первом приближении можно пренебречь произведением $F'_{LJ,G}(z(t))\Delta z(t)$. Тогда

$$\frac{d^2 \Delta z(t)}{dt^2} + \lambda_1 \frac{d \Delta z(t)}{dt} + \omega_0^2 \Delta z(t) = \lambda_4 Q(t), \quad (10)$$

где $Q(t)$ – переменная термостата, обладающая определенной статистикой.

Для решения данного уравнения воспользуемся основным физическим принципом метода нелинейных открытых квантовых систем, заключающимся в том, что в силу макроскопичности термостата действие на него частицы является слабым, в то же время действие термостата на частицу уже не является слабым и играет ключевую роль в процессах релаксации и диссипации. Учитывая этот принцип, представим переменные термостата в функциональный ряд по действующей на него силе, т. е. по $\lambda_4 \tilde{z}_{st}(t)$, ограничиваясь только линейными членами:

$$Q(t) = Q_0(t) + \lambda_4 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \varphi(t-t_1)(z(t_1) + \Delta z(t_1)), \quad (11)$$

где $Q_0(t)$ – невозмущенное значение термостата (обычно определяется моделью термостата); $\varphi(t-t_1)$ – линейный отклик термостата на внешнее воздействие.

Подставляя (11) в (10), найдем

$$\frac{d^2 \Delta z(t)}{dt^2} + \lambda_1 \frac{d \Delta z(t)}{dt} + \omega_0^2 \Delta z(t) = \lambda_4 Q_0(t) + \lambda_4^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \varphi(t-t_1)(z(t_1) + \Delta z(t_1)) \quad (12)$$

В итоге, усредняя (12) по невозмущенному состоянию термостата и переходя в получившемся выражении в спектральную область, окончательно получим

$$(-\omega^2 - i\lambda_1 \omega + \omega_0^2 - \lambda_4^2 \varphi(\omega)) \langle \Delta z(\omega) \rangle = \lambda_4 \langle Q_0(\omega) \rangle + \lambda_4^2 \varphi(\omega) z(\omega) \quad (13)$$

или

$$\langle \Delta z(t) \rangle = \langle \Delta z(z(t), t) \rangle = \frac{\lambda_4}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\langle Q_0(\omega) \rangle + \lambda_4 \varphi(\omega) z(\omega)}{-\omega^2 - i\lambda_1 \omega + \omega_0^2 - \lambda_4^2 \varphi(\omega)} e^{-i\omega t}. \quad (14)$$

Таким образом, чтобы определить поведение рассматриваемой частицы с учетом воздействия флуктуационного поля, необходимо решить следующее уравнение:

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \lambda_1 \frac{dz(t)}{dt} + \omega_0^2 (z - z_{pos}) = \lambda_3 f(t) + \begin{cases} -\lambda_4^{(1)} F_{LJ}(z(t) + F'_{LJ}(z(t)) \langle \Delta z_{LJ}(t) \rangle), & z > z_0 \\ +\lambda_4^{(2)} F_G(z(t) + F'_G(z(t)) \langle \Delta z_G(t) \rangle), & z \leq z_0 \end{cases}, \quad (15)$$

где $\langle \Delta z(t) \rangle$ определяется по (14).

Величина линейного отклика из (11) является детерминированной функцией и определяет некоторые свойства термостата. Так, например, для фотонного термостата этот линейный отклик есть не что иное, как функция Грина фотона. Конкретный вид этой функции можно определить несколькими способами в зависимости от модели термостата. Один из них заключается в определении $Q_0(t)$. Тогда, используя аналогию с квантовой механикой, можно найти следующее выражение для линейного отклика:

$$\varphi(t - t_1) = \langle \{Q_0(t), Q_0(t_1)\} \rangle \eta(t - t_1), \quad (16)$$

где $\{ \}$ обозначают скобки Пуассона; $\eta(t - t_1)$ – функция Хэвисайда, учитывающая принцип причинности в (11). Таким образом, конкретное значение $\langle \Delta z(t) \rangle$ напрямую зависит от модели термостата.

Дальше в качестве самого простого примера, демонстрирующего развиваемую здесь теорию, можно рассмотреть взаимодействие наноиголки с тепловыми флуктуациями.

3. Определение линейного отклика $\varphi(\tau)$. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из осцилляторов. Тогда $Q_0(t)$ представляет собой не что иное, как обобщенную координату этих осцилляторов. Согласно классической статистической физике, газ, состоящий из идеальных, невзаимодействующих осцилляторов, имеет следующую функцию распределения:

$$dW_{Q_0} = \frac{\omega_i}{\sqrt{2\pi T}} e^{-\omega_i^2 Q_0^2 / 2T} dQ_0, \quad (17)$$

где ω_i – собственные частоты осцилляторов; T – температура газа, имеющая размерность энергии. В формуле (17) и дальше для краткости обозначений номер осциллятора i у обобщенной координаты $Q_0(t)$ везде опускается.

Эволюция во времени координаты невозмущенного осциллятора имеет следующий вид:

$$Q_0(t) = Q_0 e^{-i\omega_i t}, \quad (18)$$

где ω_i – частота i -го осциллятора; Q_0 – случайная амплитуда.

Теперь, вычисляя преобразование Фурье от (18) и используя (17), определяем среднее значение $Q_0(\omega)$ в формуле (14). Действительно, согласно определению среднего значения, найдем

$$\langle Q_0(\omega) \rangle = \delta(\omega - \omega_i) \frac{\omega_i}{\sqrt{2\pi T}} \int_0^{+\infty} Q_0 e^{-\omega_i^2 Q_0^2 / 2T} dQ_0 = \frac{\sqrt{2\pi T}}{2\omega_i} \delta(\omega - \omega_i). \quad (19)$$

Следует заметить, что как в гамильтониане (2), так и во всех последующих формулах неявно подразумевалось суммирование по номерам осцилляторов. Будем далее считать, что этот газ составляют N частиц. В итоге из (19) получим

$$\langle Q_0(\omega) \rangle = \frac{\sqrt{T}}{\tilde{\omega}} \delta(\omega - \omega_i), \quad \frac{1}{\tilde{\omega}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\omega_i} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{N}{\omega}. \quad (20)$$

Последнее равенство в (20) справедливо только в том случае, если частоты всех осцилляторов являются одинаковыми. В этом случае $\tilde{\omega}$ – суммарная частота осцилляторов в газе. Далее и везде для простоты дальнейших вычислений считаем, что все осцилляторы в газе имеют одинаковую частоту.

Перейдем теперь непосредственно к вычислению линейного отклика $\varphi(\tau)$. Строго говоря, нам нет необходимости вычислять зависимость $\varphi(\tau)$ от времени, поскольку в (14) входит частотная зависимость этой функции. Данное обстоятельство подсказывает нам путь решения этой задачи. Возьмем от (16) преобразование Фурье. Для этого поступим следующим образом:

$$\varphi(t - t_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \langle \{Q_0, Q_0(\omega')\} \rangle e^{-i\omega'\tau} \eta(t - t_1) \quad (21)$$

или

$$\begin{aligned} \varphi(\omega_1) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \langle \{Q_0, Q_0(\omega')\} \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i(\omega - \omega')\tau} \eta(t - t_1) = \\ &= i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\langle \{Q_0, Q_0(\omega')\} \rangle}{\omega - \omega' + i\varepsilon} = \varphi'(\omega) + i\varphi''(\omega). \end{aligned} \quad (22)$$

Переменные идеального газа, как случайные функции, являются δ -коррелированными, что означает

$$M(\tau) = \langle Q_0(t) \cdot Q_0(t_1) \rangle = A \delta(t - t_1), \quad (23)$$

где A есть некоторая константа.

Запишем (23) в симметричной форме:

$$M(\tau) = \frac{1}{2} \langle [Q_0(t), Q_0(t_1)]_+ \rangle = A \delta(t - t_1). \quad (24)$$

Тогда спектральная плотность мощности флуктуаций будет иметь следующий вид:

$$S(\omega) = \frac{1}{2} \langle [\mathcal{Q}_0(t), \mathcal{Q}_0(t_1)]_+ \rangle = AN, \quad (25)$$

где N , как и раньше, – число частиц в газе.

Определим теперь связь между $S(\omega)$ и $\varphi(\omega)$. Для этого воспользуемся теоремой Калена-Вельтона, связывающей между собой спектральную плотность мощности флуктуаций и мнимую часть линейного отклика $\varphi(\omega)$:

$$S(\omega) = \hbar cth \left(\frac{\hbar \omega}{2T} \right) \varphi''(\omega) \quad (26)$$

или в классическом пределе, с учетом (25), найдем

$$\varphi''(\omega) = N \frac{A\omega}{2T}. \quad (27)$$

Учитывая, что для δ -коррелированного шума действительная часть линейного отклика $\varphi(\omega)$ равна нулю, получаем

$$\varphi(\omega) = i\varphi''(\omega) = iN \frac{A\omega}{2T}. \quad (28)$$

Поскольку $\varphi(\omega)$ определена, то преобразуем к более удобному виду выражение (14), выделяя в нем действительную и мнимую части и оставляя в числителе слагаемые, пропорциональные λ_4 , не старше второй степени. Здесь же следует отметить, что $\langle \Delta z(t) \rangle$ по своему физическому содержанию должна быть действительной функцией. Все это в итоге приводит к следующим формулам:

$$\langle \Delta z(t) \rangle = \text{Re} \{ \langle \Delta z(t) \rangle \}, \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} \text{Re} \{ \langle \Delta z(t) \rangle \} = & \frac{\lambda_4}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\langle \mathcal{Q}_0(\omega) \rangle (-\omega^2 + \omega_0^2) + \lambda_4 \lambda_1 \omega \varphi''(\omega) z(\omega)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\lambda_1 \omega - \lambda_4^2 \varphi''(\omega))^2} \cos(\omega t) + \\ & + \frac{\lambda_4}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\lambda_1 \omega \langle \mathcal{Q}_0(\omega) \rangle + \lambda_4 \varphi''(\omega) z(\omega) (\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\lambda_1 \omega - \lambda_4^2 \varphi''(\omega))^2} \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (30)$$

Подставляя (20) и (28) в (30) и считая, что все частоты осцилляторов являются одинаковыми, окончательно найдем

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{\langle \Delta z(t) \rangle\} = & 2 \frac{\lambda_4 N \sqrt{T^S}}{\pi} \frac{\lambda_1 \sin(\tilde{\omega}t) - (\tilde{\omega}^2 - \omega_0^2) \cos(\tilde{\omega}t)}{\tilde{\omega}((\tilde{\omega}^2 - \omega_0^2)2T)^2 + \tilde{\omega}^2(2T\lambda_1 - \lambda_4^2 AN)^2} + \\ & + A \frac{\lambda_4^2 NT}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\omega(\omega^2 - \omega_0^2) \sin(\omega t) + \lambda_1 \omega^2 \cos(\omega t)}{((\omega^2 - \omega_0^2)2T)^2 + \omega^2(2T\lambda_1 - \lambda_4^2 AN)} z(\omega), \end{aligned} \quad (31)$$

где $\tilde{\omega}$ – суммарная частота осцилляторов в газе (20); $z(\omega)$ – частотная зависимость невозмущенной флуктуациями координаты наноиголки, удовлетворяющей уравнению (3).

Заметим, что, как и должно было быть, при $T = 0$ вклад флуктуаций в рассматриваемую динамику равен нулю.

Формула (31) несколько упрощается, если температура газа имеет следующие значения:

$$T^* = N \frac{\lambda_4^2 A}{2\lambda_1}, \quad T_{1,2}^{**} = N \frac{\lambda_4^2 A}{2(\lambda_1 \pm \sqrt{2}\omega_0)}. \quad (32)$$

Тогда (31) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{\langle \Delta z(t, T^*) \rangle\} = & \frac{\lambda_4 N \sqrt{T^*}}{2\pi} \frac{\lambda_1 \tilde{\omega} \sin(\tilde{\omega}t) - (\tilde{\omega}^2 - \omega_0^2) \cos(\tilde{\omega}t)}{\tilde{\omega}((\tilde{\omega}^2 - \omega_0^2))^2} + \\ & + A \frac{\lambda_4 N}{4\pi T^*} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left[\frac{\omega \sin(\omega t)}{\omega^2 - \omega_0^2} + (\omega^2 - \omega_0^2) \right] z(\omega), \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{\langle \Delta z(t, T_{1,2}^{**}) \rangle\} = & \frac{\lambda_4 N \sqrt{T_{1,2}^{**}}}{2\pi} \frac{\lambda_1 \tilde{\omega} \sin(\tilde{\omega}t) - (\tilde{\omega}^2 - \omega_0^2) \cos(\tilde{\omega} \dots t)}{\tilde{\omega}(\tilde{\omega}^4 - \omega_0^4)^2} + \\ & + A \frac{\lambda_4 N}{4\pi T_{1,2}^{**}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left[\frac{\omega \sin(\omega t)}{\omega^2 + \omega_0^2} + \frac{\lambda_1 \omega^2 \cos(\omega t)}{\omega^4 - \omega_0^4} \right] z(\omega). \end{aligned} \quad (34)$$

Определим константу взаимодействия рассматриваемой частицы и газа из осцилляторов, т. е. λ_4 . Согласно гамильтониану (2) эта константа имеет размерность $[\text{гр}/\text{с}^2]$. Поэтому определим ее следующим образом:

$$\lambda_4 = \tilde{\omega}^2 \sqrt{NmM} < 1, \quad (35)$$

где N_m – суммарная масса частиц газа; M – масса наноиголки.

Формулы (15), (31) решают задачу об определении $\langle \Delta z(t) \rangle$ и, таким образом, описывают вклад тепловых флуктуаций в динамику наноиголки.

Список использованных источников

1. Абетковская, С. О. Модели взаимодействия зонд–образец в динамической атомно-силовой микроскопии / С. О. Абетковская // Механика-2007: Сб. науч. трудов III Белорусского конгресса по теоретической и прикладной механике. – Минск: ОИМ НАН Беларуси, 2007. – С. 371–375.

**ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СЗМ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АСМ НТ-206 В ОБЕСПЕЧЕНИИ РАБОТ
ПО ПРОГРАММЕ СОЮЗНОГО ГОСУДАРСТВА
«НАНОТЕХНОЛОГИЯ СГ»**

**А. Н. Дубовой, Р. К. Контюков, В. А. Кулаков,
С. А. Носов, С. В. Пушкарский**

НИИ космических систем им. А. А. Максимова, Юбилейный, Россия

В докладе приводятся основные направления работ в рамках научно-технической программы Союзного государства «Нанотехнология СГ» по разработке нанотехнологий и наноматериалов для изделий ракетно-космической техники (РКТ) и предложения по использованию методов и средств сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) для изучения, контроля и сертификации наноматериалов, тонких пленок и композиционных структур, получаемых в ходе реализации программы.

Результаты фундаментальных и поисковых исследований показали, что актуальной проблемой, сдерживающей дальнейшее развитие РКТ, является ограниченность возможности снижения масс и габаритов изделий, создаваемых с использованием традиционных материалов и технологий. Одним из эффективных путей минимизации габаритно-массовых характеристик космических аппаратов является создание на основе нанотехнологий материалов и покрытий с заданными характеристиками.

Уже сейчас применение микросистемной техники позволяет создавать очень небольшие по размеру спутники (микроспутники) и соответствующие им системы запуска.

Космические программы ведущих стран направлены на создание малогабаритных космических аппаратов (МКА). Так, из 40 реализуемых программ США около трети ориентированы на создание МКА для дистанционного зондирования и связи [1].

Побудительным мотивом для перехода от создания и использования крупных универсальных спутников к МКА стал прорыв в электронике, двигателестроении, в области создания новых конструкционных материалов и др.

Внедрение новых нанотехнологических процессов обеспечит в дальнейшем создание широкой номенклатуры элементов РКТ с повышенными экс-

плуатационными характеристиками. Среди них вычислительные и функциональные системы на основе наноэлементов, детали гироскопов, прецизионные подшипники и детали измерительных приборов высокой точности, ряд деталей двигателей, оптические элементы со сложными рабочими поверхностями, перспективные МКА, в том числе микро- и наноспутники [2].

Для решения этих задач в 2009 г. была утверждена научно-техническая программа Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» («Нанотехнология СТ») на 2009–2012 гг. (далее – Программа).

Мероприятия Программы сгруппированы по следующим направлениям работ:

1. Разработка технологий создания наноэлектронных устройств, функциональных наноструктурных сенсоров различного назначения для изделий РКТ.

2. Разработка технологий и специального технологического оборудования для производства элементов космических средств с применением наноструктурных покрытий и углеродных материалов на основе наносистем нового поколения с повышенным ресурсом эксплуатации.

3. Разработка технологий создания наноустройств для обеспечивающих систем РКТ.

4. Создание технологий и специального технологического оборудования для изготовления миниатюрных изделий нанометрового масштаба с применением композиционных материалов. Совершенствование технологий создания наноматериалов общего назначения.

5. Разработка программно-математического обеспечения, направленного на решение практических задач моделирования свойств наноматериалов, применяемых в космической отрасли и предложений по созданию и эксплуатации космических средств и систем нового поколения с использованием материалов, устройств и систем, созданных с применением нанотехнологий.

Для выполнения Программы предлагается консолидация материальных и научных ресурсов Беларуси и России.

Работы по Программе начались с октября 2009 г. И уже на первом этапе были получены результаты, имеющие научную новизну и перспективы для использования при создании РКТ.

В настоящее время имеется ряд образцов наноматериалов и композиционных структур, для изучения, контроля и сертификации которых необходимо использовать метод СЗМ.

Эффективность метода обусловлена высоким, вплоть до атомарного, пространственным разрешением поверхности; адекватной интерпретацией получаемой информации; возможностями использования микронзонда СЗМ в качестве инструмента создания нанообъектов и манипуляции ими; удобством компьютерной визуализации и широкими возможностями компьютерного анализа результатов [3].

Для решения этих задач в Центре нанотехнологий ГКНПЦ им. М. В. Хруничева используется атомно-силовой микроскоп (АСМ) НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) [4].

АСМ НТ-206 позволяет получить пространственное изображение элементов электроники в сочетании с представлением наноструктуры материала поверхностных слоев, оценить предельную шероховатость поверхностей стекол и функциональных покрытий, обнаружить и визуализировать поверхностные и подповерхностные микро-, нанотрещины и дефекты оптических изделий, характеризовать трибологические и прочностные свойства покрытий.

Так, встроенная в этот прибор функция наноидентификации позволяет измерить модуль упругости твердых и сверхтвердых пленок и покрытий путем регистрации процесса вдавливания зонда в материал.

Приведем пример использования АСМ НТ-206 для исследований.

В рамках выполнения раздела 4 Программы совместно с КБ «Арматура» ведутся исследования по повышению живучести и длительности эксплуатации пневмогидросистем и бортовых разъемных соединений на основе применения методов объемного упрочнения [5].

Нанотехнологический подход предусматривает решение этой задачи путем целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры [6].

Наиболее перспективными методами формирования сверхмелкокристаллической структуры металлических материалов (структуры с нанометровыми в объеме размерами зерен) являются различные модификации метода интенсивной пластической деформации (ИПД) [7].

В качестве исходного материала для деталей пневмогидросистем и бортовых разъемных соединений в работе рассматривается сталь 12Х18Н10Т, которая относится к высоколегированным жаростойким и жаропрочным системам аустенитного класса. В качестве процесса ИПД предполагается использование гидроформования (гидроштамповки).

Целью исследований являлось изучение динамики процесса наноструктурирования путем идентификации структурных образований и сегрегаций и подтверждение правильности выбора направления исследований или его уточнение.

Для исследования микроструктур на шлифах стали 12Х18Н10Т с помощью АСМ НТ-206 были представлены образцы, изготовленные на разных этапах процесса ИПД.

Результаты исследований представлены на рис. 1–4 (рис. 1 – результат исследования твердости поверхности методом наноидентификации, рис. 2, 3 – топографии поверхности). На изображениях поверхности видно уменьшение микротрещин и увеличение количества упрочняющих фаз в процессе ИПД. По результатам идентификации можно сделать вывод об отсутствии влияния ИПД на физико-механические характеристики. В дальнейшем необходимо провести исследования образцов, полученных при различных условиях обработки,

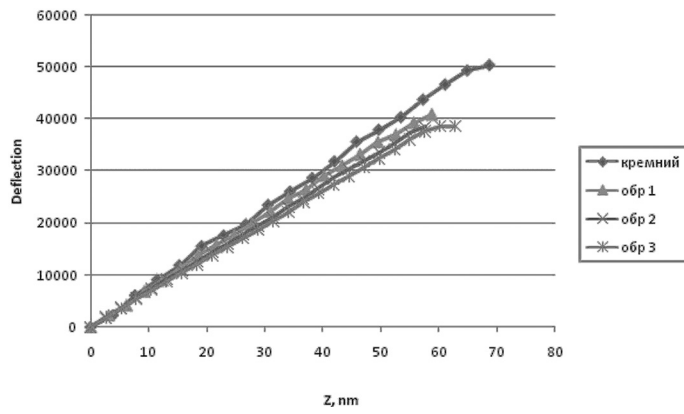


Рис. 1. Зависимость изгиба консоли (Deflection) от изменения расстояния зонд-образец (Z)

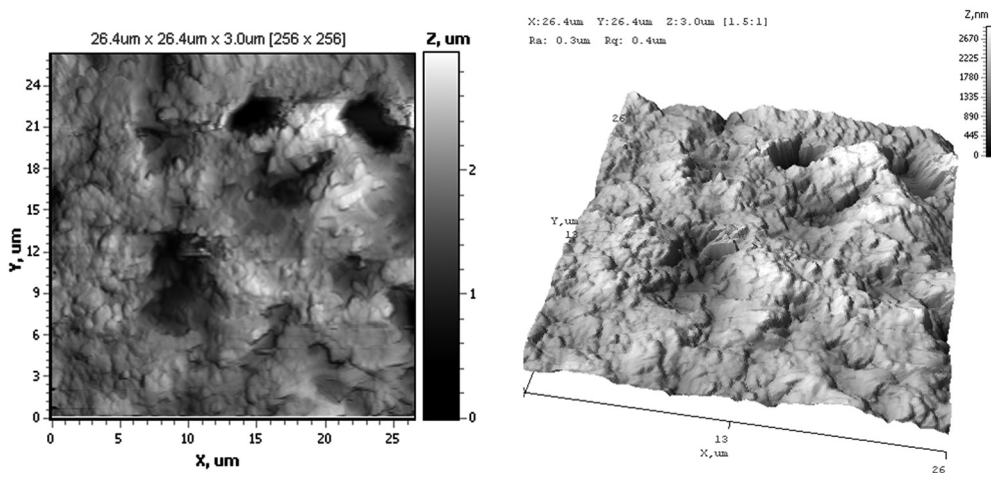


Рис. 2. 2D и 3D АСМ-изображения исходного образца

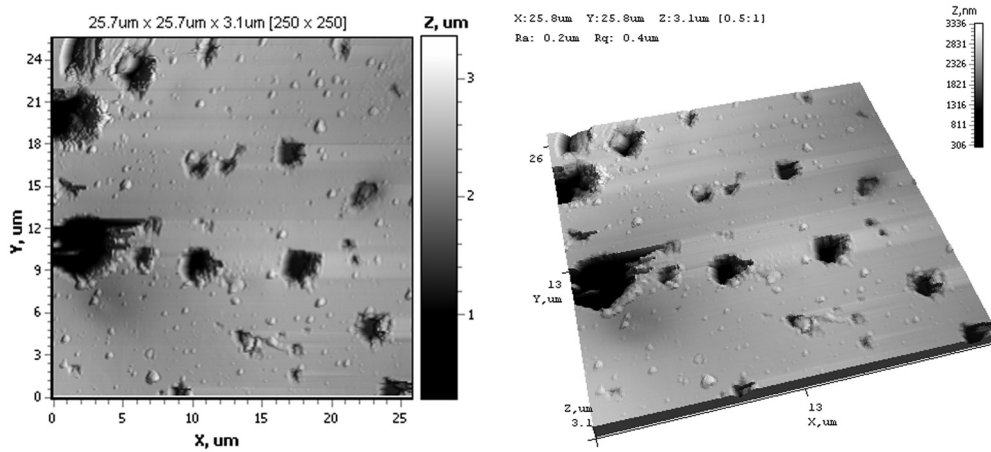


Рис. 3. 2D и 3D АСМ-изображения образца после термической обработки

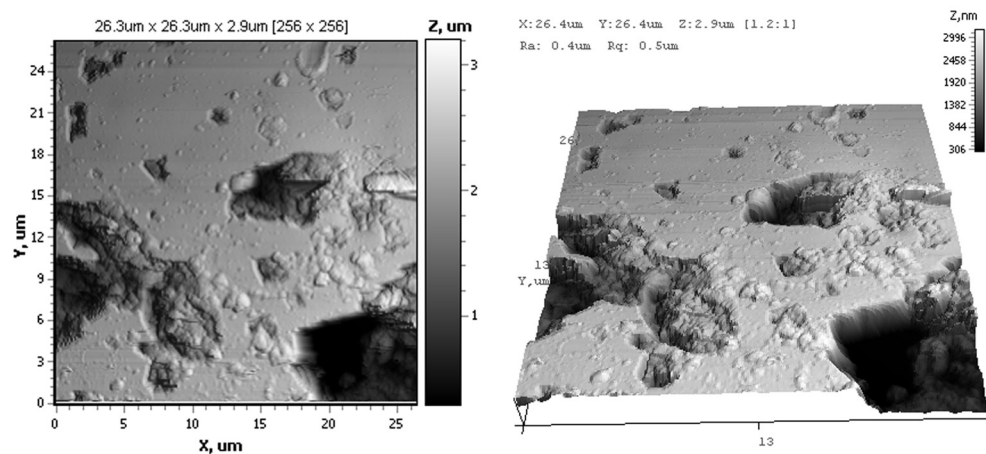


Рис. 4. 2D и 3D АСМ-изображения образца после деформации и термической обработки

и выработать рекомендации по определению оптимальных параметров технологического процесса.

Подобные исследования проводятся и по остальным мероприятиям Программы.

Таким образом, использование в ходе работ по программе «Нанотехнология-СГ» методов АСМ является необходимым условием их успешной реализации.

Список использованных источников

1. Анализ тенденций микроминиатюризации космических средств / В. И. Лукьященко [и др.] // Материалы конференции VI Междунар. форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2005. – С. 151–158.
2. Дубовой, А. Н. Нанотехнологии в космонавтике / А. Н. Дубовой, С. В. Пушкарский, Е. В. Трошин // ИНТЕГРАЛ. – 2007. – № 5. – С. 10–12.
3. Техника наноконтроля в современном производстве / С. А. Чижик [и др.] // VIII Междунар. форум «Высокие технологии XXI века». Материалы конф. – М., 2007. – С. 107–111.
4. Сайт ОДО «Микротестмашины» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.microtm.com. – Дата доступа: 25.05.2010.
5. Технический отчет № 21/010-18-2009 по теме: «Разработка технологии повышения эксплуатационных характеристик изделий ракетно-космической техники путем наноструктурирования материалов». – Ковров: КБ «Арматура», 2009.
6. Отарашвили, З. А. Нанотехнологии: Бюл. «Технология», вып. 01–02, янв. 2008, экспресс-информация для руководителей и специалистов технологических служб предприятий ОПК. – М.: ЦНТИ «Поиск», 2008.
7. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Д. В. Снежко, Н. Н. Рожицкий

*Харьковский национальный университет радиоэлектроники,
Харьков, Украина*

Введение. Рассмотрены современное состояние и перспективы разработок и применения электрохемилюминесцентных (ЭХЛ) сенсоров биомедицинского назначения, электроды которых изготовлены с использованием современных нанотехнологий. Модификация поверхности электродов таких устройств включает метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), технологии создания наноалмазных (НА) покрытий и квантово-размерных структур (квантовых точек).

Использование современных нанотехнологий, позволяющих модифицировать материал электрода, по ряду причин существенно при разработке ЭХЛ-сенсоров, определяющих состав, прежде всего, биологических проб с целью ранней диагностики опасных и широко распространенных патологий, таких как туберкулез. Однако метод ЭХЛ и, соответственно, ЭХЛ-сенсоры, сочетая в себе положительные качества известных электрохимических (ЭХ) и люминесцентных аналитических методов и инструментов, обладают серьезными ограничениями, проявляющимися при анализе водных сред, содержащих достаточно большое число аналитов, находящихся к тому же в малых количествах. Применение в ЭХЛ-сенсорах биомедицинского и экологического назначения распространенных электродных материалов (золото, стеклоуглерод, платина) существенно ограничивает номенклатуру потенциально определяемых аналитов из-за недостаточного диапазона рабочих потенциалов, стабильности поверхности, изменяющей свойства из-за адсорбции из водных растворов. Кроме того, имеющиеся диффузионные ограничения, требующие участия в «световых» рекомбинациях в жидкой пробе как частиц аналита, так и реагента, существенно снижают чувствительность (повышают предел обнаружения) традиционных ЭХЛ-сенсоров. Указанные ограничения снижают достоверность, селективность и производительность анализа, повышают его стоимость.

Целью настоящей работы является изучение потенциала использования новых технологий и материалов при разработке ЭХЛ-сенсоров нового поколения для биологии, медицины и экологии. Задачи, решаемые в данной работе: исследование морфологических характеристик рабочих электродов сенсоров на субмикронном и наноуровне методом атомно-силовой микроскопии для выявления влияния структуры модифицирующего покрытия электрода на его ЭХ и ЭХЛ характеристики.

Материалы и оборудование. В работе исследованы характеристики новых электродных материалов органических пленок ЛБ и НА-пленок.

Модификация электродов сенсоров методом ЛБ проводилась на ЛБ-ванне LT-102, производства «Microtestmashines Co.» (Республика Беларусь). Для формирования мономолекулярных слоев на поверхности электродов использовались матрицы полиметилметакрилата и стеариновая кислота; вещества-модификаторы для матриц: рубрен, хелатный комплекс рутения и дифениантрацен, используемые как электрохемилюминофоры.

Для синтеза НА-пленок использовался метод осаждения из плазмы, реализованный на экспериментальных установках в Национальном научном центре «Харьковский физико-технический институт». Для проведения ЭХ и ЭХЛ-исследований использовался полностью автоматизированный комплекс ЭЛАН-3d, разработанный в лаборатории аналитической оптохемотроники. Данный комплекс позволяет проводить амперометрические исследования в трехэлектродных ЭХ и ЭХЛ-ячейках с одновременной регистрацией оптического сигнала при помощи встроенного модуля фотоэлектронного умножителя «Hamamatsu H5784-20». Полностью виртуальный интерфейс комплекса дает возможность гибкой установки параметров анализа и удобного отображения результатов экспериментов посредством ЭВМ, сопряженной с комплексом ЭЛАН-3d. Исследования ЭХ и ЭХЛ-свойств электродных материалов проводились под защитной атмосферой инертного газа (аргона) в предварительно проработированных растворах посредством встроенной в комплекс системы газопроводов.

Результаты и обсуждение. В значительной мере преодолеть ограничения традиционных материалов и методик классических ЭХ-исследований удастся благодаря использованию указанных технологий. Так, иммобилизация реагентов – известных органических и металлоорганических люминофоров или квантово-размерных структур, например квантовых точек, с помощью метода ЛБ существенно расширяет номенклатуру потенциальных реагентов, включая водонерастворимые люминофоры, а также приводит к повышению интенсивности аналитического сигнала ЭХЛ-сенсоров. Это было показано в результате экспериментальных и теоретических исследований. Данные технологии позволяют получить новые уникальные свойства электродных материалов, обеспечив их также сенсорными свойствами. В процессе отработки технологии изучено влияние состава и структуры слоя на его аналитические характеристики.

Другим направлением в исследовании новых электродных материалов стало изучение потенциальных возможностей НА-пленок для применения как в ЭХ, так и ЭХЛ-исследованиях. Полученные нами образцы электродов с НА-пленками имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными для электрохимии материалами, например стеклоуглеродом и платиной. Одной из отличительных особенностей является биосовместимость материала, использование при синтезе экологически безопасных веществ (азот, метан, графит), что имеет большие преимущества по сравнению с технологией алмазных покрытий легированных бором, в синтезе которых используются токсичные

газообразные соединения бора, а также возникает вопрос утилизации борсодержащих материалов.

Проведенные исследования характеристик электродов с НА-пленками для тестовых систем показали значительно меньший фоновый ток, что позволяет получить значительно большее соотношение сигнал/шум для известных аналитических систем (рис. 1). Также наблюдается расширение диапазона рабочих потенциалов, в котором становится возможным проведение окисления или восстановления реагентов, что позволяет использовать новые аналитические системы для водных проб.

Алмаз является диэлектриком, который, однако, при добавлении в него легирующих веществ начинает проявлять полупроводниковые свойства, при этом вентильный эффект алмазных полупроводниковых электродов проявляется в асимметрии пиков окисления и восстановления для одноэлектронных веществ. Необратимость уменьшается при вырождении полупроводниковых свойств алмаза при повышении концентрации легирующих веществ. Изменение характера проводимости алмаза до металлической характеризуется уменьшением разницы между потенциалами пиков окисления и восстановления, которая должна составлять для обратимых одноэлектронных ЭХ-реакций ≈ 58 мВ.

В качестве тестовой одноэлектронной системы в работе использована пара $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$ (рис. 2). Присутствие незначительной асимметрии пиков вольтамперной характеристики и разница между потенциалами пиков определяется полупроводниковыми свойствами полученной НА-пленки.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение количественного влияния азота как легирующего вещества на ЭХ-поведение новых электродов (рис. 2). В результате было установлено, что начиная с концентрации 1% не происходит значительного изменения в ЭХ-поведении пленок.

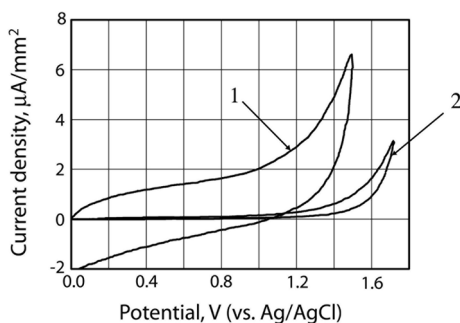


Рис. 1. Циклическая вольтамперометрия для фоновой системы: водный раствор 0,1 М $LiClO_4$: 1 – стеклоуглерод; 2 – НА-пленка на стеклоуглероде

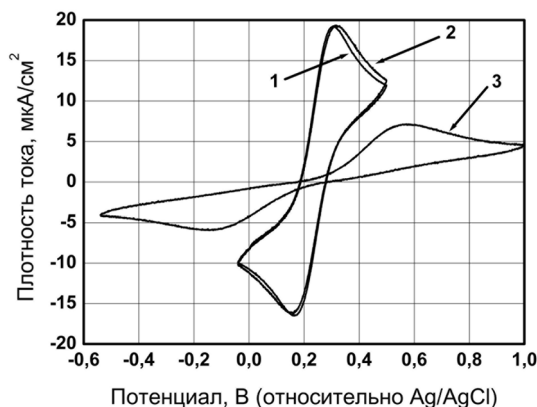


Рис. 2. Сравнение ЭХ-свойств для электродов, модифицированных НА-пленкой с разной концентрацией легирующих добавок (азота): 3 – 0,1%; пунктирная – 1%; сплошная – 2%. Система 0,1 М $K_3[Fe(CN)_6] + 0,1$ М $K_4[Fe(CN)_6]$. Скорость разворота потенциала 100 мВ/с

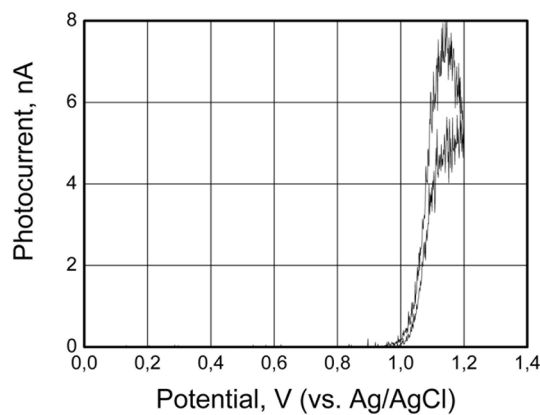


Рис. 3. Вольт-яркостные свойства электродов, модифицированных НА-пленкой (система 1 мМ трис-2,2'-бипиридилрутения на фоне 0,1 М LiClO₄) и сореагентом 1 мМ трипропиламино. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

Исследования вольт-яркостных свойств электродов, модифицированных НА-пленкой, показали возможность проведения ЭХЛ на подобных структурах, а также возникновение свечения при потенциалах, характерных для выбранных систем. Это свидетельствует об отсутствии негативного влияния на процессы генерации возбужденных состояний со стороны НА-пленки (рис. 3).

Использование атомно-силового микроскопа NT-206 («Microtestmachines Co.», Республика Беларусь) позволило исследовать влияние технологических режимов получения материалов, подобрать необходимые скорости роста кристаллитов и условия среды

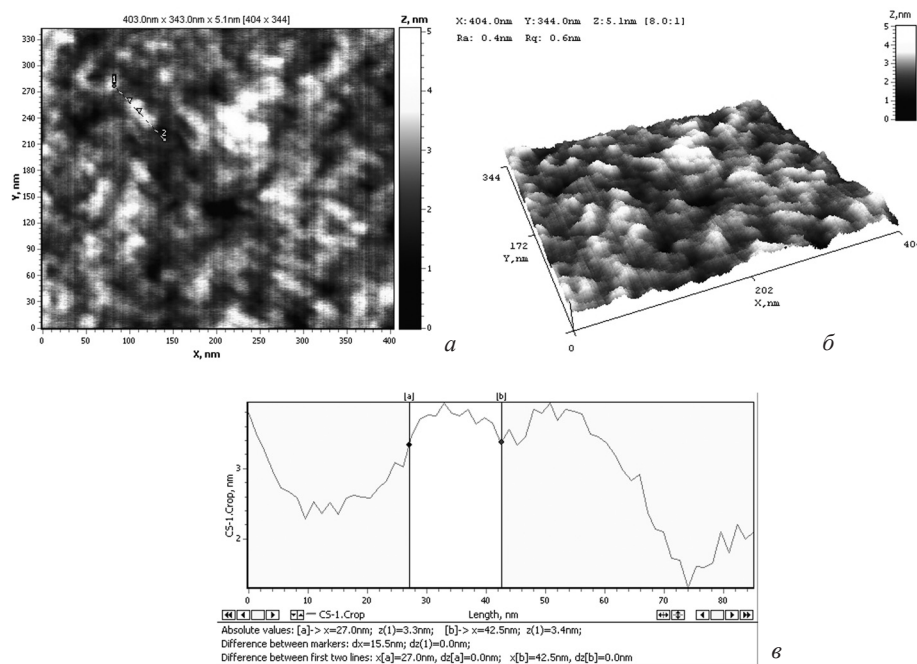


Рис. 4. Топография НА-пленки на стеклоуглеродном электроде: *a* – 2D-представление; *б* – 3D-представление; *в* – профиль вдоль линии, отмеченной на 2D-представлении

для оптимального получения сплошных покрытий (рис. 4). Изучено влияние морфологических особенностей НА-покрытий на ЭХ и ЭХЛ-характеристики модифицированных электродов. Исследования показали хорошие возможности данного атомно-силового микроскопа для реализации поставленных задач.

Заключение. В данной работе использование метода атомно-силовой микроскопии позволило получить уникальную информацию о структуре поверхности рабочих электродов нанотехнологических сенсоров. Разработке новых нанотехнологий синтеза уникальных материалов для целей ЭХ и ЭХЛ-анализа во многом способствовало получение информации о влиянии технологических процессов на морфологию поверхности, а также связь морфологических характеристик с ЭХ и ЭХЛ-свойствами новых материалов.

Полученные результаты позволяют рассчитывать на успешное использование предложенных технологий получения новых электродов, модифицированных с применением нанотехнологий, ЭХ и ЭХЛ-сенсоров для биологии, медицины и экологии.

Работы проведены в рамках международных проектов Украинского научно-технологического центра №№ GE77, 4180, 4495, 5067 (руководитель д-р физ.-мат. наук, проф. Рожицкий Н. Н.).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ

И. И. Курбаткин, Т. И. Муравьева

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

Проведено исследование эксплуатационных свойств пленок, образующихся на поверхности контртела из чугуна при контактном взаимодействии с алюминиевым антифрикционным сплавом. Исследованы структура и состав ультрадисперсных частиц, добавляемых в смазочные композиции, и их влияние на свойства контактной поверхности.

Введение. При контактном взаимодействии твердых тел между ними образуется пограничный слой, по свойствам и составу отличающийся от основных материалов. Его структура сложна и гетерогенна. Изменение условий на контакте может вызывать упругопластические деформации поверхностных и приповерхностных слоев трущихся тел [1]. При этом на поверхности протекает комплекс механических и физико-химических процессов, приводящих к образованию поверхностной пленки вторичных структур (ВС). Известно,

что при контакте взаимодействующих тел через тонкую пленку происходят: переход от физической адсорбции к хемосорбции; полимеризация на контакте молекул смазки и ее наполнителей, образующих полимерную «подушку», которая является эффективным смазочным слоем; микросхватывание, в результате которого один материал переносится на поверхность другого, что приводит к образованию защитной пленки [2]. Свойства образующегося контактного слоя, его толщина и состав определяются механикой и процессами массопереноса, происходящими в области дискретного контакта [3]. Это необходимо учитывать при выборе материалов для узла трения. В последнее время большое внимание уделяется проблеме эксплуатации силовых агрегатов увеличенной мощности, которая связана с повышением надежности работающих в них узлов трения. В связи с этим исследования, направленные на повышение ресурса работы и сохранение высоких эксплуатационных характеристик силовых агрегатов остаются актуальными по настоящее время. В полной мере это относится к исследованию наноструктурированных покрытий контактной поверхности и новых смазочных композиций (СК), содержащих наночастицы.

Цель работы – провести исследование триботехнических свойств, структуры и состава в области контакта пар трения скольжения.

Материалы и методы исследования. Материалами для исследований были выбраны контактные пары, которые используются в узлах трения колленчатых валов тепловозных дизелей. В работе пары трения испытывались на задиры и износ, после этого проводился структурный и химический анализ контактной поверхности. Исходная шероховатость и твердость колодок из алюминиевого сплава составляла $R_a = 0,32-0,67$ мкм, $HV_{2,5/15,625} = 36-38$, а роликов из чугуна – $R_a = 0,1-0,2$ мкм, $HV_{10/3000/60} = 280-302$. Испытания проводили на лабораторной установке СМЦ-2 по схеме вал–колодка. Перед испытанием образцы прирабатывались до достижения примерно 90% контурной площади от номинальной. Нагрузка на образцы в течение всего времени испытания оставалась постоянной и соответствовала 1000 Н, чтобы не превышать критическую нагрузку задиорообразования. Время испытаний составляло 40 ч. В качестве смазки использовалось базовое масло М14В₂. Приготовление смазки, содержащей ультрадисперсные частицы, проводилось диспергатором при определенных условиях и температуре. Состав и структуру пленок изучали с использованием известных методов оптической и сканирующей электронной микроскопии (Philips SEM 505), рентгеновского, локального микроанализа (Genesis 2000 XMS 60 SEM). Для анализа поверхностного нано- и микро-рельефа применялся зондовый сканирующий микроскоп марки «АИСТ–АСМ». Стандартные характеристики шероховатости измерялись на пертометре S8P.

Результаты и их обсуждение. Исследование триботехнических свойств и процесса массопереноса контактной пары алюминиевый сплав–чугун.

Трибологические испытания показали, что исследуемый алюминиевый сплав имеет коэффициент трения 0,006–0,008, нагрузка, при которой возникает

задир, соответствует 1500–1750 Н, при этом коэффициент трения возрастает до значения 0,038. Испытания на износ показали, что для колодки он соответствует $0,31 \times 10^{-4}$ мг/ч, для ролика происходит прирост массы на величину – $0,11 \times 10^{-4}$ мг/ч. Прирост веса вызван массопереносом и образованием защитной пленки ВС.

В результате металлографических исследований поверхности контактной пары А020-1–ВЧ установлено, что на ролике и колодке непосредственно перед моментом задира происходят существенные структурные изменения по сравнению с исходным состоянием. Начинается образование наливов металла. Кроме того, на поверхности можно наблюдать микродефекты в виде локальных очагов разрушения или микрораздиры. Однако в процессе металлографического исследования поверхности контакта усталостных микротрещин не обнаружено. Анализ полученных результатов выявил следующие закономерности. На поверхность ролика активно переносится материал колодки, в состав которого входят такие элементы, как олово и алюминий. Углерод, кислород и сера адсорбируются на поверхность из окружающей среды. Область налива содержит значительное количество кислорода (12,1%) и алюминия (59,1%), что позволяет предположить присутствие в ней оксида. В составе поверхности колодки обнаружено железо, которое намазывается при контакте с роликом. Как показали экспериментальные данные, шероховатость колодки выражена сильнее ($R_a = 1,2$ мкм), чем у ролика ($R_a = 0,1$ мкм). Состав пленки представлен в табл. 1. По данным локального микроанализа на поверхности выделяются следующие основные зоны: область трения, на которой видны борозды и следы от взаимодействия двух поверхностей; области, которые не участвуют в процессе трения по причине дискретности контакта; участки, где происходит разрушение нанесенного покрытия; участки интенсивного массопереноса – темные области с выделенными участками. По химическому составу поверхность покрытий роликов отличается по качественным и количественным характеристикам от исходной. Кроме того, на поверхности присутствуют алюминий и олово, которые переносятся с контртела. Необходимо отметить наличие областей интенсивного массопереноса с высоким содержанием кислорода, алюминия и углерода.

Исследования структуры и состава порошка модификатора смазки, содержащего ультрадисперсные частицы. В работе проводилось исследование геомодификаторов типа форстерита в виде наночастиц, которые служат добавками к СК. Структура и морфология поверхности частицы представлена

Таблица 1. Состав поверхности покрытий после испытаний на задир

Исследуемая область	Содержание элементов, мас. %							
	C	O	Al	Si	Sn	Mn	Fe	Ni
Область вне контакта	8,1	5,1	1,6	2,2	0,4	1,3	47,2	34,1
Область с пленкой	10,9	8,5	71,5	–	6,9	–	1,3	0,9

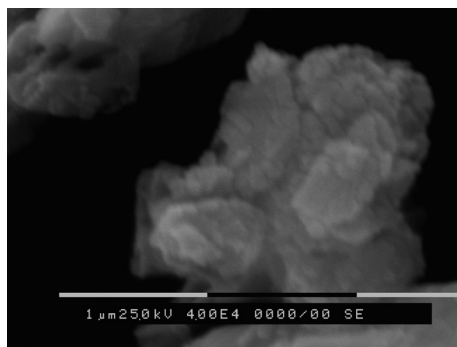


Рис. 1. Структура наноблоков частицы порошка

на рис. 1. Частицы порошка могут иметь как сферическую, так и ламинарную форму. Отдельная частица состоит из конгломерата наночастиц: С – 19,9 мас.%, N – 10,8, O – 33,4, Mg – 16,4, Si – 15,7, Fe – 3,8 мас.%.

Значит, порошок может содержать крупные частицы микронных размеров и очень мелкие ультрадисперсные частицы с размером менее 100 нм.

Исследование трибологических свойств пар трения скольжения при

использовании смазки, содержащей наночастицы. В работе проведена оценка структуры, шероховатости и состава контактной поверхности следующих пар трения скольжения: баббит (БК2)–чугун (ВЧ); алюминиевый антифрикционный сплав (А020–1)–чугун (ВЧ); оловянно-свинцовая бронза (БрОС1–22)–азотированная сталь (38ХН3МА) при испытаниях со смазкой стандартным дизельным маслом марки М14В₂ и с присадкой наночастиц (табл. 2). В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в качестве смазочной среды масла с присадкой наночастиц на поверхности контакта и ее приповерхностных слоях создается активная трибологическая область, которая имеет значительную гетерогенность по структуре и составу (рис. 2). По своей морфологии поверхность более развита за счет образования мелких сферических зерен, которые обладают меньшей способностью к схватыванию. При испытаниях на износ с использованием масла, включающим присадку, состав поверхности материала как ролика, так и колодки усложняется за счет массопереноса. Показатель шероховатости R_a у ролика растет до значения 0,4 мкм, а у колодки падает до 0,5 мкм.

Таблица 2. Характеристики задира при испытании пар трения скольжения

Пары трения скольжения	Смазочная среда: стандартное масло			Смазочная среда: масло + «Forsan»		
	Коэффициент трения		Предельная нагрузка, Н	Коэффициент трения		Предельная нагрузка, Н
	до задира	после задира		до задира	после задира	
Баббит (БК2) – колодка / Высокопрочный чугун (ВЧ) – ролик	0,006	0,031	2250	0,004	0,008	2250
Алюминиевый сплав(А020–1) – колодка / Высокопрочный чугун (ВЧ) – ролик	0,0073	0,038	1750	0,005	0,009	2000
Бронза (БрОС1–22) – колодка / Азотированная сталь (38ХН3МА) – ролик	0,16	0,21	750	0,004	0,170	750

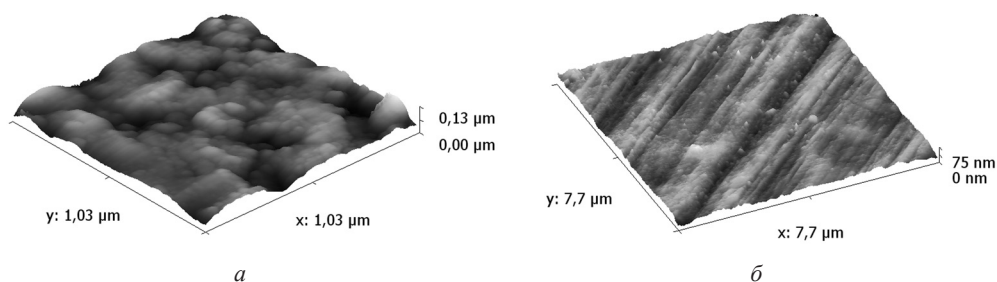


Рис. 2. Морфология поверхности после трибологических испытаний в базовом масле (а) и с добавками наночастиц геомодификаторов (б)

Металлографическим анализом установлено, что в контактом взаимодействии принимает активное участие значительное количество частиц износа, которые адсорбируются на поверхности материалов. В работе была исследована их морфология и состав. Таким образом, как видно из экспериментальных исследований добавка к базовому маслу наночастиц приводит к значительным изменениям в масляной среде, окружающей узел трения, которые зависят от качества и количества добавляемой присадки и оказывают значительное влияние на процессы трения, происходящие на поверхности.

Заключение. В работе проведена оценка изменений, происходящих на поверхности контактной пары по схеме состав–структура–свойство, для узлов трения в среде стандартного масла М14В₂. Определены структурные дефекты, которые ухудшают работу узла трения и в результате приводят к потере его работоспособности. Установлено, что в предзадирном состоянии на поверхности начинает формироваться макрорельеф. Исследованы изменения состава материалов на контактной поверхности при различных условиях работы, а также структура и состав порошка геомодификаторов, определен его состав и размеры отдельных частиц.

Проведено сравнительное исследование поверхности пар трения скольжения после трибологических испытаний с использованием базового масла и масла, содержащего геомодификатор трения, и установлено, что при использовании последнего происходит выглаживание поверхности контакта.

Работа проведена при поддержке проектов РФФИ (09–08–00901–а; 09–08–01148) и Гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ России (проект НШ–169.2008.1).

Список использованных источников

1. Алексеев, Н. М. Некоторые аспекты совместимости материалов при трении / Н. М. Алексеев, Н. А. Буше // Трение и износ. – 1985. – Т. 4, № 5. – С. 773–783.
2. Рыбакова, Л. М. Структура и износостойкость металла / Л. М. Рыбакова, Л. И. Куксенова. – М.: Машиностроение, 1982. – 212 с.
3. Горячева, И. Г. Механика фрикционного взаимодействия / И. Г. Горячева. – М.: Наука, 2001. – 478 с.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
КАК СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КОМПЛЕКСНОЙ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ
ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА ОПТИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ,
ОБРАБОТАННЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ
ЭЛЕКТРОННЫМ ПОТОКОМ**

**М. П. Рудь, В. П. Бойко, Г. В. Канашевич,
Ю. И. Коваленко, И. А. Рева, В. А. Ващенко**

*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина*

В статье представлены результаты применения атомно-силового микроскопа (АСМ), который входит в состав измерительного комплекса, а также результаты применения методики измерения параметров качества оптических изделий после электронно-лучевой обработки с применением системы автоматического управления. С помощью АСМ NT-206 проведены измерения распределения средней высоты микронеровностей вдоль обработанной поверхности.

Введение. Современные технологии изготовления изделий из оптического стекла предусматривают жесткие требования к параметрам качества этих изделий. Поэтому внедрение новых технологий невозможно без применения точных методов контроля параметров качества оптических изделий. Параметры качества изделий из оптического стекла регламентируются стандартами ISO 10110-1/14, ГОСТ 11141-84 и ГОСТ 23136-93 [1-3].

В работах [4-6] показана возможность получения оптических изделий, параметры которых полностью удовлетворяют вышеперечисленным стандартам, методом поверхностной термической обработки низкоэнергетическим ($E \leq 10$ кэВ) электронным потоком ленточной формы.

Цель исследования – разработка комплексной методики измерения параметров качества оптических изделий, обработанных низкоэнергетическим электронным потоком, а также применение данной методики для оценки результатов внедрения системы автоматического управления [7] в технологию электронно-лучевой обработки пластин из оптического стекла, которые должны удовлетворять следующим параметрам качества: средняя высота микронеровностей – не более 5 нм, остаточные термические напряжения – не более 0,2 МПа (для изделий толщиной 2 мм), среднеквадратичное отклонение оптической контролируемой поверхности от заданной теоретической поверхности – не превышает $N = 1...2$ (N – количество интервалов интерференционной полосы шириной 265 нм).

Постановка эксперимента. Объектами исследования выступали пластины прямоугольной формы (80×14×4; 80×22×4; 25×20×2 мм) (общее количество – 50 шт.) из оптического стекла марки К8 (рис. 1). Исследуемые образцы были

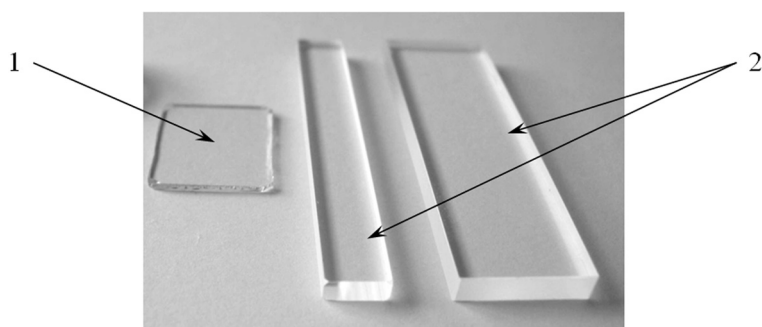


Рис. 1. Общий вид плоскопараллельных прямоугольных пластин из оптического стекла К8, обработанных ленточным электронным потоком: 1 – пластина 25×20×1 мм; 2 – пластины 80×14×4; 80×22×4 мм

разделены на две партии. Электронная обработка одной проводилась по существующей технологии, а другой – с применением разработанной системы автоматического управления, с параметрами, рассчитанными с помощью модели оптимального управления.

Нами была применена комплексная методика определения наиболее важных параметров качества поверхностей оптических изделий, которые меняются при поверхностной обработке низкоэнергетическим электронным потоком ленточной формы. Данная методика включает исследование с применением методов АСМ (сканирующий зондовый микроскоп NT-206), интерферометрии (интерферометр ИТ-100 и микроинтерферометр Линника МИИ-4), поляриметрии (полярископ-поляриметр ПКС-250), оптической микроскопии (микроскоп МБС-9) и позволяет исследовать текстуру и определять шероховатость поверхности стекла, определять среднеквадратическое отклонение оптической поверхности от теоретической, измерять двойное лучепреломление, вызванное напряжением, а также определять дефекты материала (пузыри, включения, царапины, точки и т. п.).

АСМ NT-206 использовался для измерения распределения средней высоты микронеровности R_a по поверхности оптических плат обработанных ленточным электронным потоком. Микроскоп позволяет проводить сканирование плоской площадки с максимальными размерами 20×20 мкм на поверхности образца из оптического стекла. Как показали исследования, шероховатость поверхности стекла после обработки электронным потоком может колебаться в значительных пределах (от 3 до 10 нм). Для точного позиционирования зонда по поверхности исследуемого объекта в микроскопе NT-206 применяются шаговые двигатели, которые обеспечивают перемещение в плоскости XU на расстояние до 10 мм с шагом 2,5 мкм. Управление шаговыми двигателями позволило проводить сканирование матрицы из 25 площадок размером 10×10 мкм, расположенных на одинаковом расстоянии по исследуемой поверхности на всех образцах (рис. 2).

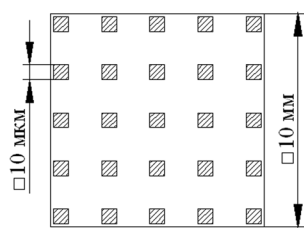


Рис. 2. Определение распределения средней высоты микронеровности R_a по поверхности, обработанной ленточным электронным потоком

Результаты и обсуждение. Поверхность образцов исследовалась методом АСМ до и после электронной обработки. Результат измерения был представлен с помощью специализированных математических пакетов в виде поверхности (рис. 3).

Координаты по осям OX и OY на рис. 3 представляют собой номера площадок, измеренных согласно рис. 2. Направление движения ленточного электронного потока совпадает с осью OX . Были проведены исследования микрорельефа поверхности изделий, обработанных ленточным электронным потоком, с целью оценки эффекта от использования системы автоматического управления. На рис. 4. приведены сравнительные результаты измерений изделий до электронной обработки, а также после обработки при стабильных параметрах за один проход электронного потока и после обработки с применением системы управления за четыре прохода электронного потока по поверхности с оптимальным законом движения и параметрами электронного потока.

На рис. 4 представлено распределение высоты микронеровностей по всей поверхности стеклянной пластины, обработанной методом многопроходной электронной обработки. Как видно из рис. 4, в, усовершенствованная электронная обработка позволяет получить поверхности с высокой степенью равномерности средней высоты микронеровностей.

Таким образом, в результате АСМ-исследований поверхностей оптических изделий было установлено, что по сравнению с исходной поверхностью после механического полирования с последующей ультразвуковой очисткой, для которой $R_a = 50-60$ нм, микрорельеф поверхности образца после электронной обработки со стабильными параметрами уменьшается до $R_a = 3-10$ нм. При этом, однако, наблюдается существенная неравномерность микрорельефа в центральной зоне пластины и на ее краях, в то время как микрорельеф поверхности образца после управляемой многопроходной электронной обработки составляет $R_a = 3-5$ нм, причем не существенно отличается по всей поверхности пластины, включая края.

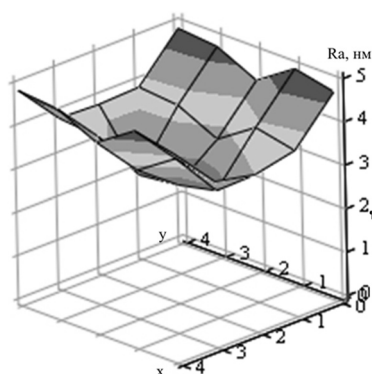


Рис. 3. Распределение средней высоты микронеровностей по поверхности заготовки после электронной обработки

Заключение. Разработана методика неразрушающего контроля основных показателей качества изделий после электронной обработки путем применения комплекса приборов, состоящего из оптического микроскопа МБС-9, поляриметра-полярископа ПКС-250, микроин-

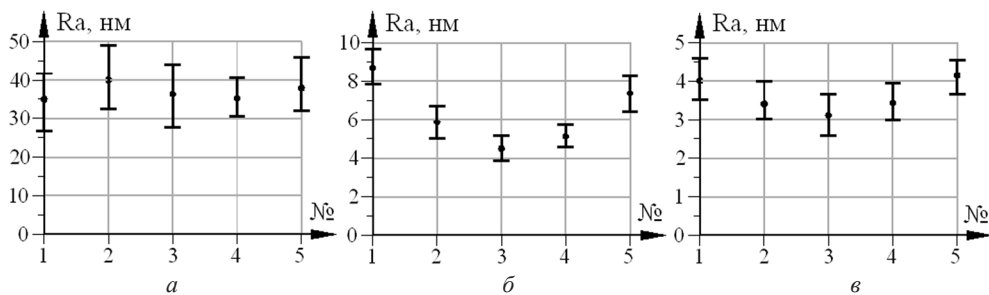


Рис. 4. Результаты исследования поверхностей оптических пластин методом АСМ: *а* – до электронной обработки; *б* – однопроводная электронная обработка при стабильных параметрах (ускоряющее напряжение $U_{\text{уск}} = 4,5$ кВ, ток луча $I_{\text{л}} = 150$ мА, скорость перемещения изделия $V = 5$ см/с); *в* – управляемая многопроводная электронная обработка по рассчитанным оптимальным параметрам

терферометра Линника МИИ-4, интерферометра ИТ-100, АСМ NT-206V, которая позволяет определять основные параметры изделий, контролируемые согласно требованиям стандартов ISO 10110-1/14, ГОСТ 11141-84 и ГОСТ 23136-93.

Разработанная методика измерения остаточных микронеровностей на поверхности оптического стекла марки К8 позволила установить, что применение многопроводной управляемой электронной обработки приводит к уменьшению микрорельефа поверхности пластин с $R_a = 40\text{--}60$ нм (после химико-механического полирования с последующей ультразвуковой очисткой) до уровня $R_a = 3\text{--}5$ нм по всей поверхности обработанной заготовки.

Список использованных источников

1. Оптика та оптичні прилади ДСТУ ISO 10110-1:2004 – ДСТУ ISO 10110-14:2004 [Чинний від 25-10-01]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2006. – IV. – 231 с. (Національний стандарт України).
2. Детали оптические. Классы чистоты поверхностей. Методы контроля. ГОСТ 11141-84. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 15 с.
3. Материалы оптические. ГОСТ 23136-93. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 21 с.
4. Канашевич, Г. В. Термічна електронно-променева обробка скляних плат оптичних інтегральних схем. Монографія / Г. В. Канашевич; Черкаський державний технологічний університет. – Черкаси, 2002. – 168 с.
5. Ващенко, В. А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами. Монография / В. А. Ващенко. – М., 1996. – 408 с. – Деп. в ВИНТИ 07.08.96, № 62. – ХП 96.
6. Тепловые процессы при электронной обработке оптических материалов и эксплуатации изделий на их основе / В. А. Ващенко [и др.]. – Киев: Наук. думка, 2006. – 368 с.
7. Рудь, М. П. Автоматизована система керування процесом електронної обробки оптичних матеріалів / М. П. Рудь // «Машиностроение и техносфера XXI века». Сб. трудов XIV Междунар. науч.-техн. конф., Севастополь, 17–22 сентября 2007 г.: в 5 т. – Донецк: ДонНТУ, 2007. Т. 3. – С. 230–233.

ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ЗАГОТОВОК СТЕКЛА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОБРАБОТКИ И ИЗДЕЛИЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОПТИКИ

М. И. Игнатовский

*Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения
НАН Беларуси, Гродно, Беларусь*

Рассмотрены методики и результаты применения микротвердометрии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности стекла и изделий интегральной оптики. Исследования выполнялись в ходе подготовки и освоения производства сферических окон электронно-оптических преобразователей.

Введение. Применение сканирующей зондовой микроскопии делает возможной визуализацию как средство контроля технических объектов, существенно превосходящую обычное измерительное оборудование по обобщенному критерию эффективности. Визуализация позволяет учесть плохо формализуемые на алгоритмическом уровне нюансы традиционных методов и сделать верное заключение о причинах неисправности и способах ее устранения даже без знания точной числовой величины отдельных нормируемых стандартами параметров [1, 2].

Методы контроля. Исследования морфологии поверхности заготовок стекла на различных этапах обработки и изделий интегральной оптики производства ОАО «Завод «Оптик» выполняли при помощи атомно-силового микроскопа NT-204 в статическом режиме. Использовали коммерческие кремниевые кантилеверы CSC12/15. АСМ-сканирование поверхности выполняли в пяти точках, расположенных на расстоянии 1,25 мм. В каждой точке делали по три измерения с малым, средним и большим увеличением (условно принятые названия), при этом апертура окна сканирования составляла 9,3; 3,6 и 1,3 мкм² соответственно. Для обработки и визуализации экспериментальных данных использовали программное обеспечение SurfaceExplorer (производства ОДО «Микротестмашины») и nanoImages (ГНУ «НИЦПР НАН Беларуси»).

Испытания на микротвердость (HV) проводили при помощи микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 200 г по методу Виккерса в течение 15 с. Измерения длины диагоналей отпечатка индентора выполняли при помощи микрометра окулярного винтового МОВ-1-16 в светлом поле. Для каждого образца проводили измерения микротвердости в трех точках. Использовали методику индентации через алюминиевую фольгу [3]. Испытывались изделия из стекла марок В 651 – В 656.

Результаты и обсуждение. Для предотвращения вклада трещинообразования в суммарную площадь следа, оставляемого пирамидой Виккерса на по-

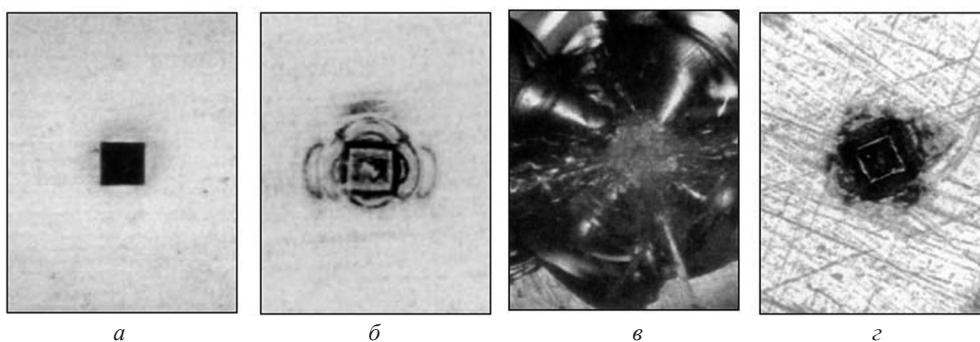


Рис. 1. Индентирование поверхностей пирамидой Виккерса: *a* – след, оставленный индентором на поверхности тестового образца; *б* – след на поверхности тестового образца после индентации через алюминиевую фольгу, наложенную на его поверхность; *в* – след на поверхности стекла; *г* – след на алюминиевой фольге, наложенной на поверхность стекла

верхности стекла, на изделия предварительно накладывали алюминиевую фольгу. На рис. 1 *a*, *б* приведены результаты непосредственной индентации поверхности тестового образца и ее индентации через алюминиевую фольгу, убеждающие в пренебрежимо малом вкладе фольги в результат измерения микротвердости. На рис. 1 *в*, *г* показаны результаты двух вариантов индентации поверхности стекла. Использование алюминиевой фольги делало возможным адекватно определить площадь отпечатка.

В результате измерений показан рост микротвердости от 3 до 25 единиц твердости в зависимости от технологии процесса отливки стеклянной заготовки.

На рис. 2 приведено АСМ-изображение поверхности образца оптического изделия полученное при малом увеличении. Поверхность кажется достаточно

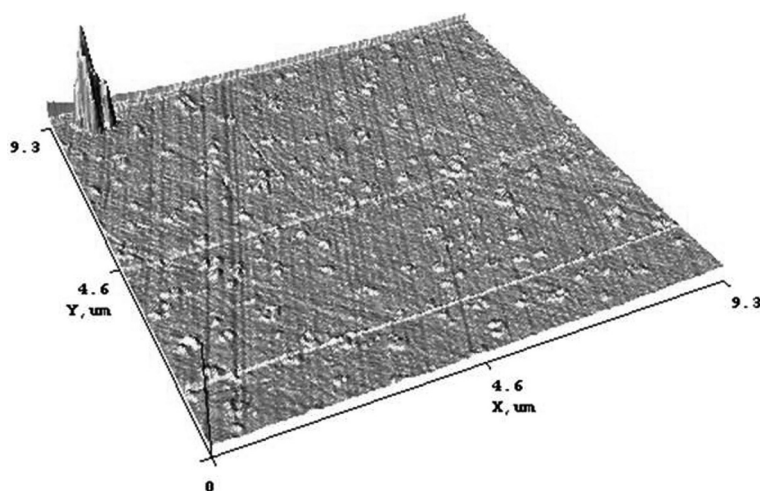


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности образца оптического изделия при малом увеличении

гладкой. Морфология поверхности представлена периодическими линиями и точечными неровностями. В связи с тем, что направление линий не совпадает с направлением сканирования и не перпендикулярно ему, можно сделать вывод, что данный артефакт не является периодической помехой. Ширина линейных неровностей 150÷200 нм, высота – порядка нескольких нанометров. Точечные образования нерегулярно распределены по поверхности. Удастся разглядеть, что некоторые из них имеют форму колец. Также имеется единственный артефакт высотой более 2 мкм и площадью основания 0,7 мкм².

На рис. 3 (см. цв. вклейку) приведено АСМ-изображение поверхности образца оптического изделия при среднем увеличении. Морфология поверхности более разнообразна, чем в вышеописанном случае. По всей площади мы также наблюдаем периодические линии, направление которых не совпадает с направлением сканирования и не перпендикулярно ему. Ширина и высота линейных неровностей совпадают с измеренными ранее. Кроме периодических линий мы наблюдаем одиночные канавки. Основная канавка, по всей видимости, являющаяся царапиной или трещиной на поверхности стекла, имеет измеренную глубину 13 нм и ширину до 0,1 мкм. Рядом с верхним углом изображения мы видим зарождение второй трещины, а также ее развитие в направлении правого угла изображения. Образования, которые при малом увеличении были описаны как точки, на рис. 3 видны как развитые кольцеобразные образования. Их диаметр доходит до 400 нм, а высота в вершинах – до 20 нм.

На рис. 4 (см. цв. вклейку) приведены АСМ-изображения поверхности образца оптического изделия, сделанные при большом увеличении. В отличие от двух предыдущих рисунков, периодические линии перпендикулярны направлению сканирования, поэтому должны быть интерпретированы как периодический шум сканирующего узла АСМ. На изображении хорошо видны мелкие и детали крупных кольцеобразных образований на поверхности стекла (высота до 4 нм) – по всей видимости, кристаллиты приповерхностного слоя.

Стекло имеет склонность к кристаллизации. Например, силикаты натрия кристаллизуются только при очень медленном охлаждении; силикаты лития, наоборот, трудно получить в стекловидном состоянии. Склонность к кристаллизации щелочных силикатов уменьшается с увеличением атомного веса металлов. Что касается силикатов двувалентных металлов, то все они, кроме силикатов свинца, легко кристаллизуются при медленном охлаждении. Силикаты свинца очень трудно получить в кристаллическом состоянии, даже при медленном охлаждении. Согласно модели кристаллитного строения стекла, его структура имеет микрогетерогенный характер, т. е. нет полного взаимопроникновения молекул, а имеется преимущественное взаимодействие однородных молекул с образованием самостоятельных структурных микрогрупп (кристаллитов). Размер кристаллитов оценивается в 10–15 Å, т. е. они содержат 2–4 элементарные кристаллические ячейки [4]. Микрофотографии, сделанные при помощи электронного микроскопа, позволяют оценить диапазон

размера кристаллитов от 1 до 25 нм [5]. Образующиеся кристаллы нарушают прозрачность, понижают прочность стекла и способствуют возникновению напряжений, так как выделяющиеся кристаллы, как правило, имеют большую плотность, чем собственно стекло, из которого они выкристаллизовались, и различные величины коэффициентов термического расширения.

Заключение. Показана возможность выявления наноразмерных погрешностей обработки поверхности оптических изделий: трещин, царапин и следа полировка. Измерены значения параметров нанощероховатости поверхности стекла. Среднее арифметическое отклонение точек профиля, снятое по 5 точкам, составило 5,7 нм при среднем и максимальном значении наибольшей высоты точек поверхности 21,3 и 92,9 нм соответственно. На поверхности оптических изделий, переданных ОАО «Завод «Оптик», обнаружены артефакты, которые можно интерпретировать как кристаллиты приповерхностного слоя.

Исследования выполнялись в рамках проекта РНТП Гродненской области 2008/1 и задания 5.16 ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии».

Список использованных источников

1. Ogawa, T. Y. Kanemitsu optical properties of low-dimensional materials / T. Y. Ogawa. – Singapore: World Scientific, 1995. – 344 p.
2. 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 Intern. Conf. on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling, Kharkiv, Ukraine, June 29 – July 1, 2006 / Kharkiv National University of Radio Electronics. – Kharkiv, 2006. – P. 352–355.
3. Синанин, А. Б. Об измерении твердости хрупких тел / А. Б. Синанин // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, вып. 19. – С. 48–51.
4. Экспериментальная и техническая петрология / Е. Н. Граменицкий [и др.]. – М.: Научный Мир, 2000. – 416 с.
5. Петрова, О. Б. Контролируемая кристаллизация стекла как метод получения новых материалов для фотоники / О. Б. Петрова // Физика и химия новых материалов. – 2009. – № 1. – С. 11–19.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ДОБАВОК ZrO_2 НА СТРУКТУРУ ХРОМОВЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Т. А. Кузнецова, М. А. Андреев, Л. В. Маркова

Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь

Введение. Уменьшение размера зерна в материале, в том числе и покрытии, до нанометрового диапазона является эффективным способом повышения его механических, а следовательно, и эксплуатационных свойств. Таким образом можно управлять свойствами как вновь разрабатываемых, так и уже существующих материалов и покрытий [1, 2]. Уменьшению зерна в ионно-

лучевых покрытиях способствует добавление дисперсных частиц в малых весовых процентах (от 1 до 5%) в мишень для распыления. В работах [3–6] описано влияние ультрадисперсных алмазов в мишени на уменьшение размера зерна в покрытии. Однако такие добавки, особенно классифицированные, достаточно дороги, и в последнее время ведутся работы по использованию в качестве добавок дисперсных частиц керамических материалов.

Механизм структурообразования тонких ионно-лучевых покрытий может сильно различаться в зависимости от материалов покрытия и добавок, количества добавок и их гранулометрического состава. Чтобы управлять технологией формирования таких покрытий необходимо провести экспериментальные исследования влияния всех этих факторов на морфологию и размер зерна. Данная работа посвящена исследованию морфологии хромовых покрытий, сформированных распылением мишеней с добавками частиц ZrO_2 .

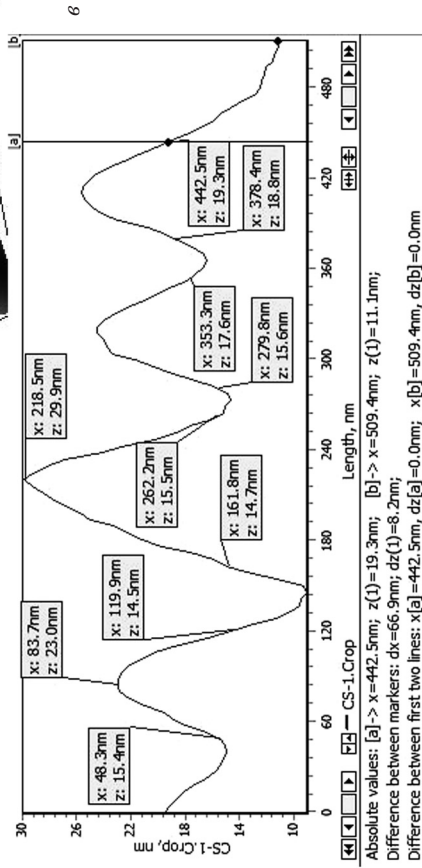
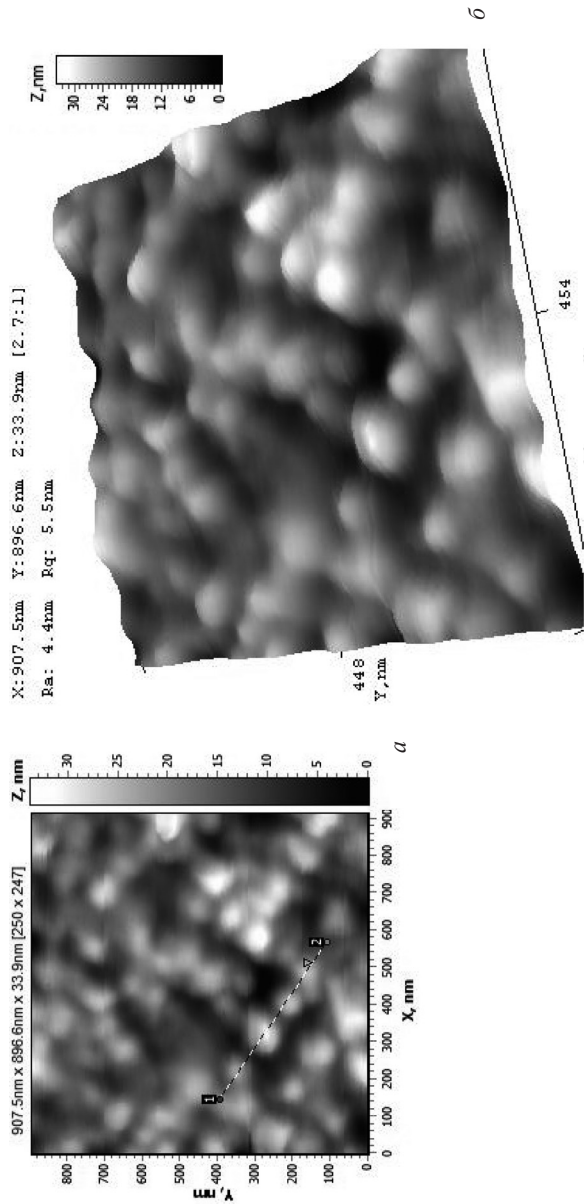
Цель данной работы – исследование морфологии поверхности ионно-лучевых покрытий на основе Cr с добавками наноразмерных частиц ZrO_2 различного гранулометрического состава в количестве 1 и 5%.

Методика эксперимента. В качестве материалов исследования были взяты ионно-лучевые покрытия, полученные распылением хромовых мишеней с добавлением 1 и 5% частиц ZrO_2 . Для добавок использовали частицы различных размерных диапазонов как узкого, так и широкого гранулометрического состава: 50 нм, 120 нм, 50–100 нм, 10 нм – 1 мкм. В качестве подложек для нанесения покрытия использовали полированную поверхность стали марки Ст3. Заготовки вырезали из сортамента двух видов: в виде прутка и в виде листа. Время распыления мишени составляло 2 ч. Нанесение покрытий проводили на подложку, подогретую до 150 °С.

Исследование морфологии поверхности проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 (ОДО «Микротестмашины», г. Гомель) со стандартными кремниевыми кантилеверами балочного типа с радиусом закругления около 10 нм. Разрешение АСМ составляло: вертикальное – 0,2 нм, горизонтальное – 2 нм. Структуру поверхности анализируемых образцов исследовали в статическом режиме с использованием изображений топографии поверхности, а также режима латеральных сил (Torsion).

Результаты и их обсуждение. Как показало исследование поверхности покрытий методом АСМ, наиболее однородную структуру с самым малым размером зерна дает распыление мишени с 5 % ZrO_2 гранулометрического состава 10 нм – 1 мкм. Однородность структуры подтверждается изображением в режиме латеральных сил: поверхность одного цвета без выделения каких-либо других фаз с зерном близкого размера от 60 до 100 нм (см. рисунок).

Применение прокатанной подложки вносит вклад в морфологию покрытия, который выражается в увеличении степени вытянутости зерна при сохранении размера его поперечного диаметра. На тянутой подложке зерна имеют округлую форму. Данный эффект связан с состоянием подложки, где в структуре зерна Ст3 начинает формироваться собственное субзерно. Форма субзерен



Морфология поверхности ионно-лучевого покрытия, полученного распылением мишени (Сг+5 % ZnO₂ размер 10 нм – 1 мкм) с размером зерна 60–100 нм, поле сканирования 900×900 нм: *a* – 2D АСМ-изображение топографии поверхности; *b* – 3D АСМ-изображение топографии поверхности; *в* – профиль поперечного сечения через отдельные зерна

в тянутой и прокатанной подложках отличалась из-за того, что тянутая подложка была приготовлена из поперечного сечения прутка и поперечного сечения прокатки, а в прокатанной подложке использовалось продольное сечение.

При добавлении в мишень 5% ZrO_2 размером 120 нм размер зерна в покрытии увеличивается до 100–200 нм, при этом в режиме латеральных сил в структуре выявляются отдельные субзерна – более мелкие образования в пределе зерна размером около 40 нм. Границы субзерен едва просматриваются и не заполняют все тело зерна. Такая структура покрытия свидетельствует о начальной стадии формирования в нем малоугловых границ.

Уменьшение содержания ZrO_2 до 1% приводит к увеличению зерна хромового покрытия независимо от гранулометрического состава частиц. Наиболее однородный размер зерна у покрытия из мишени с частицами ZrO_2 размером 120 нм. Он составляет 150–200 нм. Размер зерен в покрытии из мишени с частицами ZrO_2 размером 50 нм колеблется от 50 до 200 нм, а у покрытия из мишени с размером ZrO_2 10 нм – 1 мкм диаметр зерен составляет 100–150 нм. При этом у него наибольшая неоднородность поверхности в режиме латеральных сил. В структуре поверхности присутствуют две фазы, причем одна из них делится на субзерна размером 40 нм.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. Размер зерна в хромовом ионно-лучевом покрытии зависит от плотности центров зародышеобразования при кристаллизации покрытия, к которым, в числе прочих, относятся и частицы ZrO_2 . И если бы использовались частицы одинакового гранулометрического состава, то плотность центров зародышеобразования зависела бы только от весового содержания частиц в мишени. В порошке ZrO_2 широкого размерного диапазона 10 нм – 1 мкм число частиц от 10 до 50 нм может быть значительно выше, чем в порошке узкого гранулометрического состава с размером частиц около 50 нм при одной и той же весовой доле. Размерный диапазон частиц ZrO_2 10 нм – 1 мкм в количестве 5% формирует оптимальные условия для формирования однородной наноразмерной зеренной структуры с размером зерна 60–100 нм. Количество ZrO_2 1% того же диапазона 10 нм – 1 мкм уже не обеспечивает достаточное количество центров зародышеобразования для формирования наноразмерного зерна в покрытии.

Использование частиц ZrO_2 широкого размерного диапазона 10 нм – 1 мкм со значительным числом частиц нанометрового диапазона (менее 100 нм) позволяет внести значительно большее количество частиц, чем в мишенях с размером частиц 50 и 120 нм при одинаковой весовой доле, за счет мелких фракций.

Заключение. Проведенное исследование методом АСМ морфологии поверхности покрытий, сформированных распылением мишени на основе Cr с добавлением 1 и 5% частиц ZrO_2 различного гранулометрического состава, позволило установить влияние размера частиц ZrO_2 на размер зерна в ионно-лучевом хромовом покрытии. Наиболее однородную структуру с самым малым размером зерна в покрытии от 60 до 100 нм дает мишень с 5% ZrO_2 раз-

мера 10 нм – 1 мкм. Однородность структуры подтверждается изображением в режиме латеральных сил АСМ: поверхность одного цвета без выделения каких-либо других фаз. Добавление в мишень 1% ZrO₂ такого же размера (10 нм – 1 мкм) приводит к формированию зерна покрытия размером 100–150 нм. Режим латеральных сил позволяет выявить в пределах зерен субзерна размером 30–40 нм, что является начальной стадией формирования зеренных границ. Добавление в мишень 1% ZrO₂ размером 50 нм приводит к образованию зерен в хромовом покрытии диаметром 50–200 нм, а 1% ZrO₂ размером 120 нм – 150–200 нм.

Таким образом, для формирования развитой однородной структуры с наноразмерными зернами в хромовом ионно-лучевом покрытии важно как общее содержание дисперсных частиц в мишени, так и количество в них фракции размером менее 100 нм.

Список использованных источников

1. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж. И. Алферов [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2003. – № 8. – С. 3–13.
2. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
3. Исследование износостойкости композиционных хромовых покрытий с добавками УДА, сформированных методом ионно-лучевого распыления в вакууме / М. А. Андреев [и др.] // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 4. – С. 423–428.
4. Influence of the additives of ultra dispersed diamonds on the structure of thin nickel ion-plasma coatings / М. А. Andreyev [et al.] // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, N 1. – P. 205–209.
5. Андреев, М. А. Морфология поверхности ионно-лучевых покрытий на основе Ni и Cr с ультрадисперсными алмазами / М. А. Андреев, Л. В. Маркова, Т.А. Кузнецова // Порошковая металлургия. – 2004. – Вып. 27. – С. 141–146.
6. Andreyev, M. Ion-beam coatings based on Ni and Cr with ultra dispersed diamonds – structure and properties / M. Andreyev [et al.] // Vacuum. – 2005. – Vol. 78. – P. 451–454.

СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ
НАНОСТРУКТУР, МИКРО-, НАНОМЕХАНИКИ,
МИКРО-, НАНОТРИБОЛОГИИ

ОЦЕНКА МОДУЛЯ СДВИГА НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЫ
МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ

С. М. Айзикович¹, А. С. Васильев¹, И. В. Погочкая²

¹Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия

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

Введение. Современные технологии предоставляют широкие возможности для создания покрытий, обладающих сложными физико-механическими свойствами. Такие покрытия имеют важное прикладное значение для трибологии. При этом в покрытии одновременно могут варьироваться как коэффициент Пуассона, так и модуль Юнга. Возникает проблема раздельного контроля и определения их изменения по глубине, при толщинах покрытий менее 0,25 микрон [1, 2]. Чтобы проанализировать изменение по глубине коэффициента Пуассона или пористости среды, важно решение вспомогательной задачи – контроля изменения модуля сдвига материала по глубине.

На основе разработанного математического аппарата [3] появляется возможность более достоверно интерпретировать данные различных штамповых испытаний неоднородных материалов, в частности с функционально-градиентными покрытиями, и определить необходимый для этого набор экспериментальных данных. При этом удастся повысить точность определения упругих характеристик в готовом изделии без его разрушения.

Задача определения упругих свойств неоднородного материала является некорректной обратной задачей математической физики. Наиболее распространенный метод решения подобных задач – метод подбора. Сначала решаем прямую задачу об определении жесткости основания для некоторого набора функций изменения модуля упругости в поверхностном слое, а затем подбираем ту функцию, которая лучше всего согласуется с экспериментальными данными.

Задача о кручении однородного упругого полупространства круглым штампом впервые была решена Рейснером и Сагочи [6]. В работе Снеддона [7]

задача решается методом парных интегральных уравнений. Используется метод интегральных преобразований. Задачу о кручении для изотропной двухслойной среды и ортотропного упругого слоя изучал В. Д. Грилицкий [8]. Решение представлено в виде ряда по степеням δ^{-1} , где δ – отношение толщины первого слоя к радиусу штампа. Вычислены также напряжения и смещения на поверхности первого слоя.

Постановка задачи о кручении. Недеформируемый круглый штамп с плоским основанием жестко сцеплен с верхней гранью Γ упругого неоднородного полупространства Ω . С полупространством связана цилиндрическая система координат r, φ, z . Штамп контактирует с полупространством по поверхности $z = 0, r \leq a$. К штампу приложен крутящий момент M , ось которого совпадает с осью z (рис. 1).

Под действием этого момента штамп повернется относительно оси z на угол ε , вызвав деформацию кручения Ω . Модуль сдвига G полупространства с глубиной изменяется по закону:

$$G(z) = \begin{cases} G_0(z) = G^S \cdot \varphi_i(z), & -H \leq z \leq 0, \\ G_1(z) = G^S, & -\infty \leq z \leq -H. \end{cases} \quad (1)$$

Вне штампа Γ не нагружена. При $r \rightarrow \infty$ и $z \rightarrow -\infty$ напряжения исчезают. Считаем, что перемещения и напряжения сопрягаются на границе изменения закона неоднородности.

Требуется определить закон распределения контактных касательных напряжений под штампом

$$\tau_{z\varphi} \Big|_{z=0} = \tau_a(r), \quad r \leq a \quad (2)$$

и связь между приложенным моментом и углом поворота штампа.

Построение решения задачи. Задача сводится к решению интегрального уравнения:

$$\int_0^1 \tau_a(\rho a) \rho d\rho \int_0^\infty L(u) J_1(ur\lambda^{-1}) J_1(u\rho\lambda^{-1}) du = \lambda G_0(0) r \varepsilon, \quad r \leq 1. \quad (3)$$

Здесь $\lambda = H/a$ – геометрический параметр задачи, $L(u)$ – трансформанта ядра интегрального уравнения. В общем случае значение трансформанты ядра $L(u)$ строится численно при использовании метода моделирующих функций [3].

Если трансформанта ядра $L(u)$ имеет вид

$$L_{\Pi}^N(u) = \prod_{i=1}^N \frac{u^2 + A_i^2}{u^2 + B_i^2}, \quad (4)$$

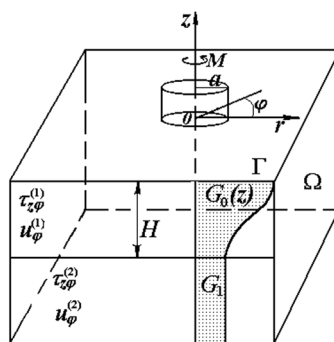


Рис. 1. Постановка задачи о кручении

то можно найти связь между моментом и углом поворота (см [3]):

$$M = 16G_0(0)\varepsilon a^3 \left[1/3L^{-1}(0) + \sum_{i=1}^N C_i F(A_i/\lambda) \right]. \quad (5)$$

Здесь $F(A) = A^{-2} (A \operatorname{ch} A - \operatorname{sh} A)$, а C_i – постоянные, определяющиеся из некоторой системы линейных алгебраических уравнений.

Построенное решение эффективно для всех значений параметра λ , и его точность напрямую зависит от точности приближения трансформанты ядра интегрального уравнения выражениями вида (4) и является асимптотически точным при малых и больших значениях параметра λ .

Алгоритм построения аппроксимации трансформанты ядра выражением вида (4), формула для нахождения контактных касательных напряжений под штампом и вид системы для определения постоянных C_i описаны в работе [3].

Оценка упругих характеристик неоднородных покрытий. Предполагаем, что модуль сдвига в неоднородном покрытии изменяется по глубине по одному из следующих законов:

$$1) \varphi_1(z) = \varphi_0 - \text{двухслойный закон, жесткий слой}; \quad (6)$$

$$2) \varphi_2(z) = 1/\varphi_0 - \text{двухслойный закон, мягкий слой}; \quad (7)$$

$$3) \varphi_3(z) = \varphi_0 + (\varphi_0 - 1) \cdot z/H - \text{линейный убывающий закон}; \quad (8)$$

$$4) \varphi_4(z) = \frac{1}{\varphi_0} - \frac{\varphi_0 - 1}{\varphi_0} \cdot \frac{z}{H} - \text{линейный возрастающий закон}; \quad (9)$$

$$5) \varphi_5(z) = \frac{\varphi_0 + 1}{2} - \frac{\varphi_0 - 1}{2} \cos\left(2\pi k \cdot \frac{z}{H}\right); \quad (10)$$

$$6) \varphi_6(z) = \frac{\varphi_0 + 1}{2\varphi_0} + \frac{\varphi_0 - 1}{2\varphi_0} \cos\left(2\pi k \cdot \frac{z}{H}\right), \quad (11)$$

где $\varphi_0 > 1$ – показатель неоднородности, характеризующий отношение модуля сдвига на поверхности к модулю сдвига подложки.

Законы неоднородности (10), (11) описывают среду, в которой модуль сдвига изменяется по синусоиде. Параметр k , фигурирующий в законах, задает количество волн синусоиды и соответствует числу перемен знака градиента изменения упругих свойств среды.

Графики изменения модуля сдвига по глубине для законов (6)–(9), (10) и (11) при $k = 1$ изображены на рис. 2. Здесь номер рисунка n соответствует порядковому номеру закона неоднородности.

На рис. 3 приведены построенные численно трансформанты ядра для законов (6)–(9) при $\varphi_0 = 3,5$. Номер кривой соответствует порядковому номеру закона.

На рис. 4 изображены трансформанты ядра для законов (10), (11) в случае $k = 1, 2, 4$. Кривые 1, 2, 3 соответствуют закону (10), случаям 1, 2, 4 волн, кривые 4, 5, 6 – закону (11), случаям 1, 2, 4 волн. На графиках видно, что при увеличении числа волн трансформанта ядра медленнее сходится к 1 при $u \rightarrow \infty$.

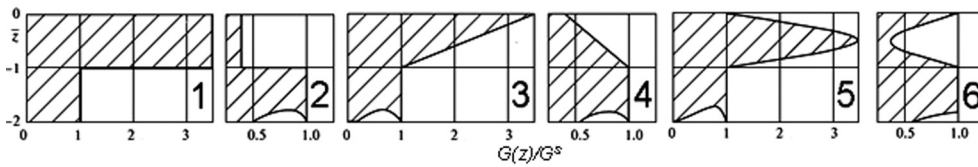


Рис. 2. Графики изменения модуля сдвига по глубине

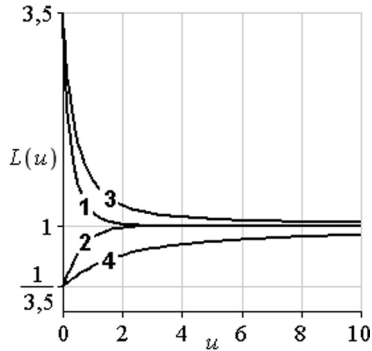


Рис. 3. Трансформанта ядра для законов (6)–(9)

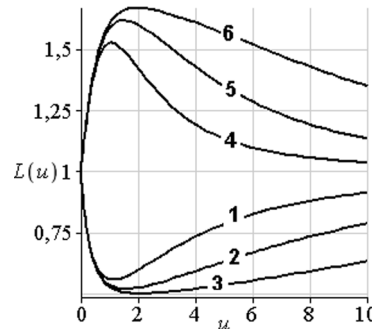


Рис. 4. Трансформанта ядра для законов (10), (11) в случае $k = 1, 2, 4$

Функцию

$$G_w = \frac{3}{16a^3} \frac{dM}{d\varepsilon} \quad (12)$$

будем называть функцией жесткости кручения. Здесь a – радиус штампа, M – величина крутящего момента, ε – угол, на который повернется штамп под действием момента M .

Для однородного основания величина G_w является постоянной и не зависит от размеров штампа. В случае же воздействия штампа на неоднородную среду эта величина является функцией, зависящей от радиуса штампа. Кроме того, функция жесткости кручения поверхностного слоя не зависит от коэффициента Пуассона, что следует из (5). Следует отметить, что значение функции жесткости кручения может быть измерено экспериментально.

На рис. 5 показаны графики функции жесткости кручения для законов (6)–(9) в зависимости от геометрического параметра λ . Номер кривой соответствует порядковому номеру закона неоднородности. На рис. 6 изображены графики функции жесткости кручения для законов (10), (11) в случае $k = 1, 2, 4$. Кривые 1, 2, 3 соответствуют закону (10), случаям 1, 2, 4 волн, кривые 4, 5, 6 – закону (11), случаям 1, 2, 4 волн.

Из рис. 5 видно, что для линейных и двухслойных законов (6)–(9), наибольшее различие между функциями жесткости достигается при $\frac{1}{4} < \lambda < 1$, т. е. когда радиус штампа превышает толщину покрытия в 1–4 раза. Для немонотонных законов (10), (11), изображенных на рис. 6, наибольшее различие

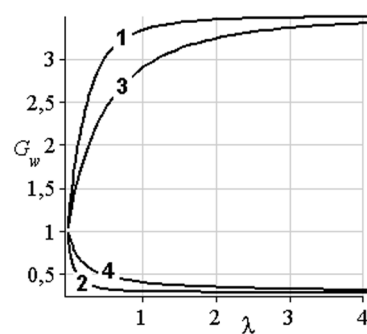


Рис. 5. Функция жесткости кручения для законов (6)–(9)

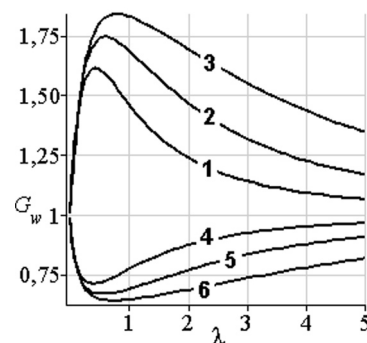


Рис. 6. Функция жесткости кручения для законов (10), (11) в случае $k = 1, 2, 4$

между функциями жесткости достигается при $1 < \lambda < 2$, т. е. когда радиус штампа меньше толщины покрытия в 1–2 раза.

Сравнивая графики функций жесткости кручения с графиками трансформант ядер, замечаем, что расположение кривых функции жесткости кручения и расположение кривых соответствующих трансформант ядер подобно. Графики функции жесткости напоминают графики величины $1/L(u)$, растянутые по оси u .

Заключение. В работе построено приближенное аналитическое решение задачи о кручении круговым штампом с плоской подошвой полупространства с неоднородным покрытием, модуль сдвига которого изменяется с глубиной по произвольному закону. Получены формулы, позволяющие определить распределение контактных напряжений под штампом и зависимость крутящего момента от угла поворота. На основе анализа полученных решений прямой задачи предложена методика оценки модуля сдвига функционально-градиентного покрытия по данным, полученным в процессе кручения покрытия серией штампов различного радиуса.

Из графиков на рис. 5, 6 можно сделать вывод, что для исследования модуля сдвига неоднородного покрытия, лучше использовать набор штампов, имеющих радиус $a \in [H/4, 4H]$, где H – толщина покрытия. Кроме того, следует отметить подобие графиков функции жесткости кручения и соответствующих трансформант ядер для исследуемых законов (рис. 3 и 5, 4 и 6).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (08-01-00003а, 09-08-011410а, 10-08-01296-а, 10-08-90025-Бел_а) и ГК № 02.740.11.0413, ГК № 02.740.11.5193, АВЦП 2.1.2/5729.

Список использованных источников

1. Method of elasticity modulus determination for functionally graded materials: Invention Patent (19)RU(11), C1 (51)5G01 No.3/00 / S. M. Aizikovich, Yu. V. Makedonov, V. I. Gerasev; No. 2002237; priority of invention from 29.03.1991.

2. Aizikovich, S. M. Mathematically based determination of mechanical properties of coating-substrate structures by nanoindentation method / S. M. Aizikovich, L. I. Krenev, I. S. Trubchik // Friction and Wear. – 2003. – Т. 24, N 2. – P. 126–131.
3. Aizikovich, S. M. Torsion of a functionally graded half-space by a circular indenter / S. M. Aizikovich // In a book: Analysis of shells and plates. – Rostov, 1978. – P. 156–169.
4. Reverse analysis in depth-sensing indentation for evaluation of the Young's modulus of thin films / J. M. Antunes [et al.] // Philosophical Magazine. – 2008. – Vol. 88, N 3. – P. 313–325.
5. Nakamura, T. Determination of properties of graded materials by inverse analysis and instrumented indentation / T. Nakamura, T. Wang, S. Sampath // Acta materialia. – 2000. – Vol. 48. – P. 4293–4306.
6. Reissner, E. Forced torsional oscillations of an elastic half-space / E. Reissner, H. F. Sagoci // J. Appl. Phys. – 1944. – Vol. 15. – P. 652–654.
7. Sneddon, I. N. The Reissner–Sagoci problem / I. N. Sneddon // Proc. Glasgow Math. Assoc. – 1966. – Vol. 7. – P. 136–144.
8. Грилицкий, Д. В. Кручение двухслойной упругой среды / Д. В. Грилицкий // Прикл. механика. – 1961. – Т. 7, вып. 1. – С. 89–94.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПОСЛЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. И. Муравьева, И. И. Курбаткин

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

Проведено исследование свойств пленок, образующихся на поверхности контртела и образцов из различных материалов при их контактном взаимодействии. Получены данные по их морфологии поверхности, металлографии, толщине и локальному составу.

Введение. В данной работе рассматривается процесс образования поверхностной пленки вторичных структур (ВС), в которой реализуется механизм деформации при трении, протекающий без накопления дефектов, обуславливающих разрушение материала. Такой процесс включает очень широкий круг как теоретических, так и экспериментальных исследований. Прогнозирование процессов, происходящих на контактной поверхности, в настоящее время невозможно без математического моделирования. В работе [1] предложен комплексный подход, позволяющий разрабатывать антифрикционные материалы с требуемыми трибологическими свойствами. Описана модель образования пленки ВС на поверхности антифрикционных материалов, используемых в качестве покрытий втулки подшипников скольжения тяжелонагруженных силовых агрегатов повышенной мощности. Проведено экспериментальное исследование свойств и состава образующихся защитных пленок ВС, их вли-

яния на работу подшипника в критических режимах трения. Установлена корреляция между теоретическими и экспериментальными данными.

Работа проводилась с целью исследования морфологии структуры и состава пленок вторичных структур, образующихся при контактном взаимодействии для определения их эксплуатационных свойств.

Методика испытаний на первом этапе включала: трибологические испытания, которые осуществляли на машинах трения: модернизированной СМЦ-2, Т-10 (Польша) и УМТ-2 (США), используя различные схемы, а также при наличии смазочного материала и без него. Анализ структуры поверхности и ее микро- и нанорельеф проводили на зондовом сканирующем микроскопе марки «АИСТ-АСМ», кроме того использовалась сканирующая электронная микроскопия («Philips SEM 505»), рентгеновский, локальный микроанализ («Genesis 2000 XMS 60 SEM»).

Результаты эксперимента и их обсуждение. Контактная пара трения скольжения: антифрикционный алюминиевый сплав марки А020-1 – чугун марки ВЧ. Трибологические испытания показали, что алюминиевый сплав (колодка) имеет коэффициент трения, который составляет 0,006–0,008, нагрузка, при которой возникает задир соответствует 1750 Н, при этом коэффициент трения возрастает до значений 0,038. Испытания на износ показали, что для колодки он соответствует $0,31 \times 10^{-4}$ мг/ч, для ролика (ВЧ) происходит прирост массы на величину $0,11 \times 10^{-4}$ мг/ч. Как установлено, между чугунным роликом и антифрикционным материалом колодки на поверхности контакта начинается массоперенос и образование пленки ВС, которая имеет сложный химический состав (табл. 1).

Таблица 1. Состав и толщина пленки ВС на чугунном вале при контакте с антифрикционным сплавом марки А020-1

Исследуемая фазовая область	Толщина пленки, мкм	Содержание элементов, мас. %							
		C	O	Al	Si	S	Sn	Cu	Fe
Светлая область	0,20–0,30	2,9	3,5	1,3	0,5	–	–	–	91,8
Темная область	0,60–0,70	3,5	14,3	16,5	0,5	0,5	0,8	0,4	63,5

На основании микроскопических исследований установлено, что зарождение пленок ВС начинается в отдельных областях (микроучастках, рис. 1).

Из данных табл. 1 видно, что состав отдельных участков пленки меняется как качественно, так и количественно. Светлая область, по данным локального химического анализа, представляет собой малолегированные оксиды и карбиды алюминия, кремния, железа. Ее геометрические размеры по толщине и площади очень незначительны. Как правило, она начинает образовываться в тех местах, где поверхность имеет дефекты: поры (рис. 1, б), микроцарапины границы зерен и фазовых областей, дефекты кристаллического строения и т. п. Изменения условий на контакте, связанные с ростом номинального давления

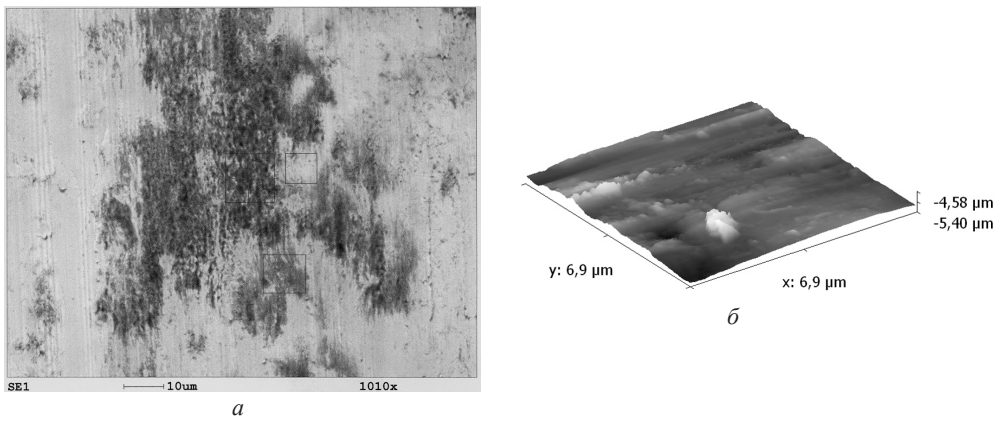


Рис. 1. Образование пленки ВС на поверхности контртела: *a* – снимок поверхности во вторичных электронах; *б* – 3D-поверхность с элементами пленки ВС

и температурой, вызывают развитие процессов диссипации энергии, в результате которых происходит насыщение пленки легирующими элементами из окружающей среды и входящими в состав контактирующих материалов. Следствием этого является рост ее толщины переход к более темному цвету (рис. 1, *a*). Этот процесс и является началом формирования той пленки, которая и обладает свойством твердой смазки. Экспериментальная толщина пленки представлена в табл. 1. Металлографический анализ и профилометрические исследования показали, что она имеет сложную топографию поверхности, которая состоит в основном из ровных и гладких участков и отдельных областей (налипов), возвышающихся над ней на 0,2–0,6 мкм.

Исследование структурных изменений на контактной поверхности при трении углепластика марки УГЭТ по стали 20Х13. Программа трибологических испытаний предусматривала определение зависимостей коэффициента трения (f) от давления (P) и скорости скольжения (V) и интенсивности изнашивания (I) от давления (P). Итогом экспериментов стало определение зависимостей f и I . Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимости коэффициента трения и интенсивности изнашивания углепластика УГЭТ по стали 20Х13 от контактного давления (P) и скорости скольжения (V)

Материал	Зависимость коэффициента трения от контактного давления и скорости	Интенсивность изнашивания
УГЭТ	$f = 0,166 + 0,087P + 0,04V + 0,13PV$	$I = 4.0 \cdot 10^{-10} P^{0,37}$

Таким образом, как показали экспериментальные исследования, трибологические свойства данного материала зависят от структурного строения плоскости контакта. Увеличение нагрузки и скорости вызывает увеличение размеров зон, где происходит разрушение поверхности контакта (рис. 2).

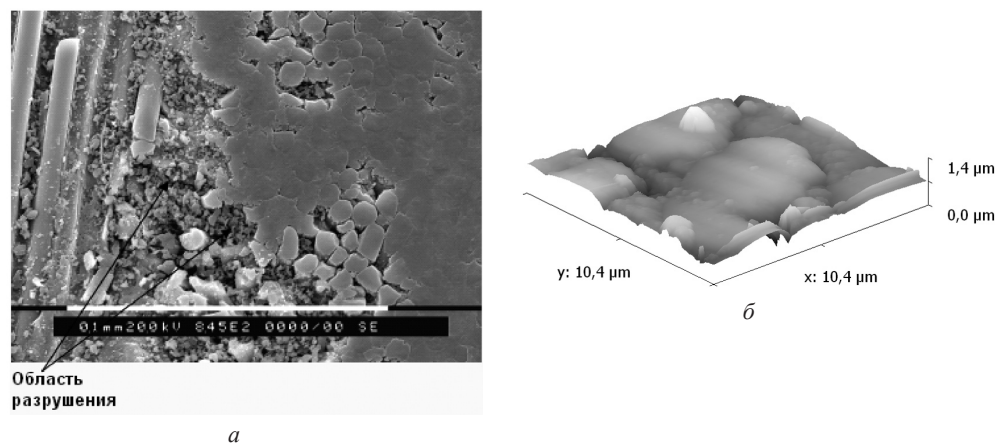


Рис. 2. Структура контактной поверхности углепластика марки УГЭТ: *a* – область разрушения на границе волокон с продольной и торцевой ориентировкой; *б* – 3D-поверхность области расщепления волокон с торцевой ориентировкой (светлые области – частицы износа)

Пограничная область между торцевой и продольной ориентировкой волокон характеризуется наличием областей со значительными разрушениями и скоплением частиц износа (рис. 2, *a*). Именно в этих областях происходит возникновение граничных эффектов. Необходимо отметить, что материал при этом насыщается химическими элементами. Состав области приведен в табл. 3. Можно отметить появление таких элементов, как железо и хром, которые находятся в составе контртела. Углерод, кислород и азот присутствуют в материале углепластика и связующего. Остальные обнаруженные элементы могли появиться на частицах износа в результате адсорбции из окружающей среды. Поверхности излома углеродного волокна и частицы износа представлены на 3D (рис. 2, *б*), где видны мельчайшие частицы, образующиеся при разрушении (светлые области).

Таблица 3. Состав и содержание элементов в зоне разрушения

Исследуемая область	Содержание элементов, мас.%												
	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe
Область разрушения	18,16	5,27	19,05	1,06	0,89	0,12	0,27	1,90	4,34	0,17	0,90	6,36	41,51

Таким образом, установлено, что при трении углепластика его структурные составляющие с различной ориентировкой относительно плоскости контакта образуют области, в которых механизм контактного взаимодействия проявляется по-разному, что должно существенным образом сказываться на триботехнических свойствах материала.

Результаты исследования бронзофторопластового покрытия. Основой для бронзофторопластового композита служит бронзовый порошок марки

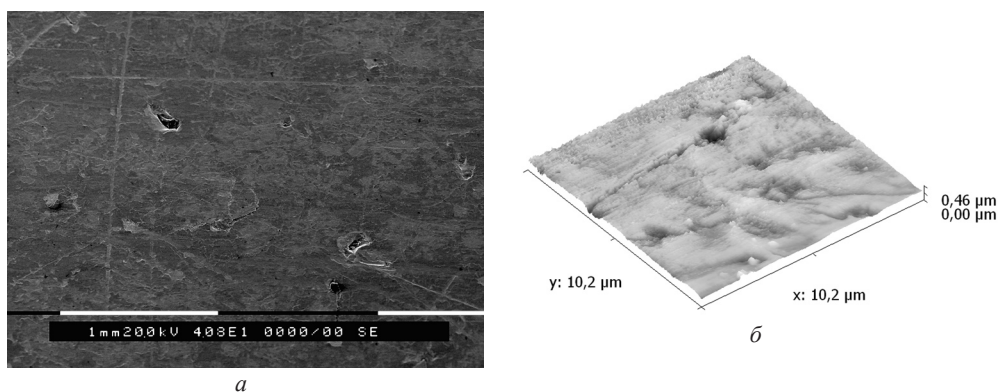


Рис. 3. Структура контактной поверхности при образовании пленки ВС: *a* – снимок поверхности во вторичных электронах; *б* – 3D-поверхность пленки ВС с элементами морфологии и дефектами

ПРБ-2 и фторопластовая суспензия марки Ф-4Д. Покрытие наносится на подложку из бронзы марки БрОФ 6,5-0,15. Трибологические исследования антифрикционного покрытия при стационарном режиме, который используется в реальных условиях, предусматривает очень длительный процесс образования пленки ВС, обеспечивает коэффициент трения 0,06–0,08. При экспериментальном режиме была увеличена скорость образования пленки ВС на воздухе, она составляла десятки минут, при этом коэффициент трения соответствовал 0,12–0,18. Пленка ВС представлена на рис. 3. В процессе металлографических исследований контактной поверхности образцов было установлено, что на ней происходит резкое снижение содержания фторопластовой фазы до 2,6%.

Состав пленки ВС приведен в табл. 4.

Таблица 4. Состав поверхности антифрикционного слоя бронзофторопластового узла трения при экспериментальном режиме

Исследуемая область	Содержание элементов, мас.%								
	C	O	F	Si	Sn	Cr	Fe	Ni	Cu
Участок фторопласта	12,5	21,2	7,2	1,0	2,8	1,8	13,9	2,2	37,4
Пленка ВС	8,8	26,4	–	0,9	1,7	1,1	9,9	2,1	49,1

Таким образом, при образовании оксидных пленок и ВС происходит уменьшение значений шероховатости и выглаживание поверхности.

Закключение. На основании экспериментальных данных установлено, что при приработке трущихся тел в зоне контакта начинает формироваться пленка ВС. Основной причиной ее образования является массоперенос химических элементов в зону контакта. Первоначально он развивается на отдельных участках. При повышении давления и температуры происходит насыщение образовавшихся пленок другими химическими элементами. В результате происходит утолщение пленки, которая и обладает свойствами твердой смазки.

Установлено, что пленка имеет сложную топографию поверхности в виде отдельных областей, представляющих собой налипсы. Выделяемая на поверхности вблизи пятен фактического контакта пластичная фазовая составляющая способствует залечиванию дефектов поверхности и улучшению условий трения, уменьшая тем самым вероятность образования задиров.

Работа проведена при поддержке проектов РФФИ (09-08-00901-а; 09-08-01148) и Гранта Президента Российской Федерации на поддержку ведущих научных школ России (проект НШ-169.2008.1).

Список использованных источников

1. Горячева, И. Г. Моделирование процессов образования пленки вторичных структур и исследование ее свойств / И. Г. Горячева, И. И. Курбаткин, Н. А. Буше // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 51–58.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ ОСНОВЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛЕНКАМИ ЛЕНГМИОРА–БЛОДЖЕТТ

Г. Б. Мельникова¹, Г. К. Жавнерко², С. А. Чижик¹

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

²*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Введение. Мембранные технологии широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности. Мембраны применяются в установках для очистки воды [1], молочной продукции [2], концентрирования молочной сыворотки [2], а также для сохранения водорода [3] и разделения изотопов [4]. В настоящее время не в полной мере решен ряд проблем, связанных с сохранением исходной структуры полимерных мембран в процессе фильтрации, их незабываемостью и самоочисткой, устойчивостью в агрессивных средах и увеличением срока службы [5].

Для асимметричных мембран характерно увеличение скорости массопереноса за счет плотного тонкого верхнего слоя (толщиной до 0,5 мкм), который определяет скорость транспорта разделяемых веществ в процессах фильтрации. В таких мембранах пористый слой выполняет только функцию подложки [6]. В последнее время развитие получили методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) для изучения структурных свойств мембран на нано- и микроуровне [7], использование которых представляется эффективным для сопоставления поведения мономолекулярных пленок на пористых носителях различной природы.

В работе методами СЗМ проведено исследование структурных характеристик поверхности исходных и модифицированных пленками Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) полисульфоновых пористых матриц и поливинилиденфторидовой мембраны (ПВДФ).

Методика исследования. В работе использовали полимерные материалы из полисульфона (ПС), полиметилметакрилата (ПММА), поли-4-винилпиридина (ПВП), латексные частицы и ПВДФ-мембрану (Millex HV, Millipore) с диаметром пор 0,45 мкм.

ПС пористую матрицу получали из 20 мас.% раствора ПС в диметилацетамиде методом полива на горизонтально расположенную стеклянную подложку. Затем одну серию высушенных полимерных матриц погружали – в дистиллированную воду температурой 13 °С, вторую серию матриц – в дистиллированную воду температурой 40 °С.

Пленки ЛБ наносили из водного раствора методом горизонтального осаждения на установке LT-103 (ОДО «Микротестмашины», Гомель). Для выделения пленок ЛБ использовали растворы 1 мг/мл ПВП, ПММА в хлороформе и ПВДФ в изопропанол. Пленку ПВП выделяли при поверхностном давлении 15, ПММА – 20, латексных частиц – 40 мН/м. ЛБ-покрытия, выделенные при вышеуказанных поверхностных давлениях, образуют плотноупакованную структуру на поверхности гидрофилизированного кремния.

В работе для исследования структуры образцов использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ), модель НТ-206, со стандартными кремниевыми кантилеверами жесткостью 3 Н/м («MicroMash»). Изучение топографии поверхности проводили в контактном режиме работы АСМ. Размер пор определяли методом построения профиля по линии сканирования. Толщину покрытия измеряли с помощью увеличения нагрузки при сканировании области минимальной площади, т. е. методом «царапания дыры». Измерение упругих свойств осуществляли методом индентирования при температуре 20 °С. В качестве калибровочного материала была использована кремниевая пластина типа (111). Радиус закругления иглы определяли с помощью тестовой решетки TGT 01. Модуль упругости материалов рассчитывали по модели Герца [8]. Относительное среднеквадратичное отклонение значений модуля упругости не превышало 5,0%. Силу адгезии рассчитывали по модели Джонсона–Кенделла–Робертса (ДКР) [9].

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований с помощью АСМ было установлено, что ПС-матрицы имеют пористую структуру с диаметром пор порядка 350 нм (рис. 1).

Значения силы адгезии, рассчитанные по ДКР-модели для ПС-матриц, выдержанных в воде при температурах 13 и 40 °С составляют 129,3 и 207,7 нН соответственно. Это свидетельствует о том, что данные матрицы являются гидрофильными. Модуль упругости, рассчитанный по данным индентирования, различается для двух матриц и составляет 44 и 36,2 МПа соответственно, т. е. механические свойства ПС зависят от температурной обработки водой, в которую полимер был погружен.

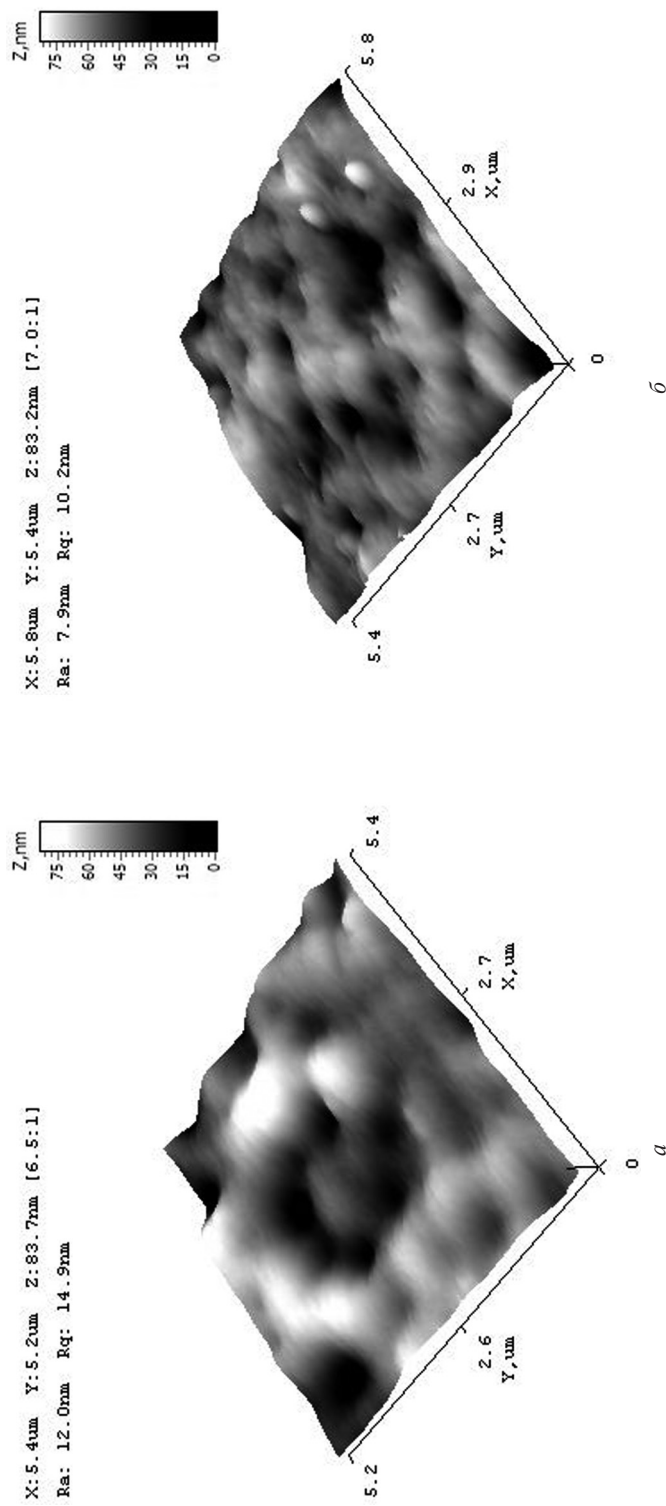


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение топографии поверхности ПС матрицы после промывки в дистиллированной воде:
a – при температуре 13 °С; *б* – 40 °С

Толщина ЛБ-пленок ПММА, ПВП и латексных частиц на кремниевой подложке составляла 6, 20 и 30 нм соответственно. После нанесения ЛБ-пленок диаметр пор ПС-матрицы уменьшился до 150 нм (рис. 2).

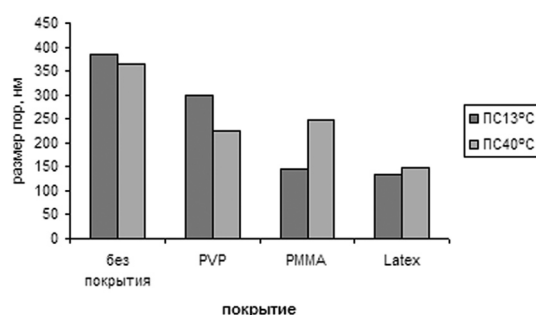


Рис. 2. Диаграмма изменения размера пор ПС-матриц после нанесения полимерного ЛБ-слоя

Структура поверхности модифицированных мембран представлена на рис. 3. Четко выраженные границы пор наблюдаются в случаях покрытия мембран монослоями и ПВП, и латексных частиц. Данные ЛБ-слои обволакивают структуру исходной матрицы, повторяя морфологию пористой подложки. В случае ПММА слой более плотный и «натянут» на поверхности пористой ПС-матрицы.

Покрытие ЛБ-полимерами придает ПС-матрицам гидрофобные свойства, так как сила адгезии пленок после модифицирования уменьшается, в наибольшей степени при покрытии ЛБ-слоем ПММА. В случае ПВДФ-мембраны покрытие ПММА не изменяет гидрофильные свойства поверхности (см. таблицу).

Значения модуля упругости и силы адгезии исследуемых образцов

Образец / Покрытие	ПС, 13 °С		ПС, 40 °С		ПВДФ		Кремниевая подложка	
	E, МПа	F _{adh} , нН	E, МПа	F _{adh} , нН	E, МПа	F _{adh} , нН	E, Мпа	F _{adh} , нН
Без покрытия	44,0	129,3	36,2	207,7	16,3	23,7	—	—
ПВП	16,5	26,8	39,9	29,6	4,2	16,3	20,4	25,6
ПММА	0,5	3,3	1,7	11,0	8,6	23,4	3,0	89,5
Латексные частицы	42,6	19,5	26,7	46,6	9,1	30,5	62,7	38,8

Исходные ПС-мембраны обладают гидрофильными свойствами. Покрытие ЛБ-слоями ПВП или ПММА придает поверхности гидрофобные свойства, что является отрицательным фактором для использования мембран. В этом случае значения модуля упругости уменьшились в несколько раз (см. табл.).

Таким образом, показано, что в зависимости от типа исходной матрицы и полимера, используемого для модифицирования поверхности методом горизонтального осаждения, можно создавать мембраны с определенным размером пор и механическими свойствами.

Заключение. В настоящей работе показано, что модифицирование поверхности пористой полимерной матрицы ЛБ-слоями позволяет создавать новые мембраны с необходимыми свойствами и структурами, и, таким образом,

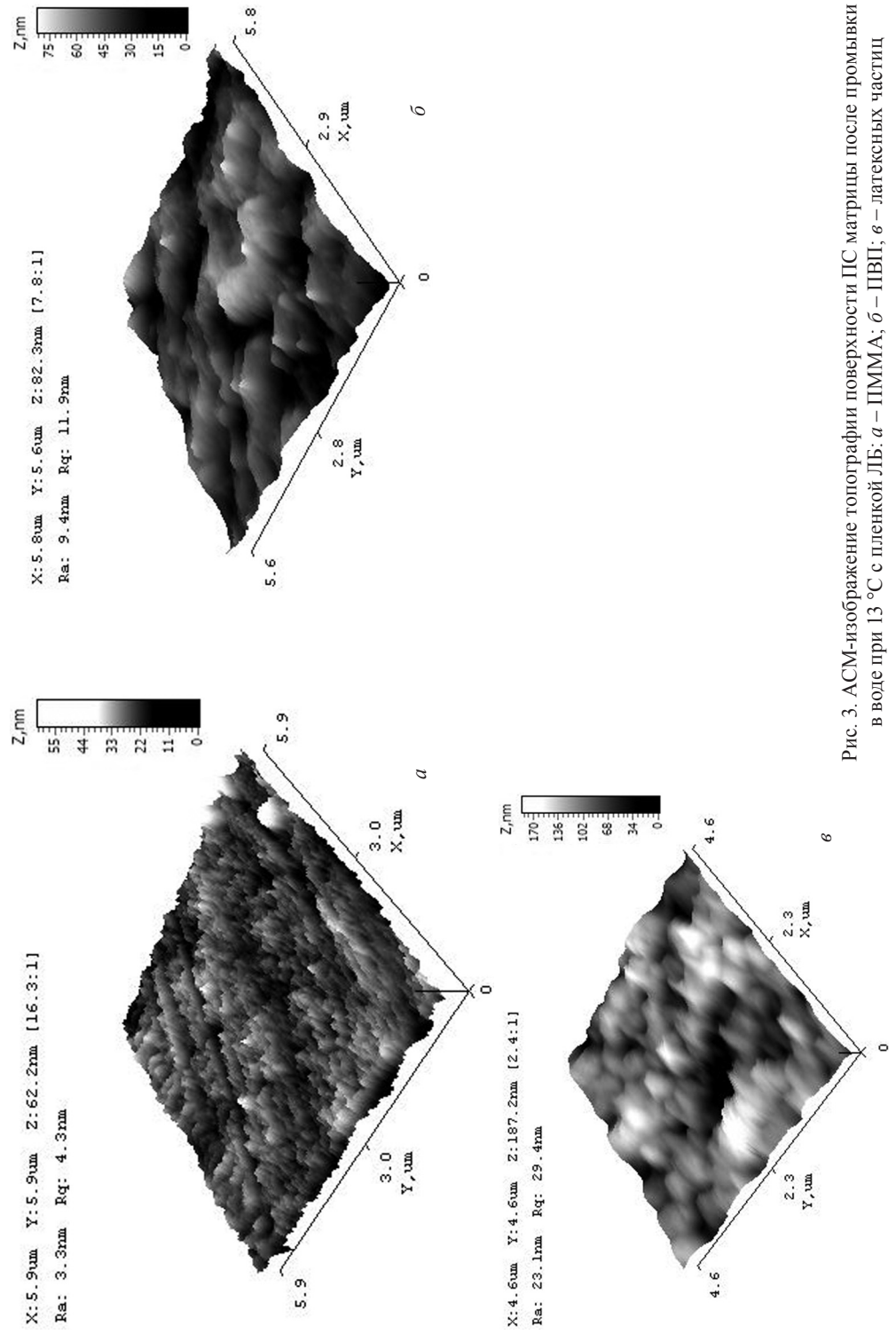


Рис. 3. АСМ-изображение топографии поверхности ПС матрицы после промывки в воде при 13 °С с пленкой ЛБ: *a* – ПММА; *б* – ПВИ; *е* – латексных частиц

расширить область применения полимерных мембран. Перспективным является изучение характеристик пористых мембран на нано- и микроуровне методами СЗМ. Данные методы являются достаточно простыми в исполнении, автоматизированными, точными, а также позволяют более детально и подробно изучать мембранные процессы разделения.

Работа выполнена в рамках программы «Нанотехнология СТ», задание 4.1.3.

Список использованных источников

1. Новые тенденции в разработке современных наночисточных систем / А. Г. Первов [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 1 (25). – С. 17–34.
2. Применение электролиза для получения регенерационных растворов в ионообменном процессе деминерализации молочной сыворотки / В. В. Шаталов [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 3 (19). – С. 38–40.
3. Высокотемпературные каталитические мембранные реакторы для процессов с участием водорода / О. К. Алексеева [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 3 (19). – С. 20–31.
4. Крысинская, Н. В. Обработка жидких радиоактивных отходов методом перапарации // Н. В. Крысинская, А. В. Варезкин // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4 (28). – С. 16–20.
5. Федоренко, В. И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / В. И. Федоренко // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 2 (18). – С. 23–30.
6. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер; под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. – М.: Мир, 1999. – 573 с.
7. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методами сканирующей зондовой микроскопии / А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 5. – С. 863–868.
8. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy / S. A. Chizhik [et al.] // *Langmuir* – 1998. – № 14. – P. 2606–2609.
9. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1990. – 272 с.

MICRO- AND NANOSCALE WEAR STUDIES OF HDD SLIDE BEARINGS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

S. Chizhik¹, A. Khudoley¹, T. Kuznetsova¹, K. Wierzcholski², A. Mischczak³

¹*A. V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the NASB,
Minsk, Republic of Belarus*

²*Technical University of Koszalin, Institute of Mechatronics,
Nanotechnology and Medical Bioengineering PL75-620, Koszalin, Poland*

³*Gdynia Maritime University, Gdynia, Poland*

World wide research analysis. Intensive development of scientific research in the field of operating problems for friction micro pair, micro joints and especially hydrodynamic theory of lubrication of slide or rolling micro-bearing systems, and even nano-bearings is established in the last seven years beyond the European Union

and namely is represented by the research teams in China, Japan, South Korea, South Vietnam [1–5]. Authors confirm such statement by the newest scientific literature from the last seven years.

After authors knowledge above mentioned development is caused by the new constructions of friction pair occurring in micro-and nano-motors, micro-robots, micro surgery devices, computer hard disc drivers where the control possibility during the exploitation is very necessary. Most of the impairments of micro-mechanisms, micro-motors, computer hard discs-drivers is caused by the slide micro-bearing damages regard to the disturbances of the hydrodynamic process which appear more in above mentioned slide micro-bearing than in other roller micro-bearings [6].

Efficient functioning of slide micro-bearings is requisite by the intelligent features to which belongs memory with simultaneously capability to the processes control. The memory in mechanical devices to be based on the assumption that the stresses are defined by the foreseen history their deformations and can not depend from future deformations. A newest research in three last years performed in China, Japan, South Korea, USA and confirmed by the actual references, tend to create a new slide micro-bearing with memory through the building of structure of various micro grooves about 35 nm height on the cooperating shaft and sleeve surfaces [7]. We believe it is not a sole method to obtain the desired aim. After our initial investigations and considerations we can obtain micro-bearing carrying capacity increases and memory capability increases simultaneously by generating the various geometries and various shapes of micro-bearing shaft and sleeve surfaces.

Many authors are not describe the above presented research problem and are not going to obtain very important intelligent features of various friction micro-pairs, friction micro-joints especially micro-bearing materials for example the possibilities to adaptation for environmental conditions such feature of material is very necessary in micro-bearing and particularly in computer hard discs drivers HDD micro-bearings. Artificial intelligence of micro-bearing denotes the creating the mathematical and logical models to describe lubrication, friction, wear phenomena and implementation these models in the form of computer program.

The artificial intelligence component is for example adaptation capability to environmental conditions and to control tribological parameter in micro-bearings, strong depends on bearing materials properties i.e. oil properties and oil dynamic viscosity which for super thin layer depends on elasticity modulus of solid micro-bearing material laying on the cooperating surfaces of micro-bearing journal and sleeve.

Classical principles of hydrodynamic theory of lubrication non valid for hydrodynamic problems connected with slide micro-bearing lubrication and exploitation. Considerations presented in this investigations show a new non-conventional research method in the field of hydrodynamic theory of lubrication. However such investigations can be realized after features recognizing of superficial layer material in nano-scale lying on the cooperating surfaces. Here are necessary investigations in the field of multifunctional organic and inorganic material

production for superficial layer lying on the micro-bearing surfaces taking simultaneously into account intelligent properties with artificial memory.

Introduction to experimental research. Tribological properties of sliding bearings can be significantly improved by using of additional allowing material of the bearing [8], modification of lubricant and changing in the shape of friction surfaces [9]. Application of grooves on the surface of bushing and/or spindle allows substantially reduce the wear of working surfaces for the most critical (start-stop) regimes of slide micro-bearing operation [5, 10–13]. Using of atomic force microscopy (AFM) provide better understanding nano- and micromechanical properties of worn surfaces and wear mechanisms [14]. The aim of present work is to study micro- and nanoscale wear for slide micro-bearing by using AFM.

Initial experiments. Atomic force microscopy NT-206 (Microtestmachines Co., Belarus) was utilized for characterizations of nanoscale wear for slide micro-bearing. Static regime of the scanning with simultaneously registration of the surface topography and value of lateral forces («Torsion» mode) was applied for AFM studies. Commercial silicon cantilever CSC38 (MicroMasch, Estonia) with 10 nm tip radius was used for AFM studies. 3D AFM image has been produced by overlapping of two images: «Topography» and «Torsion» for better visualization of different phase and grain boundaries of the surface structure.

Two types of slide micro-bearing have been tested:

2.5-inch form factor 20 GB hard drive (MHS2020AT, Fujitsu) with slide micro-bearing from steel bushing and steel spindle, 4200RPM speed;

1-inch form factor 6 GB micro hard drive (CF II 9AF232-220, Seagate) with slide micro-bearing from composite bushing and steel spindle, 3600RPM speed.

Discussion of first results. Typical relief of the worn surface of 2.5 HDD steel bushing for the least damaged areas is shown in fig. 1. There are some scratches on the surface. Scratches have 20–60 nm depth and they oriented in the direction of spindle rotation. AFM image shows also on surface separate particles that have round shape and medium size about 100–200 nm and maximum size 600 nm. Particles are uniform distributed on the surface. Roughness of the surface is 20 nm for square 14×14 μm.

Surface of 2.5 HDD steel spindle has periodical relief from scratches formed under wear process in the direction of spindle rotation. Scratches have 10–100 nm depth and

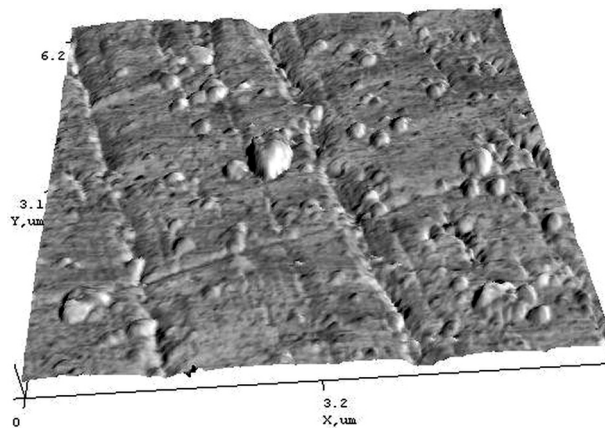


Fig. 1. 3D AFM image of the worn surface of steel bushing ($z_{\max} = 185.7$ nm, 6.4×6.4 μm, $R_a = 9.9$ nm)

periodicity about 300 nm. Roughness of the spindle surface is 21 nm for square $14 \times 14 \mu\text{m}$.

Geometrical comparison of the observed particles on the bushing surface and scratches on the spindle surface shows one order of worn structure and value of the roughness. Morphology of the scratches on both surfaces allows concluding that scratches are the result of cutting of the surfaces by abrasive particles without visible plastic deformation.

Bushing of 1.0 HDD is made from Cu-Fe-C composite material. Sintered structure has about 2–4 percentage of porosity and well-defined structure of phases boundaries.

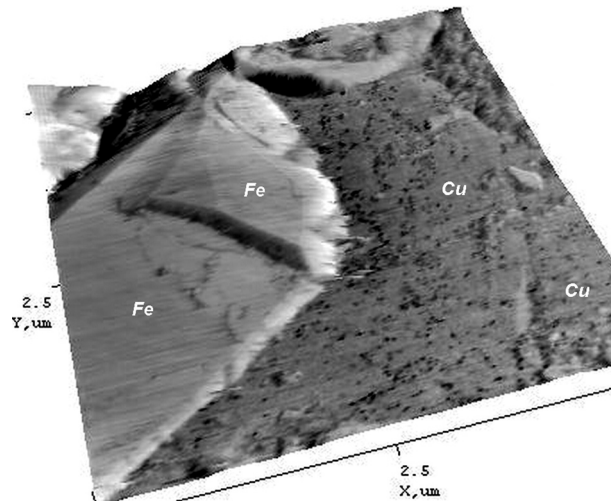


Fig. 2. 3D AFM image of the worn surface of Cu-Fe-C bushing ($z_{\text{max}} = 497.7 \text{ nm}$, $5 \times 5 \mu\text{m}$, $R_a = 58.2 \text{ nm}$)

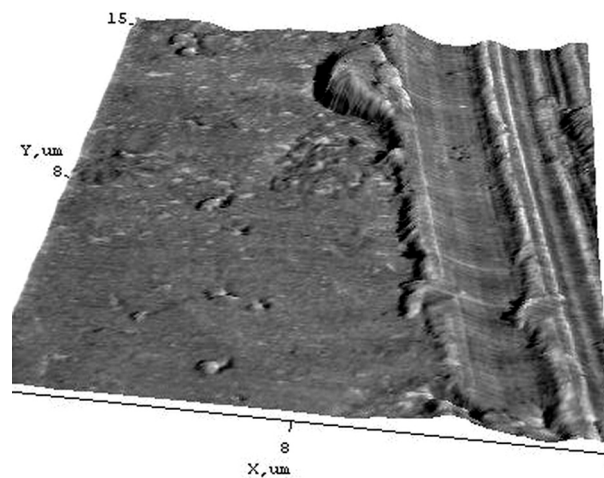


Fig. 3. 3D AFM image of the scratches in copper matrix ($z_{\text{max}} = 627.5 \text{ nm}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$, $R_a = 46.9 \text{ nm}$)

Roughness of the bushing surface is about 200 nm for square $14 \times 14 \mu\text{m}$. The maximum depth discontinuity at Cu, Fe and C phase boundary is 2 microns. According to AFM studies there are not cracks around Fe-based grains (fig. 2). Fe-phase as more hard is above the copper matrix from 200 to 800 nm height. There are particles with 30 nm size on bushing surface. Properties of the particles are different from Fe and Cu materials.

AFM image (fig. 3) shows the scratches in copper matrix. Scratches have 3 micrometers width and 100 nm depth. They are formed by plastic deformations that confirm morphology of the scratches. AFM structure of the spindle steel surface is presented in fig. 4. This layer consists from 50–100 nm grains. It can be the Beilby layer formed under melting and surface flow during wearing with liquid friction [2] and covered by chemically reacted film.

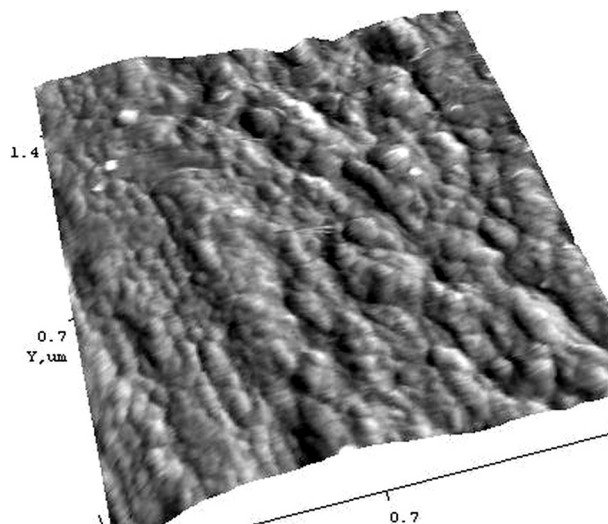


Fig. 4. 3D AFM image of nanostructured layer formed on the worn surface of steel spindle ($z_{\max} = 146.1$ nm, 1.3×1.3 μm , $R_a = 11.7$ nm)

Conclusions. Worn surfaces analysis for slide micro-bearing is performed by atomic force microscopy. Nanoscale wear process is characterized for bushing and spindle of slide micro-bearing. It is shown that on bushing surface there are scratches and separate particles but spindle surface has only scratches. Nanostructured layer with 50–100 nm grain size is observed on the spindle steel surface.

References

1. Ünlü, B. S. Determination of friction coefficient in journal bearings / B. S. Ünlü, E. Atik // *Materials& Design*. – 2007. – Vol. 28. – P. 973–977.
2. Bhushan, Bh. Nano-tribology and nano-mechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS, BioNEMS materials and devices / Bh. Bhushan // *Micro-electronic Engineering*. – 2007. – Vol. 84. – P. 387–412.
3. Tuning fork energy dissipation nano-tribometry as option of AFM / S. A. Chizhik [et al.] // *Scanning Probe Microscopy*. – Nizhny Novgorod, 2004. – P. 119–121.
4. Jang, G. H. Finite element model analysis of an HDD considering the flexibility of spinning disc-spindle, head-suspension-actuator and supporting structure / G. H. Jang, C. H. Seo, Ho Scong Lee // *Microsystems Technologies*. – 2007. – Vol. 13. – P. 837–847.
5. Wierzcholski, K. Enhancement of memory capacity in HDD micro-bearing with hyperbolic journals / K. Wierzcholski // *J. of Kones Powertrain and Transport (Warsaw)*. – 2008. – Vol. 15, N 3. – P. 555–560.
6. Hol, S. A. J. Design of a magnetic gravity compensation system / S. A. J. Hol, E. Lomonova, A. J. A. Vandenput // *Precision Engineering*. – 2006. – Vol. 30. – P. 265–273.
7. Dynamic analysis of a HDD spindle system with FDBs due to the bearing width and asymmetric grooves of journal bearing / G. H. Jang [et al.] // *Microsystems Technologies*. – 2005. – Vol. 11. – P. 499–505.
8. Tavakoli, A. Improved mechanical and tribological properties of tin-bronze journal bearing materials with newly developed Tribaloy alloy additive / A. Tavakoli, R. Liu, X. J. Wu // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol. 489, N 1–2. – P. 389–402.
9. Khudoley, A. Change of the load capacity of sliding bearings by design / A. Khudoley, S. Klimenko, I. Sosnovsky // *Doklady of NASB*. – 2009. – Vol. 53, N 2. – P. 111–114.

10. Optimization of groove dimensions in herringbone-grooved journal bearings for improved repeatable run-out characteristics / T. Hirayama [et al.] // Tribology International. – 2009. – Vol. 42, N 5. – P. 675–681.
11. Wierzecholski, K. Bio and slide bearings: their lubrication by non-Newtonian fluids and application in non conventional systems / K. Wierzecholski. – Vol. III: Tribology process for cells, human joints and micro-bearing. – Gdansk: Gdansk University of Technology, 2007. – 150 p.
12. Wierzecholski, K. Adhesion influence on the oil velocity and friction forces in cylindrical microbearing gap. Scientific problems of machines operation and maintenance / K. Wierzecholski, A. Miszczak // Polish Academy of Sciences (Zagadnienia Eksploatacji Maszyn Kwartalnik PAN). – Z. 1 (161). – 2010. – Vol. 45. – P.71–79.
13. [Electronic resource] / Internet-site of Polish Tribology Society. – 2008. – Access regime: <http://www.tribologia.eu/ptt/w70lat.htm>. – Access date : 28.05.2010.
14. Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings / H.-S. Ahn [et al.] // Wear. – 2001. – Vol. 249. – P. 617–625.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ МИКРОКАПСУЛ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

К. С. Гилевская, Е. А. Грачева, Т. Г. Шутова, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Введение. Формирование и исследование микрокапсул на основе биополимеров относится к актуальным задачам современного материаловедения. Нано- и микрокапсулы – это объекты, которые потенциально могут быть использованы в качестве микрореакторов [1–2], микроконтейнеров для локальной доставки лекарств [3–5], защитных оболочек для люминесцентных и магнитных частиц [6] и др. Одним из преимуществ создания микрокапсул методом послойного осаждения полиэлектролитов является возможность регулирования толщины оболочек с наноразмерной точностью. Использование в качестве материала капсульных стенок природных полимеров (белки и полисахариды) позволяет создавать биосовместимые и малотоксичные микрокапсулы [4].

Цель данной работы – формирование микрокапсул на основе белка протамин сульфата и полисахарида пектина и исследование влияния рН среды на морфологию полученных капсул методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Методика эксперимента. Микрочастицы карбоната кальция диаметром $4,5 \pm 0,5$ мкм получали сливанием эквимолярных (0,2 М) растворов хлорида кальция и карбоната натрия при интенсивном перемешивании в присутствие стабилизирующих добавок. В качестве стабилизатора использовали поливиниловый спирт (ПВС, Mowil 28-99, Мв ~145000) или пектин цитрусовый (Sigma, Мв ~100000), концентрация которых в реакционной смеси варьировала-

лась в диапазоне 0–3 мг/мл. Сформированные карбонатные частицы отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 60 °С.

Для формирования оболочки биополимеров 1 мл растворов (3 мг/мл) сульфата протамина и пектина в дистиллированной воде поочередно добавляли к 30 мл суспензии (10 мас.%) микрочастиц CaCO_3 и перемешивали в течение 15 мин. После нанесения каждого слоя избыток неадсорбированного материала удаляли трехкратной промывкой дистиллированной водой; микрочастицы с адсорбированной на их поверхности оболочкой отделяли центрифугированием. Неорганическое ядро-матрицу растворяли в 0,1 н HCl. Полученную суспензию микрокапсул хранили в дистиллированной воде при 4 °С. Для изучения влияния pH среды на морфологию мультислойных оболочек микрокапсулы выдерживали в растворе с pH 1–2, 5,5 и 8–9 в течение 15 мин, а затем 20 мкл суспензии помещали на кремниевую подложку, модифицированную полиэтиленгликолем, и высушивали в токе азота.

Синтезированные карбонатные частицы изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке «Hitachi 2800», снабженной модулем для рентгеноспектрального анализа «Avalon-8000».

Особенности морфологии полученных микрокапсул изучали методом СЗМ в контактном режиме (Nanoscope III MultiMode, «Veeco»). Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц; кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,12 Н/м. Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения Nanoscope v531. Шероховатость поверхности микрокапсул рассчитывали для участка 0,8×0,8 мкм².

Результаты и обсуждение. Микрочастицы CaCO_3 , синтезированные в присутствии ПВС или пектина, имеют шарообразную форму, диаметр ~4,5 мкм и развитую пористую поверхность (рис. 1). Согласно [7], полимерные добавки способствуют образованию метастабильной модификации карбоната кальция – ватерита, агломераты частиц которого обычно имеют форму шара.

Для формирования биополимерных оболочек использовали белок протамин сульфат (pI = 10), молекулы которого из-за высокого содержания аргинина (70%) в широком диапазоне pH заряжены положительно [8]. В качестве полианиона был выбран полисахарид пектин (pK ~2,9), плотность заряда макромолекул которого может меняться в зависимости от условий среды [8]. Чередую адсорбцию сульфата протамина и пектина, на поверхности микрочастиц, синтезированных в присутствии различных полимерных добавок, формировали 4 бислоя протамин/пектин.

Согласно данным СЗМ-анализа, диаметр микрокапсул после удаления карбонатного ядра составляет $4,0 \pm 0,5$ мкм (рис. 2), что хорошо согласуется с размерами исходных микрочастиц. Анализ профилей сечения соответствующих СЗМ-изображений подтверждает полное растворение карбоната кальция в этих условиях и позволяет оценить высоту биополимерных оболочек.

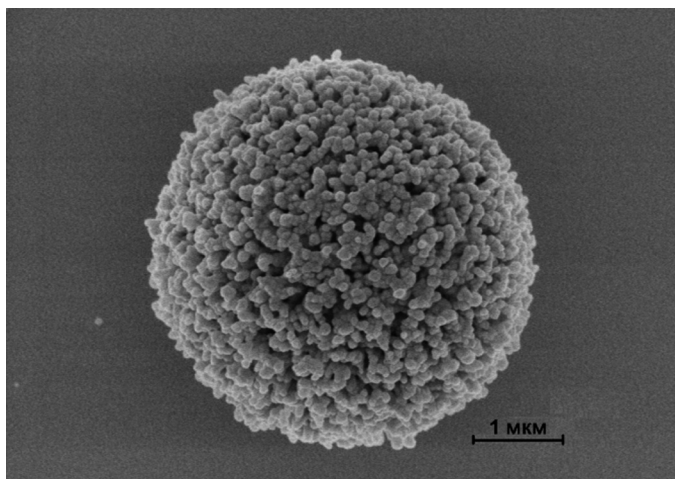


Рис. 1. РЭМ-изображение карбонатной микрочастицы CaCO_3 , синтезированной в присутствии ПВС

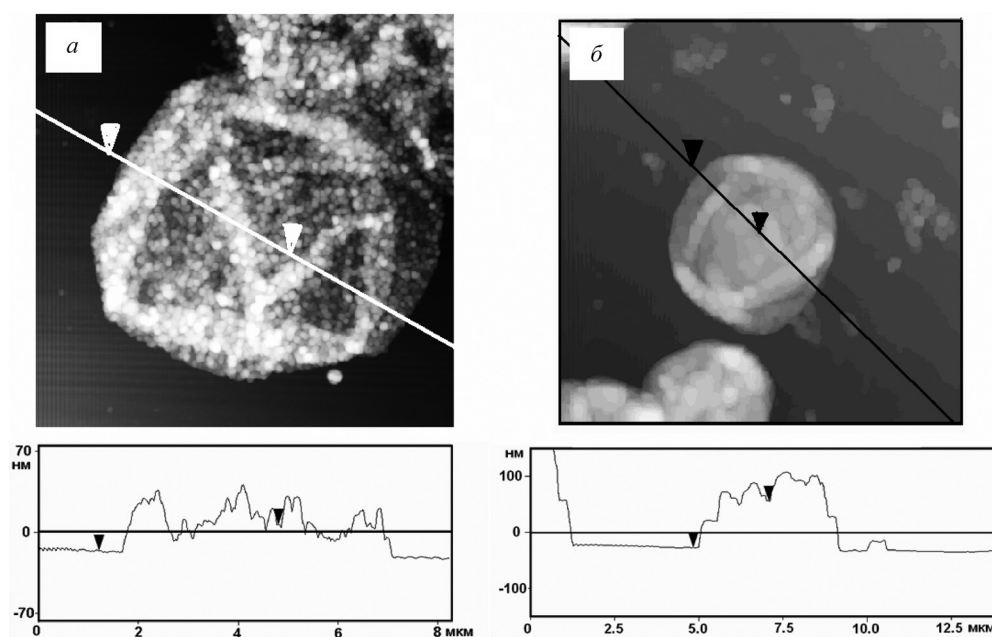


Рис. 2. СЗМ-изображение микрокапсул (протамин/пектин)₄ I (а) и II (б) типа

Высота микрокапсул (протамин/пектин)₄, полученных на ядрах, синтезированных в присутствии ПВС (микрокапсулы I), не превышает 20 нм (рис. 2, а). Эта величина сравнима с толщиной пленки (протамин/пектин)₈ – 10–12 нм, оцененной методом кварцевого микровзвешивания [8]. Следовательно, полимерный материал внутри биополимерной оболочки отсутствует и сформированные микрокапсулы являются полыми.

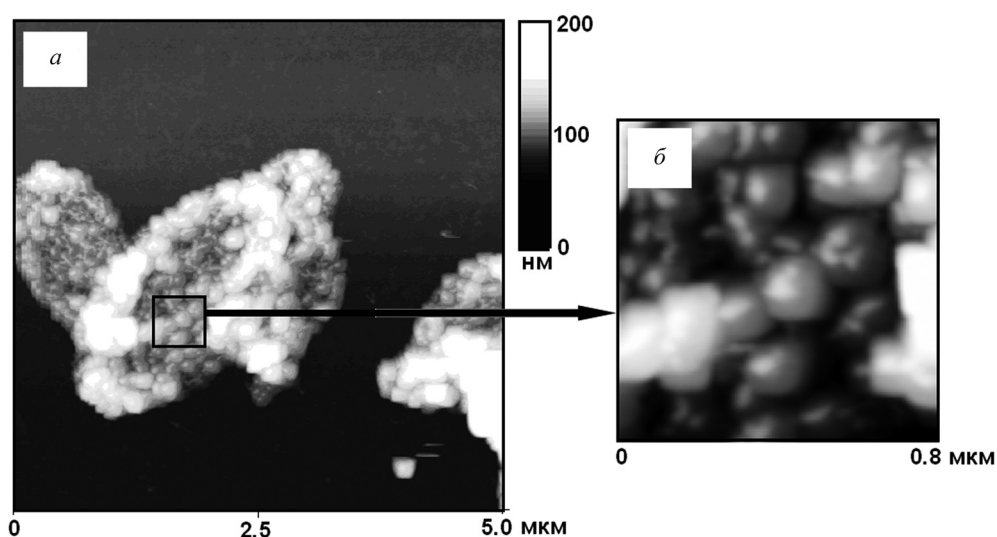


Рис. 3. СЭМ-изображение микрокапсул I типа (а) и морфологии поверхности оболочки этих микрокапсул (б) после выдерживания в кислой среде в течение 15 мин

В то же время высота микрокапсул (протамин/пектин)₄, полученных на ядрах, синтезированных в присутствии пектина (микрокапсулы II), в 3 раза больше аналогичного показателя для микрокапсул I типа и составляет не менее 117 ± 12 нм (рис. 2, б). По данным качественного и количественного анализа (проба Молиша [9]), исходные микрочастицы карбоната кальция, содержат не менее 2 мас.% пектина. В процессе растворения карбонатной матрицы происходит высвобождение макромолекул пектина во внутренний объем микрокапсул. Кроме того, взаимодействие пектина с ионами кальция, образующимися при растворении неорганического ядра, по-видимому, способствует образованию геля внутри полиэлектролитной оболочки. Присутствие кальция в микрокапсулах II типа установлено с помощью рентгеноспектрального анализа.

Микрокапсулы I типа устойчивы во всем исследуемом диапазоне pH (от 1–2 до 8–9). Однако в зависимости от pH среды изменяется морфологии их поверхности (рис. 3, б, 4, б). Ранее исследовано влияние pH среды на морфологию пленок на основе природных полисахаридов и белка протамин и показано, что природа полисахарида определяет характер изменения структуры пленки при изменении pH [8]. Пектин является слабой поликислотой, и наблюдаемое изменение морфологии капсульных оболочек в различных условиях, по-видимому, связано с изменением плотности отрицательного заряда макромолекул полисахарида. В области низких pH степень ионизации пектина близка к нулю, нарушается равновесие разнополярных зарядов в материале оболочки, что приводит к образованию агрегатов выпуклой формы (рис. 3) и увеличению показателя шероховатости поверхности (Rms) до 85 нм. В щелочных растворах, где макромолекулы полисахарида полностью заряжены, Rms снижается до 33 нм (рис. 4, а).

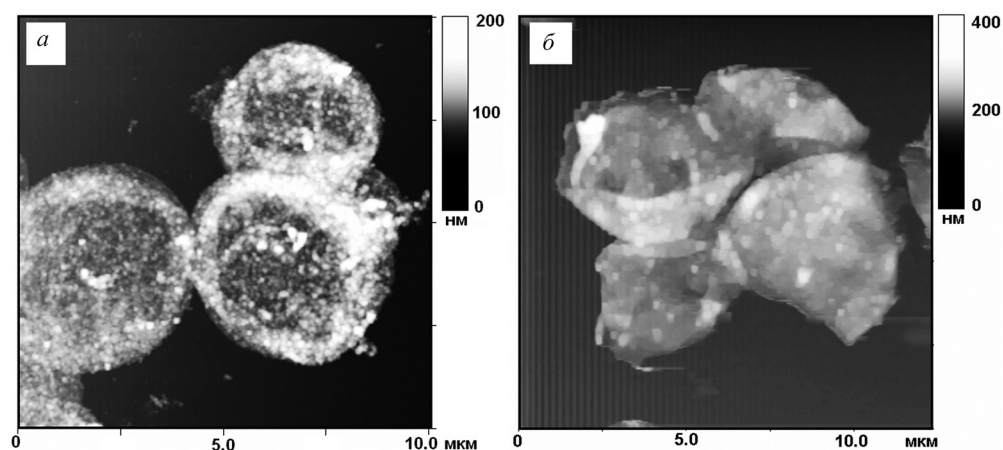


Рис. 4. СЗМ-изображение микрокапсул I (а) и II (б) типа после выдерживания в щелочной среде

При снижении рН с 7 до 2 не происходит существенного изменения морфологии микрокапсул II типа. Однако, по данным СЗМ (см. таблицу) увеличивается средняя высота микрокапсул, что, вероятно, также связано с нарушением равновесия зарядов и образованием более объемных комплексов белок/полисахарид. В щелочных растворах наблюдаются необратимые разрывы микрокапсульной стенки (рис. 4, б), а высота дефектных оболочек снижается до 40 нм.

Данные СЗМ-исследования микрокапсул

рН среды	Высота микрокапсул*, нм	
	I	II
5,5	20 ± 5	117 ± 12
1–2	25 ± 7	204 ± 40
8–9	17 ± 2	40 ± 10

* Определено по наименьшему перепаду высот в профиле сечения.

Таким образом, в данной работе показано, что метод СЗМ позволяет изучать морфологию биополимерных микрокапсул, получать количественные данные о толщине мультислойных капсульных оболочек и оценивать значения шероховатости поверхности.

Список использованных источников

1. Shchukin, D. Fabrication of fluorescent rare earth phosphates in confined media of polyelectrolyte microcapsules / D. Shchukin, G. Sukhorukov, H. Molhwald // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 19109–19113.

2. Shchukin, D. Synthesis of nanosized magnetic ferrite particles inside hollow polyelectrolyte capsules / D. Shchukin, I. Radtchenko, G. Sukhorukov // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 86–90.
3. Zubaerova, D. Noninvasive insulin delivery systems / D. Zubaerova, N. Larionova // Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry. – 2008. – Vol. 2. – P. 346–355.
4. Entrapment of herbal extracts into biodegradable microcapsules / T. Borodina [et al.] // Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry. – 2008. – Vol. 2. – P. 176–182.
5. Combination of adsorption by porous CaCO₃ microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery / Ch. Wang [et al.] // International Journal of Pharmaceutics. – 2006. – Vol. 308. – P. 160–167.
6. Preparation and third-order optical nonlinearity of self-assembled chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots multilayer films / X. Wang [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 1566–1570.
7. Kim, W. Effects of some nonionic polymeric additives on the crystallization of calcium carbonate / W. Kim, R. Robertson, R. Zand // Crystal Growth. – 2005. – V. 5, N 2. – P. 513–522.
8. Моно- и мультислойные покрытия на основе полисахаридов и протамин сульфата / К. С. Гилевская [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 3. – С. 33–38.
9. Черонис, Н. Микро- и полумикрометоды органической химии / Н. Черонис; под ред. А. П. Тереньтвева. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 522 с.

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, Н. В. Каратай, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена морфология моно- и мультимолекулярных пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) стеариновой (СК), бегеновой (БК) и меллиссиновой (МК) кислот. Установлено, что монослой МК имеет доменную структуру и большую толщину по сравнению с пленками СК и БК. Полученные тонкопленочные покрытия являются достаточно однородными, износоустойчивыми и могут быть использованы в качестве антифрикционных материалов в узлах трения микроэлектромеханических систем.

Введение. Исследование морфологии и физико-химических свойств моно- и мультислойных покрытий из низкомолекулярных органических амфифильных веществ, полученных на твердой поверхности методом ЛБ, представляет интерес для широкого спектра технических применений, таких как создание ультратонких защитных, просветляющих, фотохромных и пассивирующих покрытий, получение активных слоев для записи информации оптическим способом [1]. Главное преимущество использования метода ЛБ в том, что он позволяет получать высокоупорядоченные молекулярные слои с контролируемой на нанометровом уровне толщиной [1, 2].

Цель данной работы заключалась в сопоставлении морфологии и свойств моно- и мультимолекулярных пленок ЛБ стеариновой, бегеновой и мелиссиновой кислот, сформированных на кремниевой поверхности по стандартной технологии ЛБ и методом горизонтального осаждения (ГО) [1].

Результаты и обсуждение. Ленгмюровские монослои жирных кислот формировали на поверхности бидистиллированной воды из 0,5 мМ раствора поверхностно-активного вещества в хлороформе. Изотермы (π -А, «поверхностное давление–площадь на молекулу») регистрировали, используя ленгмюровскую ванну, сопряженную с компьютером [3], при скорости сжатия монослоя 0,2–0,3 нм²/((молекула × мин) и температуре субфазы 290 К. На кремниевую подложку мономолекулярные слои ЛБ выделяли методом ГО [1] при поверхностном давлении 30 мН/м. Мультислои МК формировали методом вертикального осаждения [2] при условиях, аналогичных методу ГО, при скорости перемещения подложки 1 мм/мин, количество циклов выделения Y-типа – 5.

Морфологию сформированных покрытий исследовали 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.

Толщину полученных покрытий оценивали, измеряя глубину естественных или искусственных дефектов их поверхности. В случае мономолекулярных пленок искусственный дефект в структуре покрытия создавали кантилевером микроскопа. Для получения дефекта в мультимолекулярной пленке МК использовали микротрибомер возвратно-поступательного типа (ИММС им. В. А. Белого НАН Беларуси). В качестве индентора применяли стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95X18, ГОСТ 3722-81) с шероховатостью Ra ~0,1 мкм. Приложенная нагрузка составляла 1 Н, длина хода индентора – 3 мм, линейная скорость – 4 мм/с. Разрушение оксидного слоя кремниевой подложки наблюдается в диапазоне коэффициентов трения скольжения (k_f) стали по кремнию от 0,2 до 0,4, основная часть природного окисного слоя SiO₂, толщина которого составляет ~2 нм, разрушается при достижении k_f ~0,25 [4]. Вследствие этого при достижении k_f ~0,4 триботехнические испытания образцов автоматически прекращали.

Установлено, что при поверхностном давлении выделения 30 мН/м исследуемые пленки ЛБ жирных кислот находятся в фазовом состоянии «твердая пленка» (рис. 1). Минимальная площадь, приходящаяся на молекулу в молекулярном слое (A_0), вычисленная путем экстраполяции линейных участков изотерм к нулевому поверхностному давлению, равна 0,20 нм² для СК, БК и 0,18 нм² – для МК. По-видимому, в случае МК часть молекул при сжатии выдавливается из плоскости монослоя.

Стабильность к механическому воздействию в процессе трения пленки МК выше, чем у БК и СК [5]. По данным АСМ, пленка МК имеет доменную структуру и большую толщину – ~3 нм (рис. 2) по сравнению с БК и СК – ~1,9

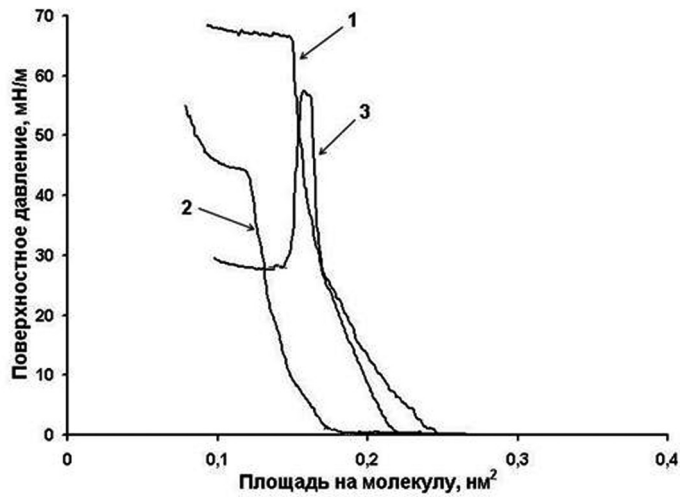


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от площади на молекулу для 1 – БК, 2 – МК, 3 – СК

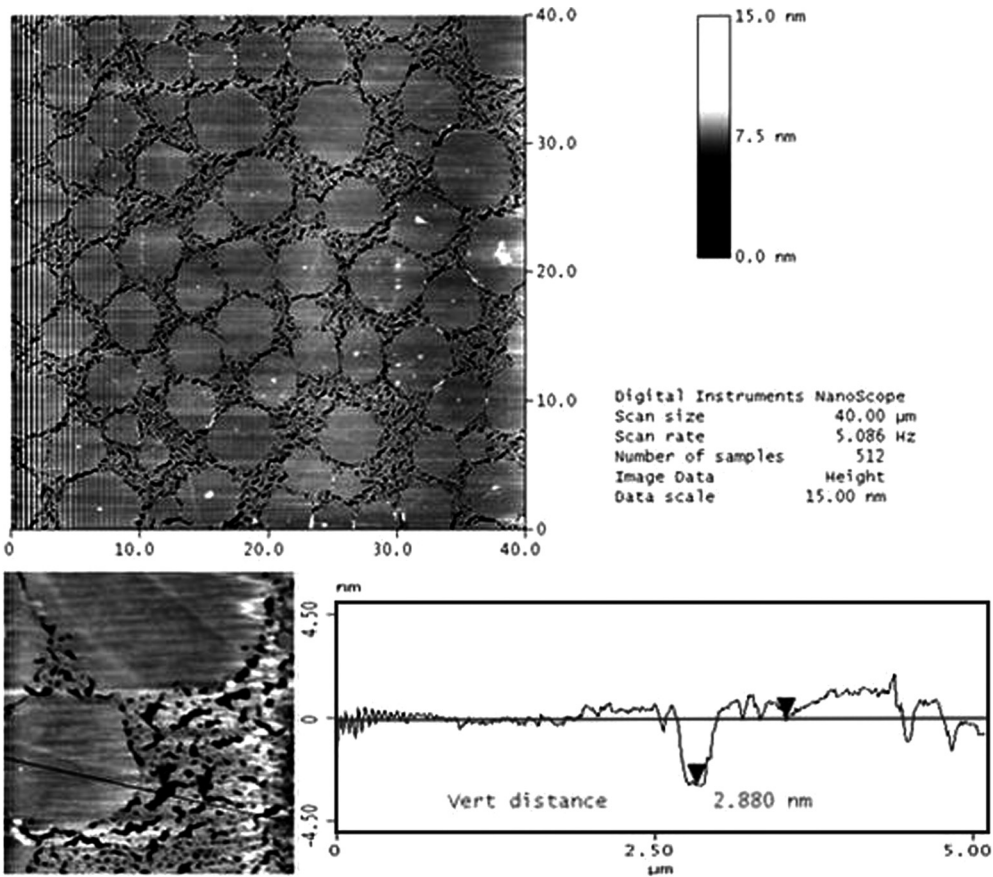


Рис. 2. АСМ-изображение монослоя ЛБ МК с анализом профиля сечения поверхности через естественный дефект в структуре покрытия

и 1,3 нм соответственно (рис. 3). Толщина покрытий БК и СК не превышает 2 нм, что свидетельствует об отсутствии вертикальной ориентации их молекул в монослое, поскольку длина молекул БК и СК составляет 2,7 и 2,2 нм соответственно [3].

При триботехнических испытаниях изученных покрытий установлено, что материал монослоя МК вытеснялся из зоны контакта поверхностей после

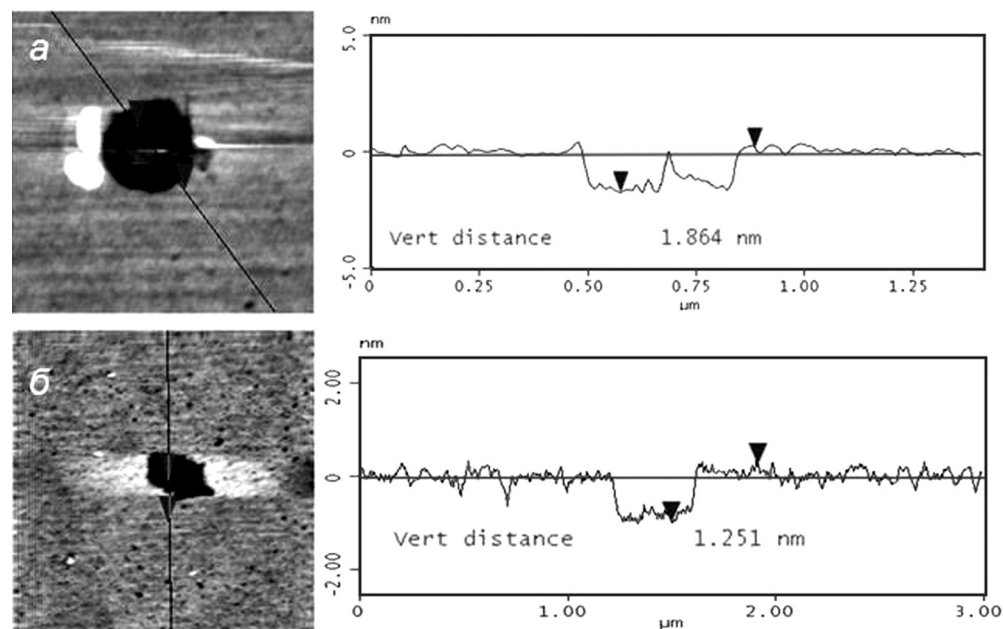


Рис. 3. АСМ-изображение монослоев ЛБ БК (а) и СК (б) с анализом профиля сечения поверхности через искусственный дефект в структуре покрытий

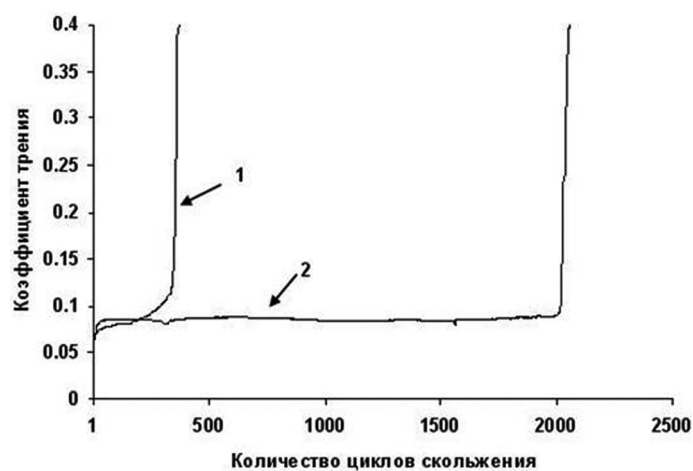


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – Si/SiO₂/монослой МК; 2 – Si/SiO₂/5 бислоев МК

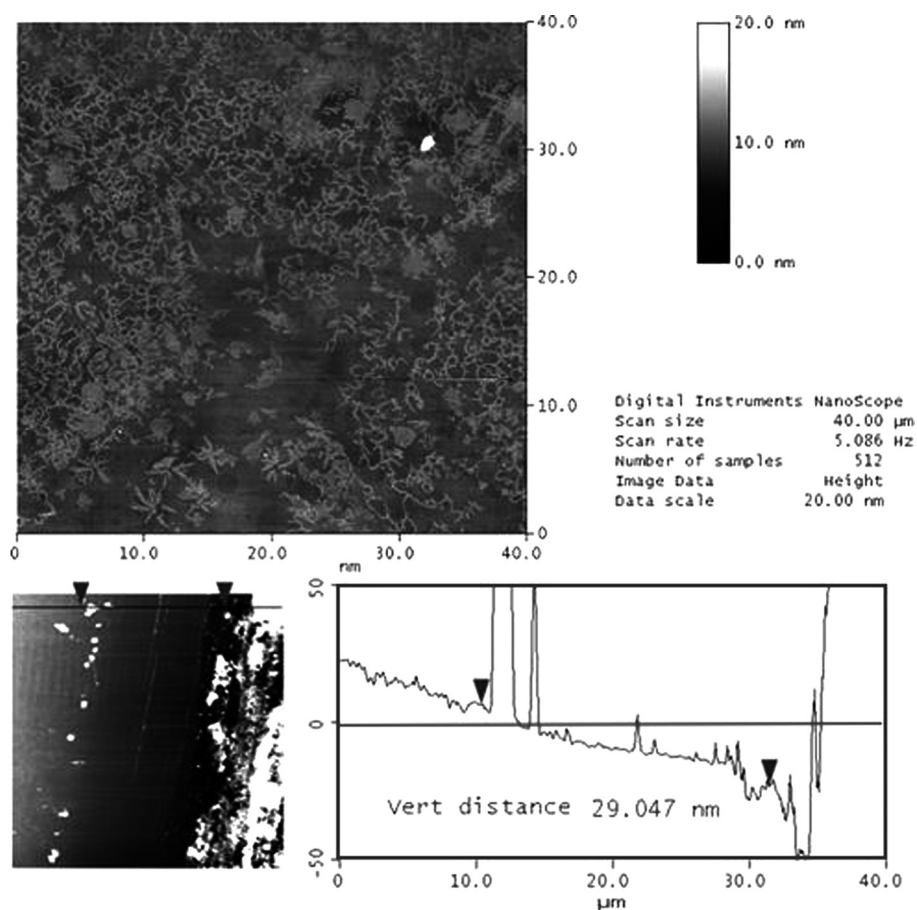


Рис. 5. АСМ-изображение мультислоя ЛБ МК с анализом профиля сечения поверхности через искусственно созданный в процессе трения дефект в структуре покрытия

~340 циклов скольжения, а при тестировании мультислоя вытеснение пленки наблюдалось после ~2000 циклов скольжения (рис. 4). Толщина мультислоя, измеренная через искусственно созданный в процессе трения дефект в структуре покрытия, составляет ~29 нм (рис. 5). Данное значение коррелирует с толщиной монослоя и количеством циклов формирования мультимолекулярной пленки. Очевидно, что это способствует усилению обратимого перехода между трущимися поверхностями, вследствие чего происходит увеличение износоустойчивости покрытия [5].

Таким образом, полученные тонкопленочные покрытия на основе моно- и мультимолекулярных пленок ЛБ жирных кислот являются достаточно однородными, упорядоченными, а также износоустойчивыми и могут быть использованы в качестве антифрикционных материалов в прецизионных узлах трения микроэлектромеханических систем соответствующего типа.

Список использованных источников

1. Zhavnerko, G. Developing Langmuir–Blodgett strategies towards practical devices / G. Zhavnerko, G. Marletta // *Materials Science and Engineering*. – 2010. – Vol. B 169. – P. 43–48.
2. Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // *Успехи физических наук*. – 1988. – Т. 155, вып. 3. – С. 443–475.
3. Моно- и мультимолекулярные органические пленки – защитные покрытия кремниевой поверхности / А. Е. Соломянский [и др.] // *Доклады НАН Беларуси*. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 64–68.
4. 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.
5. Соломянский, А. Е. Триботехнические характеристики пленок Ленгмюра–Блоджетт жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, Н. В. Каратай // *Наноструктурные системы, наноматериалы и нанотехнологии: материалы междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология»*, Гомель, 22–25 июня 2009 г. / ИММС НАН Беларуси; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 212–213.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

<i>Свириденко А. И.</i> Место сканирующей зондовой микроскопии в нанонауке и нанотехнологиях	3
<i>Саранин А. А., Зотов А. В., Грузнев Д. В.</i> Динамика атомов на поверхности кремния	8
<i>Чирик С. А.</i> Экспериментальные методы наномеханики на базе атомно-силовой микроскопии	10
<i>Лысенко О. Г., Грушко В. И., Новиков Н. В.</i> Сканирующая зондовая микроскопия с алмазным острием: результаты и перспективы	17
<i>Титков А. Н.</i> Применение методов сканирующей зондовой микроскопии для изучения ансамблей металлических наночастиц	23
<i>Миронов В. Л., Фраерман А. А., Грибков Б. А., Ермолаева О. Л., Гусев С. А.</i> Магнитно-силовая микроскопия ферромагнитных наночастиц с неоднородным распределением намагниченности	29
<i>Суханова Т. Е., Вылегжанина М. Э., Валеева С. В., Боровикова Л. Н., Волков А. Я., Матвеева Н. А., Гельфонд М. Л.</i> Атомно-силовая микроскопия селенсодержащих наноструктур на основе водорастворимых полимеров	35
<i>Стародубцева М. Н., Егоренков Н. И.</i> АСМ-анализ влияния химически активных агентов на релаксационное состояние полимеров, включая биополимеры	40
<i>Толстихина А. Л.</i> Артефакты при АСМ-измерениях в воздушной среде: их источники и способы устранения	46

Секция 1

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ФИЗИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

<i>Коваленко Ю. И., Канашевич Г. В., Бойко В. П., Ващенко В. А., Рудь М. П., Яценко И. В.</i> Применение метода атомно-силовой микроскопии в исследовании стойкости к морской воде металлизированных поверхностей оптических стекол, модифицированных электронным потоком	50
<i>Баран Л. В.</i> Особенности изменения структурно-фазового состояния и электрических свойств пленок олово–фуллерит при отжиге	56
<i>Белугина Н. В., Гайнутдинов Р. В., Ломакова Е. М., Толстихина А. Л., Долбина В. В., Сорокина Н. И., Алексеева О. А.</i> Атомно-силовая микроскопия кристаллов триглицинсульфата с примесями замещения и внедрения	63
<i>Туровец А. И., Барайшук С. М., Ташлыков И. С.</i> Влияние облучения ионами Хе ⁺ на топографию и состав поверхности графита	68

<i>Ковалева С. А., Григорьева Т. Ф., Витязь П. А.</i> Применение атомно-силовой микроскопии к изучению процессов кристаллизации диффузионно-твердеющих сплавов . . .	76
<i>Гольцев М. В., Кухаренко Л. В., Гольцев В. П., Баран Л. В.</i> Применение атомно-силовой микроскопии в исследованиях морфологии поверхности композиционных ионно-плазменных покрытий и ионно-легированных материалов	81
<i>Губанова Г. Н., Вылегжанина М. Э., Суханова Т. Е., Кононова С. В., Корыткова Э. Н.</i> Исследование нанокомполитов на основе полиамидоимида и гидросиликатных нанотрубок методом атомно-силовой микроскопии	87
<i>Сусякова Т. Н., Зайцев А. Л., Бильдюкевич Л. Ю.</i> Исследование поверхностей пресованного фенолформальдегидного олигомера методом атомно-силовой микроскопии	91
<i>Парибок И. В., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е.</i> Исследование морфологии композиционных пленок полиэтиленмин/магнетит/полиакриловая кислота методом атомно-силовой микроскопии	93
<i>Куликовская В. И., Башмаков И. А., Грачева Е. А., Агабеков В. Е., Капуцкий Ф. Н.</i> Влияние одноатомных алифатических спиртов на морфологию сетчатых пленок нитроцеллюлозы	97
<i>Никитина И. А., Стародубцева М. Н.</i> АСМ-исследование тимоцитов животных разного возраста в условиях окислительного стресса	101
<i>Kukhareno L. V., Schimmel Th., Walheim S., Goltseva M. V., Aleinikova O. V., Shman T. V., Kukhareno A. A.</i> Scanning force microscopy study of K562 cells with and without etoposide treatment	105
<i>Дрозд Е. С., Глеб Е. Ю., Жорник Е. В., Нгуен Хоай Тъяу, Лапотко Д. О., Чижик С. А.</i> Оценка взаимодействия наночастиц с биологическими клетками	109

Секция 2

НОВЫЕ МЕТОДИКИ СЗМ

<i>Меркулов В. С.</i> Новые методики сканирующей эллипсометрии	113
<i>Погоцкая И. В., Кузнецова Т. А., Чижик С. А., Айзикович С. М.</i> Метод статической силовой спектроскопии при определении упругих характеристик пленок Ленгмюра–Блоджетт	118
<i>Дрозд Е. С., Чижик С. А.</i> Метод оценки локальных упругих свойств биологических клеток на базе атомно-силовой микроскопии	124
<i>Крень А. П., Абетковская С. О., Наумов А. О., Чижик С. А.</i> Определение функции ползучести полимерных материалов методом атомно-силовой микроскопии	130

Секция 3

РАЗВИТИЕ АППАРАТНЫХ И ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ СЗМ

<i>Бондаренко М. А., Мусиенко М. П., Бондаренко Ю. Ю., Конопальцева Л. И.</i> Виртуальная лаборатория атомно-силовой микроскопии и нанометрических исследований в современном технологическом университете	136
<i>Jarzabek D., Chikunov V. V., Rymuza Z., Chizhik S. A.</i> Oscillating afm module and its use to decrease adhesion at interface tip-polymeric film	141

<i>Чикунев В. В., Ясинский В. М.</i> Разработка сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа для биофизических исследований	144
<i>Карелин Н. В., Томко А. С.</i> Расширение возможностей обработки данных сканирующей зондовой микроскопии в программе SurfaceXplorer с помощью пакета Matlab	149
<i>Секацкий С. К., Ясинский В. М.</i> Использование нанопипетки в качестве многофункционального зонда для зондовой микроскопии	153
<i>Кухаренко Л. В., Чижик С. А., Дрозд Е. С., Сыроежкин С. В., Селявко Ю. В., Гелис Л. Г., Медведева Е. А.</i> Использование атомно-силовой микроскопии для диагностики морфофункционального состояния тромбоцитов.	156
<i>Шелестовская С. А., Бондаренко М. А., Котляр А. В., Петлеваний П. В., Куриленко П. И.</i> Формирование упорядоченных наноструктур на поверхностях кремниевых зондов для атомно-силовой микроскопии комбинированным термовакuumным методом.	162
<i>Бутвина Л. Н., Секацкий С. К., Ясинский В. М.</i> Ближнеполевая оптическая микроскопия инфракрасного диапазона.	168
<i>Шарапов В. М., Филимонов С. А., Сулов А. А.</i> Совершенствование пьезокерамических сканеров для зондовых микроскопов	172
<i>Карелин Н. В.</i> Использование сингулярного разложения для обработки данных сканирующей ближнеполевой оптической микроскопии	177

Секция 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДААННЫХ

<i>Айзикович С. М., Кренив Л. И., Погоцкая И. В.</i> Анализ упругих свойств функционально-градиентных покрытий на основе аналитического решения контактной задачи	181
<i>Трубчик И. С., Евич Л. Н.</i> Расчетная модель деформирования тонких градиентных покрытий, лежащих на недеформируемом основании.	187
<i>Абетковская С. О., Чижик С. А., Погоцкая И. В.</i> Влияние характеристик системы зонд–образец на колебания зонда в динамическом полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа	193
<i>Колпацников В. Л., Петров Д. А.</i> Атомно-силовой микроскоп и флуктуации	199

Секция 5

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СЗМ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

<i>Дубовой А. Н., Контоков Р. К., Кулаков В. А., Носов С. А., Пушкарский С. В.</i> Использование АСМ НТ-206 в обеспечении работ по программе союзного государства «Нанотехнология СГ»	206
<i>Снежко Д. В., Рожницкий Н. Н.</i> Использование сканирующей зондовой микроскопии при разработке электрохемилюминесцентных нанотехнологических сенсоров	211
<i>Курбаткин И. И., Муравьева Т. И.</i> Использование методов электронной и зондовой микроскопии для исследования контактной поверхности подшипников скольжения	215
	265

<i>Рудь М. П., Бойко В. П., Канашиевич Г. В., Коваленко Ю. И., Рева И. А., Ващенко В. А.</i> Применение метода атомно-силовой микроскопии как составляющей комплексной методики измерения параметров качества оптических изделий, обработанных низкоэнергетическим электронным потоком	220
<i>Игнатовский М. И.</i> Зондовые методы контроля технологических параметров поверхности заготовок стекла на различных этапах обработки и изделий интегральной оптики.	224
<i>Кузнецова Т. А., Андреев М. А., Маркова Л. В.</i> Влияние размера добавок ZrO_2 на структуру хромовых ионно-лучевых покрытий	227

Секция 6

СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ НАНОСТРУКТУР, МИКРО-, НАНОМЕХАНИКИ, МИКРО-, НАНОТРИБОЛОГИИ

<i>Айзикович С. М., Васильев А. С., Погоцкая И. В.</i> Оценка модуля сдвига неоднородной среды методом кручения.	232
<i>Муравьева Т. И., Курбаткин И. И.</i> Исследование морфологии поверхности контакта методом сканирующей зондовой микроскопии после трибологических испытаний различных материалов.	237
<i>Мельникова Г. Б., Жавнерко Г. К., Чижик С. А.</i> Структура и механические свойства пористой основы, модифицированной пленками Ленгмюра–Блоджетт	242
<i>Chizhik S., Khudoley A., Kuznetsova T., Wierzcholski K., Miszczak A.</i> Micro- and nanoscale wear studies of HDD slide bearings by atomic force microscopy	247
<i>Гилевская К. С., Грачева Е. А., Шутова Т. Г., Агабеков В. Е.</i> Изучение морфологии микрокапсул на основе биополиэлектролитов методом сканирующей зондовой микроскопии	252
<i>Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Каратай Н. В., Агабеков В. Е.</i> Морфология пленок Ленгмюра–Блоджетт жирных кислот	257

Научное издание

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ**

**IX Международная конференция
Минск, 12–15 октября 2010 г.**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Редакторы *Н. Т. Гавриленко, Г. В. Малахова, О. Н. Пручковская*
Художественный редактор *Т. Д. Царева*
Технический редактор *М. В. Савицкая*
Компьютерная верстка *Л. В. Харитонова*

Подписано в печать 07.10.2010. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 21,8+0,5 вкл. Уч.-изд. л. 20,0. Тираж 110 экз. Заказ 421.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ 02330/0494405 от 27.03.2009.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141. г. Минск.

Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии :
М54 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. – 266 с.
ISBN 978-985-08-1209-4.

Представлены материалы IX Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ-2010). Содержание докладов отражает последние достижения ученых Беларуси, исследователей из России, Украины, Польши, Германии, Швейцарии в развитии и применении методов сканирующей зондовой микроскопии для решения научных и технических задач, а также затрагивает фундаментальные и прикладные вопросы физики, химии и биологии.

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

УДК 53.086(082)
ББК 22.338я43