

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

X Международная конференция,
Минск, 13–16 ноября 2012 г.

СБОРНИК ДОКЛАДОВ



Минск
«Беларуская навука»
2012

УДК 53.086(082)
ББК 22.338я43
М54

Редакционная коллегия:

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор С. А. Чижик (председатель),
кандидат физико-математических наук Н. В. Карелин,
кандидат физико-математических наук Е. С. Дрозд,
С. О. Абетковская, Н. А. Курилёнок, С. В. Сыроежкин

Рецензенты:

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

ISBN 978-985-08-1483-8

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова, 2012
© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2012

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

РЕСУРСЫ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ БЕЛАРУСИ

А. И. Свириденюк

*ГНУ «Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения
Национальной академии наук Беларуси», Гродно, Беларусь*

Введение. В Беларуси нанонаучные исследования с использованием сканирующих зондовых микроскопических методов ведутся уже более 20 лет, с тех пор, когда были созданы первые образцы отечественных зондовых микроскопов. В 1996 г. был проведен первый семинар по сканирующей зондовой микроскопии (табл. 1).

Таблица 1. Статистические данные международной конференции БелСЗМ

Показатель	Год проведения									Всего
	1996	1997	1998	2000	2002	2004	2006	2008	2010	
Количество докладов	25	25	36	36	29	31	50	44	52	328
Объем сборника трудов, усл. печ. л.	1,50	6,00	13,25	18,00	16,74	18,80	31,10	27,67	22,30	162,86

С тех пор на основе группы энтузиастов активно формируется уже известная в научном мире школа, в которой разработана гамма нанодиагностических приборов, выпускаемых ОДО «Микротестмашины». В развитие метода и производства оборудования СЗМ участвуют также отечественные НПО «Планар» и «Интеграл», «Элкерм», «ЛЭМТ», НИИ радиоматериалов, Белорусский государственный институт метрологии и др. Диагностические приборы сегодня используют в научных и образовательных целях не только в нашей стране, но и в России, Южной Корее, Китае, Саудовской Аравии, Польше, Литве, Словакии, Румынии.

В последние 10–12 лет нанотехнологические исследования и разработки были существенно расширены. В настоящее время в Беларуси в нанотехнологическом направлении работают несколько десятков групп ученых и специалистов из вузов, НИИ и научных подразделений промышленности. Сформировался научный потенциал, способный решать достаточно крупные задачи.

Опыт накоплен: что делать дальше? В настоящее время важнейшей проблемой является уточнение направлений НИР и ОКР с целью более четкого

определения ближнесрочных и отдаленных целей практического использования и развития уже имеющегося научного и технического задела с учетом наличия ресурсов и потребностей промышленности и других отраслей народного хозяйства в модернизации на основе нанотехнологических достижений. В настоящее время группой ведущих белорусских специалистов в области нанотехнологии по инициативе Министерства экономики Республики Беларусь ведется работа над концепцией развития nanoиндустрии. Разрабатывается система конкретных мероприятий, которые могут быть положены в основу директивных решений.

Наша конференция, очевидно, должна внести в эту работу свой вклад, прежде всего в развитие, создание и применение результатов, получаемых в таких научно-технических направлениях нанотехнологий, как:

- наноизмерительные и нанотехнологические приборы научного и прикладного назначения, в том числе позволяющие манипулировать атомами и молекулами;

- наноструктурные и наномодифицированные материалы, предназначенные для изготовления изделий и покрытий с различными конструкционными и функциональными свойствами.

Медлить нельзя, ведь мировая наноаука и nanoиндустрия гигантскими шагами движется вперед, быстро осваивая новые области научных и практических интересов. Согласно данным ученых Государственного университета управления (г. Москва) [1], рынок первичных продуктов нанотехнологий в 2010 г. составил 26,7 млрд долл. США, в 2015 г. по прогнозам он достигнет 50 млрд долл. США (около 0,07% мирового ВВП), а учитывая их вторичное использование, доля нанотехнологических достижений может составить в 2015 г. почти 2,5% мирового ВВП, т. е. более 1,6 триллиона «нанотехнологических» долларов.

Ожидается, что особенно быстрыми темпами будет развиваться сектор наноматериалов (табл. 2).

Таблица 2. Мировой рынок наноматериалов (первичных продуктов)

Сегмент	Объем в 2015 г., млн долл. США	Среднегодовой рост 2010–2015 гг., %
«Наноматериалы», всего	19 840,0	10,6
В том числе:		
Наноразмерные тонкие пленки	11 325,1	25,2
Твердые наночастицы	4232,5	14,6
Наноструктурные монолитные материалы	2423,5	9,8
Нанокompозиты	1148,9	7,1
Нанотрубки и другие полые наночастицы	710,0	–

Основные области использования современных нанодостижений: медицина и биотехнологии, энергетика, электроника и информационные технологии машиностроения, производство спортивных и потребительских товаров, военно-оборонные отрасли.

Постоянно увеличиваются финансовые средства, направленные на развитие нанотехнологических исследований и разработок. В 2010 г. США, ЕС, Китай и Япония вложили в них 14,3 млрд долл. США. Больше всех финансирует развитие нано направлений практически не имеющая собственных экономически важных природных ресурсов Япония (4,5 млрд долл. США). Ожидается, что в 2015 г. в сфере нанотехнологий будут трудиться около 7 млн человек, в том числе 2 млн исследователей и разработчиков.

Пути поиска белорусского технологического «наноклондайка». Очевидно, что для анализа будущего белорусской нано науки и нанотехнологий необходимо достаточно четко представлять состояние и прогнозировать возможности использования и развития трех основных составляющих:

- интеллектуального потенциала, научно-производственной инфраструктуры и финансирования;

- природных материально-сырьевых ресурсов;

- международного взаимодействия.

Только при их благоприятном сочетании возможно выполнение трех важнейших функций науки, таких, как:

- генерирование «конвертируемых» фундаментальных и прикладных знаний, новых идей;

- прямое и косвенное влияние на экономику страны через обеспечение ее эффективными разработчиками;

- выполнение экспертных и образовательных функций [2].

Интеллектуальный потенциал, инфраструктура и финансирование.

Основными ориентирами для оценки эффективности действующего научно-технического потенциала являются публикации в научных журналах и средствах массовой информации, участие в научных и научно-технических программах, планах инновационного развития.

Такая оценка показывает, что в Беларуси в области нанотехнологий с различной интенсивностью работают около 300–450 исследователей и инженерно-технических разработчиков, представляющих большинство НИИ и вузов естественно-научного и технического профилей, а также ряд групп специалистов промышленных предприятий и фирм. Чтобы не отстать от темпов мирового развития нанотехнологий, эта цифра в ближайшие годы должна возрасти в 2–3 раза, а в обеспечиваемых ими идеями и технологиями производствах (V и VI технологических укладов) должно быть занято не менее 10 000–15 000 высококвалифицированных специалистов.

Эта тенденция должна совпасть в текущей пятилетке с приоритетными направлениями научно-технической деятельности в Республике Беларусь, содержащими перечень критических технологий, требующих научного сопровождения. В половине данных направлений непосредственно названы критические технологии, базирующиеся на нанотехнологиях. Как следует из табл. 3, наиболее активны в развитии и использовании нанотехнологий электронная и медицинская отрасли. Применение нанодостижений в машиностроении, хи-

мической промышленности, строительстве сдерживается неразвитостью производства наномодификаторов, техники для концентрирования и проверки основных качественных параметров материалов на стадии производства.

В повседневной деятельности важно также учитывать, что эффективность использования выделяемых финансовых средств в значительной степени зависит от учета и устранения различных рисков нормального функционирования научно-инновационных процессов [3], влияющих на уровень и качество достигаемых результатов и, следовательно, на имидж нанотехнологического развития.

Таблица 3. Приоритетные направления научно-технической деятельности на 2011–2015 гг. (нанотехнологические аспекты)

№ п/п	Направление	Критические нанотехнологии
1.	Энергетика и энергосбережение	Эпитаксиальные технологии полупроводниковых <i>наногетероструктур</i>
2.	Агропромышленные технологии и производства	Не указано
3.	Промышленные и строительные технологии и производства	Производство оборудования для изготовления <i>субмикронных</i> электронных приборов Новые материалы для новых <i>субмикронных</i> электронных приборов и устройств Создание оптоэлектромеханических <i>микро- и наносистем</i>
4.	Медицина, медицинская техника и технологии, фармацевция	Производство высокотехнологичных, в том числе дженерических, фармацевтических субстанций, биологически активных природных и синтетических соединений, готовых лекарственных систем и <i>наноструктурных форм</i> <i>Микро- и нанотехнологии</i> в ранней диагностике и терапии <i>Микро- и нанотехника</i> в медицине
5.	Химические технологии, нанотехнологии и биотехнологии	Синтез <i>нанопорошков, нановолокон, нанопленок</i> Модифицирование материалов и сред <i>наноконпонентами</i> Создание методов и средств <i>нанодиагностики</i>
6.	Информационные коммуникационные и авиакосмические технологии, новые материалы	Производство материалов для <i>микро- и нанoeлектроники</i> Производство <i>нанокристаллических</i> и <i>аморфных</i> материалов Производство порошковых материалов, в том числе с применением <i>наноразмерных</i> упрочняющих фаз и лигатур
7.	Рациональное природопользование, ресурсосбережение и защита от чрезвычайных ситуаций	Не указано
8.	Обороноспособность и национальная безопасность	Не указано

В процессе оценки эффективности интеллектуального потенциала страны нередко возникают вопросы этики и безопасности нанотехнологических исследований и разработок. Нарушения этики в виде пренебрежения нравственностью при выполнении и трактовке научных и практических результатов

НИОКР, нередко выражаются в плагиате, фальсификации результатов и просто проявлении профанации, что делается чаще всего в корыстных целях. Это наносит очень большой урон престижу научной деятельности. Чтобы противостоять этим негативным явлениям, по инициативе ученых Совет межпарламентской ассамблеи государств – участников содружества независимых государств принял 17 мая 2012 г. «Декларацию об этических принципах научной деятельности» [4], ст. 9 которой гласит: *«Добросовестная научная деятельность состоит в поддержании высоких стандартов интеллектуальной честности и не допускает:*

а) фабрикации научных данных, то есть заведомого сообщения непроверенных, неполных, односторонних, ложных и предвзятых данных;

б) фальсификации, то есть манипулирования исследовательскими материалами, оборудованием или процессами либо изменения или невключения данных или результатов, ведущего к искажению исследовательских данных;

в) плагиата, то есть использования данных, полученных в чужих исследованиях, методов гипотез и положений, сформулированных другими учеными, чужих текстов (полностью или частично) без надлежащего указания автора и источника;

г) ложного соавторства, вред которого для научного сообщества особенно усугубляется при ложном соавторстве научных руководителей и администраторов;

д) использование отдельными участниками коллективных исследований данных и выводов, полученных в таких исследованиях, без согласования с другими участниками».

Важным аспектом научной этики является безопасность исследовательской работы: *«Статья 14. Научные учреждения и организации ответственные за безопасность работников, ведущих исследовательские эксперименты. Предметом особенного и предупредительного внимания являются исследователи, добровольно участвующие в экспериментах и сознательно идущие на риск».*

Нанотехнологии несут в себе риски не только в исследовательской практике [5], но и при использовании их в промышленности и в военных целях. Во многих странах стараются минимизировать их нежелательные последствия [6]. В частности, американская компания «Pegasus Holding» собирается построить город без людей – с домами, дорогами и другой инфраструктурой. Безлюдный город, получивший название City Labs, будет стоить примерно 1 млрд долл. США. Его предназначение – тестирование новых технологий, который невозможно проверить на реальных жителях реальных городов [7].

Недавно Евросоюз утвердил специальное обозначение наноматериалов с целью регулирования оборота содержащей наноингредиенты в производимой и реализуемой продукции. В свою очередь, Европейская организация потребителей заявила, что будет рекомендовать подтверждения безопасности нанопродукции перед тем, как она будет допущена на рынок Евросоюза [3]. Наши исследователи и органы стандартизации пока работают в этом направлении не достаточно интенсивно.

Природные материально-сырьевые ресурсы. Они являются основой создания большинства наноматериалов и изделий из них с высокими механическими и разнообразными функциональными характеристиками, позволяющими производить водоотталкивающие покрытия стекол, упаковку пищевых продуктов с увеличенным сроком их хранения, электроизоляционные изделия с повышенной теплопроводностью, лакокрасочные покрытия, обладающие антибактерицидными свойствами и многое другое. Несомненно, что многие положительные экономические, социальные и имиджевые эффекты достигаются при создании nanoиндустрии на основе местных ресурсов в стране – разработчике нанотехнологий. Беларусь производит, потребляет и экспортирует значительные количества материалов и изделий из них. И все они нуждаются в существенном улучшении свойств и расширении областей их использования на основе современных наукоемких, в том числе нанотехнологий.

При этом следует разделять два основных направления использования ресурсов: в качестве наномодификаторов и в качестве матричной составляющей нанокompозитов.

Среди местных источников наибольший потенциал имеют минеральные ресурсы, древесина и полимеры.

Минеральные (потенциально «наноматериальные») ресурсы встречаются практически во всех регионах республики [8]. В настоящее время разведано около 250 месторождений глинистого сырья (глины для производства цемента, аглопорита, керамзита, глины керамические и тугоплавкие) с общими промышленными запасами, превышающими 460 млн т. Есть около 100 месторождений песков строительных с промышленными запасами 476 млн м³. В недрах Беларуси выявлены также значительные запасы песчано-гравийных материалов, оцениваемые в 685 млн м³. Территория республики богата на карбонатные материалы (мел, мергель), суммарные запасы которых составляют примерно 945 млн т. Кроме того, на балансе полезных ископаемых числится три месторождения строительного камня с промышленными запасами 576 млн м³.

В качестве исходного материала для создания отечественных наночастиц, предназначенных для модификации различных материалов, наибольший интерес представляют органоглины. Одно из самых крупных месторождений бентонитовых глин – Острожанское – находится в Лельчицком районе Гомельской области [9]. Основным минералом в бентоните является наносиликат – монтмориллонит. Промышленные запасы бентонитовых глин составляют 12,3 млн т. Добыча возможна открытым способом с годовым объемом ~ 110 тыс. т. Научные основы получения и использования органоглины наиболее активно разрабатываются уже более 10 лет. В последние годы найдены технологические возможности крупнотоннажного получения не только органоглин, но и композитов на их основе [10–12]. В 2011 г. недалеко от границы с Беларусью в п. Карачеве Брянской области введен в строй новый завод по производству композитов на основе органоглин. В основе технологии лежат

разработки ученых Института нефтехимсинтеза им. А. В. Топчиева, Института высокомолекулярных соединений РАН и ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова». Согласно результатам комплексных исследований, выполненных во Всероссийском институте авиационных материалов, было показано, что наносиликаты почти в 3 раза снижают горючесть полимерных материалов, на 10–15% снижают водопоглощение полиамида ПА-6, уменьшают вязкость расплава в 1,25–2,80 раза и температуру переработки на 10 °С, повышают температуру деструкции на 30 °С, заметно увеличивают модуль упругости композита. Предел прочности наполненного монтмориллонитом полибутентерефталата и полиэтилентерефталата увеличивается почти в 1,5 раза [11].

Белорусские ученые также имеют опыт работы с органомлинами и могут совместно с российскими коллегами найти новые возможности улучшения свойств композитов на основе полимеров, производимых в Беларуси из отечественных бентонитовых глин, что позволит обосновать создание в нашей стране специального производства. Беларусь имеет значительные запасы кварцевых стекольных песков, ежегодная добыча которых достигает 220 тыс. т [7]. Известно, что в мировой практике из песка различными методами производятся достаточно дешевые наноразмерные частицы двуокиси кремния (SiO_2). Они применяются в качестве наполнителей блочных полимеров, резины, красок, различных паст, бетонов, стекол и др. Все эти продукты производятся в Беларуси. В качестве матриц нанокомпозитов весьма перспективны полимерные материалы. Их производится более 50 кг на душу населения, а импортируется еще около 30 кг на человека. В стране уже имеется опыт исследования и создания на основе полимерных матриц нанокомпозитов [13, 14]. Однако очевидно, что потенциал существенного изменения свойств при простом смешении матричных материалов с наномодификаторами имеет пределы.

Р. Фейнман [15] еще в 1958 г. предвидел: «Там, внизу, еще места много», – имея ввиду атомно-молекулярный наноуровень создания новых веществ и материалов по схеме снизу-вверх. И теперь почти каждый день этому появляются новые подтверждения.

Рассмотрим примеры, основанные на использовании *nanoSiO₂*.

Ученые Гарвардского университета разработали материал на основе кремния и фтора, на котором при низких температурах и повышенной влажности не образуется наледь. Достичь этого смогли путем создания микро- и нанорифленной поверхности. Капли воды, попадающие на поверхность, сначала растекаются по микроскопическим выступам, затем силы межмолекулярного взаимодействия собирают в капли, которые скатываются с поверхности, не успев замерзнуть. Области применения этого изобретения достаточно широки: авиация, дороги, тротуары, оптика [16].

Известно, что живые микроорганизмы в природе эффективно утилизируют карбонат, фосфат кальция, кремний. Раковина морского ушка (моллюск *Haliotis*) на 99% состоит из карбоната кальция (т. е. мела) [17]. Ее прочность на разрыв превышает 100 МПа (искусственные полимеры далеко не все имеют

такое сопротивление механическим нагрузкам). Электронно-микроскопические исследования показали, что в раковине слои пластин из карбоната кальция толщиной около 200 нм уложены очень регулярно и отделены друг от друга тонкими слоями белка. При этом сама раковина имеет извилистую (гофрированную) структуру, что увеличивает ее жесткость.

Современные ученые вплотную приблизились к созданию и использованию искусственной эволюции в синтетических частицах, чтобы получать ферменты, способные производить новые кремниевые материалы [18]. Очевидно, немало интересного можно узнать и использовать, раскрыв механизмы формирования костей от образования нанометровых гидроапатитовых кристаллов толщиной 1 нм до колагеновых волокон (10–50 мкм) и структурных единиц костей [19].

В исследованиях и разработках подобного уровня быстро возрастает роль постоянно совершенствующейся наноизмерительной и манипуляционной техники.

Международное сотрудничество. Развитие науки и техники, особенно в высокотехнологических отраслях, требует все возрастающих финансовых расходов для обеспечения исследователей не только достойной зарплатой, но и дорогими приборами. К ним в полной мере относятся нанонаука и нанотехнологии.

Эффективным механизмом поддержания развития отечественного научного потенциала помимо собственных усилий является международное сотрудничество.

Судя по участию в трех последних (2006, 2008, 2010 г.) конференциях БелСЗМ, путем совместных работ и информационного обмена белорусские ученые активно сотрудничали с десятками научных и вузовских учреждений 10 стран мира (табл. 4).

Таблица 4. Список зарубежных организаций – участников БелСЗМ, 2006, 2008, 2010 г.

№ п/п	Страна	Учреждения науки и образования
1.	Россия	Московский физико-технический институт, Институт кристаллографии им. А. Шубникова РАН, Институт общей физики РАН, Физико-технологический институт им. А. Иоффе РАН, Институт нанотехнологий Международного фонда конверсии, Институт спектроскопии РАН, НИИ космических систем им. А. Максимова, Институт проблем механики и процессов управления ДВО РАН, Институт физики микроструктур РАН, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Институт твердого тела и механики СО РАН, Институт теоретической и прикладной механики им. С. Христиановича СО РАН, Институт химии силикатов РАН, Донской технический госуниверситет, Нижегородский университет, Институт физики микроструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Институт проблем технологии микроэлектроники, Ростовский государственный университет, НИИ онкологии им. Н. Петрова, Белгородский госуниверситет, Московский государственный педагогический университет

№ п/п	Страна	Учреждения науки и образования
2.	Украина	Институт физики НАНУ, Украинский национальный авиационный университет, Харьковский политехнический университет, Институт сверхтвердых материалов им. В. Бакуля НАНУ, Черноморский государственный университет им. П. Могилы, Черкасский государственный университет, Харьковский национальный университет радиозлектроники, Научно-исследовательский и инженерно-внедренческий центр приоритетных технологий и оптической техники
3.	Польша	Варшавский технологический университет, Кошалинский технологический университет, Морской университет
4.	Вьетнам	Институт физики и научных инструментов, Институт технологии окружающей среды ВАН, <i>Hue Science University</i>
5.	США	Гавайский университет, <i>Fujifilm Medical System's</i>
6.	Германия	Институт физики и центр наноструктур
7.	Южная Корея	Корейский институт науки и технологии
8.	Япония	Communication University
9.	Швейцария	Высшая политехническая школа в Лозанне
10.	Словакия	Жилинский университет

Для белорусских исследователей и разработчиков в области нанотехнологий важно найти пути укрепления сотрудничества со специализированными зарубежными нанотехнологическими объединениями и организациями, осуществляя непосредственное взаимодействие с ними. Необходимо активнее публиковать не только сугубо свои, но и совместные с зарубежными коллегами статьи, монографии в отечественных и международных изданиях, подавать совместные заявки на патенты.

Заключение. Государства, не способные участвовать в мировом научном процессе погони за новыми знаниями и технологиями, обречены на отсталость, утечку интеллектуального потенциала, отставание в развитии и обеднение населения и, следовательно, неспособность быть суверенным и достаточно независимым.

Поэтому мировое нанотехнологическое информационное поле быстро расширяется и наполняется новыми научными данными и перспективами серьезных технологических изменений, направленных на создание принципиально новых ресурсных устоев жизни человечества. Для Беларуси активное и плодотворное участие в нанотехнологической революции послужит прорывом в будущее человеческой цивилизации!

Список использованных источников

1. Среднесрочные и стратегические перспективы развития мирового рынка нанотехнологий [Электронный ресурс] / Г. Л. Азоев [и др.] / Результаты мониторинга nanoиндустрии в РФ / НИЦ «Курчатовский институт». – 2011. – Режим доступа : www.nano.kiae.ru/Stuff/perspektyvy_gynka_nanotech.pdf. – Дата доступа : 15.05.2012 г.

2. Свириденко, А. И. Где найти идеи для инноваций / А. И. Свириденко // *Беларуская думка*. – 2011. – № 7. – С. 20–30.
3. *Новости науки и технологий : пресс-бюллетень / ГКНТ*. – 2011. – № 4(60). – С. 9.
4. Декларация об этических принципах научной деятельности // *Постановление Межпарламентской Ассамблеи государств – участников СНГ*. – № 37-б. – 17.05.2012.
5. Свириденко, А. Риски научно-инновационной деятельности / А. Свириденко, С. Чижик, Г. Хацкевич // *Наука и инновации*. – 2011. – № 10(104). – С. 37–39.
6. Оценка безопасности наноматериалов. Методические рекомендации [Электронный ресурс] / Библиотека всех действующих ГОСТов и национальных стандартов. – 2011. – Режим доступа : <http://www.gostrf.com/Based/52/52003/index.htm>. – Дата доступа : 15.05.2012 г.
7. Режим доступа : <http://hitech.newsru.com/article/16may2012/uscirylabs>. – Дата доступа : 15.05.2012 г.
8. Щитковец, В. Самые полезные ископаемые / В. Щитковец // *Наука и инновации*. 2006. – № 10(44). – С. 5–6.
9. Гомельский облисполком. Официальный портал [Электронный ресурс] / Гомельский областной исполнительный комитет. – 2006–2012. – Режим доступа : http://gomel-region.gov.by/gu/bottom/news/economics/ns_id=15394. – Дата доступа : 15.05.2012 г.
10. Mechanical, thermal and morfological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites / Sh. H. Wu [et al.] // *Mater. Lett.* – 2001. – Vol. 49, N 7. – P. 327–333.
11. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин [Электронный ресурс] / А. К. Микитаев [и др.] / Исследовано в России : электронный журнал. – 2004. – Т. 7. – С. 912–922. – Режим доступа : <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/083.pdf>. – Дата доступа : 15.05.2012 г.
12. Способ получения эксфолированного нанокompозита : пат. 2443723 РФ / Е. М. Антипов, В. А. Герасин, М. А. Гусева. – 2010.
13. Песецкий, С. С. Триботехнические свойства нанокompозитов, получаемых диспергированием нанонаполнителей в расплавах полимеров / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин // *Трение и износ*. – 2007. – Т. 28, № 5. – С. 500–524.
14. Structure and adhesive properties of nanocomposites based on functionalized nanofillers / A. Sviridenok [et al.] // *Acta mechanica et automatica*. – 2011. – Vol. 5, N 4. – P. 105–109.
15. Feynman, R. There's plenty of room at the bottom / R. Feynman // *Science*. – 1991. – Vol. 254. – P. 1300–1301.
16. Газета [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.gzt.ru/topnew/science/nanotehnologii-s-obledeneshimi-334164.htm>. – Дата доступа : 20.03.2010 г.
17. Берчелл, Дж. Д. Новые неорганические материалы / Дж. Д. Берчелл, Э. Келме // *В мире науки (Scientific American)*. – 1983. – № 7. – С. 51–59.
18. Синтетические клетки научили производить кремниевые частицы [Электронный ресурс] / Rumbler Media Group. – 1999–2012. – Режим доступа : <http://lenta.ru/news/2012/06/08/silicabeads/>. – Дата доступа : 15.05.2012 г.
19. Sevens, M. M. Biomaterials for bone tissue engineering / M. M. Sevens // *Materials today*. – 2008. – Vol. 11, N 5. – P. 18–25.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А. А. Бухарев^{1,2}, Д. А. Бизяев¹, Н. И. Нургазизов¹, Т. Ф. Ханипов²

¹Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) методом точечного наноиндентирования с одновременной регистрацией силовых кривых получены литографические полимерные маски с окнами заданных размеров и формы. Используя маски и технологию lift-off, на поверхности SiO₂ сформированы планарные магнитные наноструктуры в виде нанопроволок Ni шириной от 60 до 500 нм, а также массивы наночастиц пермаллоя с заданным расположением на поверхности. Методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) установлено, что с увеличением ширины нанопроволок Ni в них происходит перестройка структуры намагниченности за счет поворота намагниченности доменов. Повышение температуры образца до 260 °С позволило существенно уменьшить магнитное поле, необходимое для перемагничивания однодоменных пермалловых наночастиц.

Введение. В настоящее время большое внимание привлекают планарные магнитные наноструктуры, на основе которых создаются системы хранения информации, логические элементы и устройства спиновой электроники [1, 2]. С фундаментальной точки зрения представляет интерес передача спинового момента от электронов атомам решетки ферромагнитного металла при прохождении спин-поляризованного тока высокой плотности через такие наноструктуры, а также размерные эффекты, связанные с фазовым магнитным переходом при разогреве наноструктуры током до температуры Кюри [3].

С помощью сканирующей зондовой литографии (СЗЛ), использующей возможности современных сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ), можно получать структуры с размерами всего в десятки нанометров, т. е. такого же порядка, как и структуры, создаваемые, например методами электронно-лучевой литографии [4, 5].

Цели данной работы: 1) получить методом СЗЛ планарные структуры на основе Ni и исследовать структуры их намагниченности методом МСМ; 2) получить методом СЗЛ однодоменные наночастицы пермаллоя (Рu) и изучить методом МСМ процессы их перемагничивания в зависимости от температуры.

Результаты и их обсуждение. Представленные результаты получены с помощью СЗМ российской фирмы НТ-МДТ марки Solver P47 Pro и Solver HV. Для нанесения пленок металла на поверхность образца использовалась установка Multiprobe P (фирма Omicron), в которой мишень из металла рас-

пылялась электронным лучом в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Па. Для получения ферромагнитных наноструктур использовалась технология так называемой взрывной литографии (*lift-off*). По данной методике после формирования на поверхности образца полимерной нанопленки с окнами нужного размера и формы (литографической маски) на образец напыляется слой металла, толщина которого меньше толщины пленки, после чего маска химически растворяется [4]. В данной работе для формирования литографической маски использован модифицированный метод наногравировки [5], в основе которого лежит индентирование (продавливание) полимерной пленки зондом АСМ в точках с заранее заданными координатами при одновременной регистрации силовых кривых.

Исходный образец представлял собой фрагмент пластины Si (100), покрытый слоем SiO₂ толщиной 450 нм. На поверхности образца формировался слой полимерного резиста путем нанесения на вращающийся образец раствора полиметилметакрилата (ПММА) в хлорбензоле. После его высыхания на поверхности SiO₂ оставался слой ПММА толщиной 30–40 нм. Толщина пленки ПММА, нанесенной на поверхность, определялась с помощью АСМ по высоте ступеньки на краю пленки. Во время литографии она контролировалась по силовым кривым, отражающим взаимодействие иглы кантилевера АСМ с подложкой. По характерным перегибам на этих кривых можно определить моменты касания иглой ПММА и поверхности твердой подложки SiO₂. Соответственно, можно установить расстояние, на которое с помощью пьезодвигателя нужно опускать кантилевер, чтобы при индентировании иглой АСМ полностью продавить пленку и минимизировать вероятность разрушения зонда при взаимодействии с твердой подложкой.

Для получения в ПММА окон в виде сплошной канавки использовалось пошаговое индентирование. Последовательность точек индентирования задавалась таким образом, чтобы они находились достаточно близко друг к другу. Эксперименты показали, что для получения окна в полимерной пленке в виде непрерывной канавки с ровными краями достаточно плотности 50 точек/мкм. Для изучения процесса протекания тока через нанопроволоку необходимо было сформировать контактные площадки. С этой целью в слое ПММА стандартным методом наногравировки формировались окна 50×50 мкм, затем они соединялись канавкой с помощью пошагового АСМ-индентирования. На рис. 1 представлены АСМ-изображения литографических масок из ПММА, а также профиль одной из канавок, полученной методом пошагового наноиндентирования.

Описанным выше методом были сформированы нанопроволоки Ni, соединяющие две контактные площадки. Минимальная ширина на полувысоте полоски Ni длиной 20 мкм составила 60 нм при толщине 6 нм. АСМ-изображение фрагмента нанопроволоки Ni шириной 170 нм и толщиной 20 нм представлено на рис. 2, а. МСМ-изображение этой же нанопроволоки приведено на рис. 2, б. Из этого рисунка видно, что нанопроволока состоит из несколь-

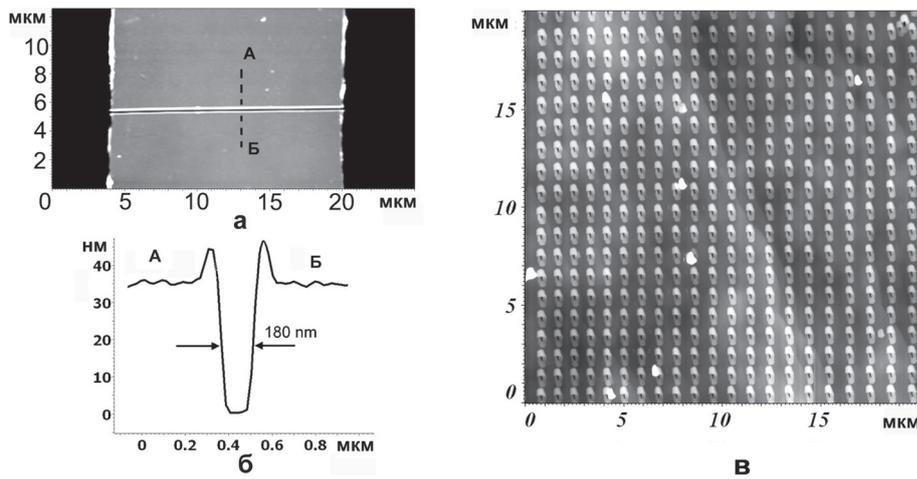


Рис. 1. АСМ-изображения литографических масок, полученных методом точечного нанондентирования в ПММА: *а* – наноканавка между двумя окнами для контактных площадок; *б* – профиль данной наноканавки вдоль линии АБ; *в* – маска из нанотверстий для последующего получения наночастиц

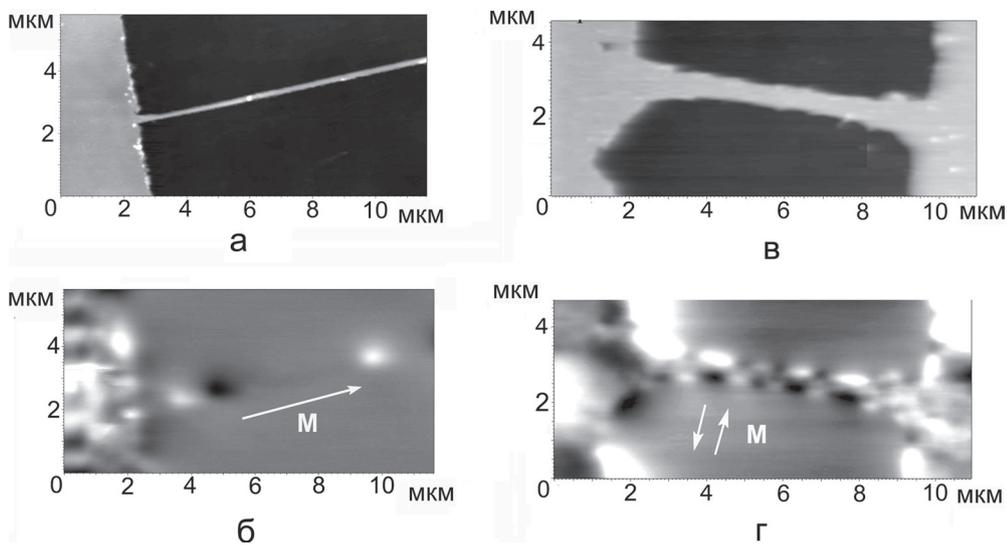


Рис. 2. АСМ-изображения (*а, в*) и соответствующие им МСМ-изображения (*б, г*) двух нанопроволок никеля шириной 170 нм (*а, б*) и 430 нм (*в, г*). Стрелками указано направление намагниченности в доменах

ких доменов, суммарный магнитный момент (M) которых направлен вдоль проволоки. Структура намагниченности проволоки изменяется при увеличении ее ширины. На рис. 2, *в, г* представлены АСМ- и МСМ-изображения нанопроволоки никеля соответственно шириной 430 нм и высотой 23 нм. Из МСМ-изображения следует, что в такой микропроволоке Ni формируется так

называемая полосатая многодоменная магнитная структура, в которой намагниченность доменов направлена перпендикулярно нанопроволоке и развернута на 180° у соседних доменов.

По-прежнему большой интерес представляют разработка и внедрение новых технологий магнитной записи, основанных на уменьшении в 3–4 раза коэрцитивной силы ферромагнитных материалов с повышением их температуры [6]. Такая технология термомагнитной записи HAMR (Heat Assistant Magnetic Recording) позволяет достичь плотности записи магнитной информации до 5 Тбит/дюйм². В настоящее время размеры области, соответствующей одному биту информации, определяются диаметром сфокусированного лазерного луча. Увеличения плотности записи можно достичь, если использовать не сплошные магнитные пленки, а отдельно расположенные однодоменные ферромагнитные наночастицы (ФМНЧ). В этом случае плотность записи будет определяться не диаметром сфокусированного светового луча, а разме-

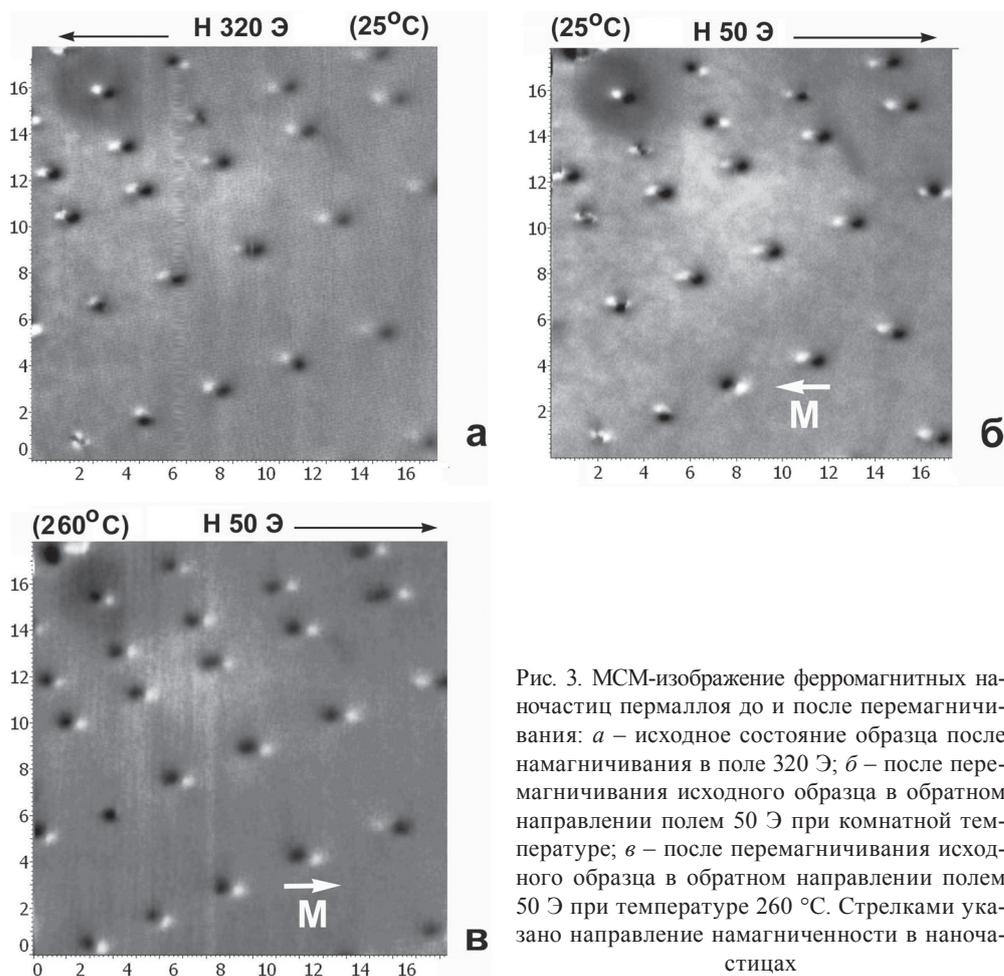


Рис. 3. МСМ-изображение ферромагнитных наночастиц пермаллоя до и после перемагничивания: *a* – исходное состояние образца после намагничивания в поле 320 Э; *б* – после перемагничивания исходного образца в обратном направлении полем 50 Э при комнатной температуре; *в* – после перемагничивания исходного образца в обратном направлении полем 50 Э при температуре 260 °С. Стрелками указано направление намагниченности в наночастицах

ром наночастиц и расстоянием между ними. В данной работе методом СЗЛ были получены ФМНЧ пермаллоя ($\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$) с размерами от 200×400 мкм до 400×800 нм при высоте в 21 нм. В зависимости от размеров и формы наблюдались ФМНЧ с однородной и вихревой структурой намагниченности, характерной для эллиптических наночастиц.

Для того чтобы повернуть намагниченность на 180° в наночастицах пермаллоя (Pу) таких размеров, необходимо магнитное поле величиной до 300 Э [7]. Поэтому исходный образец перед началом экспериментов намагничивался внешним полем $H = 320$ Э, направленным вдоль плоскости образца. На рис. 3, а представлено МСМ-изображение такого образца, из которого видно, что у 91% наночастиц намагниченность направлена в одну сторону. При комнатной температуре включение внешнего поля $H = 50$ Э в противоположном направлении перемагничивает в обратную сторону только одну небольшую наночастицу из 22, наблюдаемых на МСМ-изображении (рис. 3, б). В то же время при температуре 260°C 95% наночастиц Pу перемагничиваются внешним полем $H = 50$ Э (т. е. почти все наблюдаемые ФМНЧ, за исключением одной, наиболее крупной). Аналогичные эксперименты были выполнены при нагреве ФМНЧ до 100 , 140 и 165°C и в магнитном поле от 60 до 80 Э. Из анализа полученных результатов следует, что наиболее оптимальный размер для термомагнитной записи информации имеют наночастицы пермаллоя с латеральными размерами 300×600 нм. В зависимости от направления однородной намагниченности их можно рассматривать в состоянии «0» или «1».

Заключение. В данной работе продемонстрированы современные возможности СЗМ для получения и исследования планарных магнитных наноструктур.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт № 16.552.11.7008.

Список использованных источников

1. Zutic, J. Spintronics: Fundamentals and applications / J. F. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma // *Rev. of Modern Physics*. – 2004. – Vol. 76. – P. 323–410.
2. Field-controlled domain wall pinning-depinning effects in a ferromagnetic nanowire-nanoislands system / V. L. Mironov [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 144418–8.
3. Gatiyatov, R. G. Current-induced phase transition in ballistic Ni nanocontacts / R. G. Gatiyatov, V. N. Lisin, A. A. Bukharaev // *Appl. Phys. Letters*. – 2010. – Vol. 96. – P. 093108–3.
4. Получение магнитных микро- и наноструктур методом сканирующей зондовой литографии / А. А. Бухараев [и др.] // *Микроэлектроника*. – 2012. – Т. 41, № 2. – С. 90–97.
5. Наночастицы и нанопроволоки никеля, полученные с помощью сканирующей зондовой литографии методом точечного индентирования / Д. А. Бизяев [и др.] // *Письма в журнал технической физики*. – 2012. – Т. 38, вып. 14. – С. 8–14.
6. Jiang, Q. Size Dependences of Structures and Properties of Magnetic Materials / Q. Jiang, X. Y. Lang // *The Open Nanoscience Journal*. – 2007. – Vol. 1. – P. 32–59.
7. Construction of hysteresis loops of single domain elements and coupled permalloy ring arrays by magnetic force microscopy / X. Zhu [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 8540–8542.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В БЕЛАРУСИ

С. А. Чижик

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

Республика Беларусь, как и другие страны постсоветского пространства, находится пока в начальной фазе становления наноиндустриального кластера экономики. Тенденции развития современных микро- и нанотехнологий отражены в перечне приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. В него, в частности, включены новые оптические, волоконно-оптические и электронные, наноструктурные материалы и покрытия; научные основы создания и функционирования оптико-электронных микро- и наносистем, устройств молекулярной электроники и кремниевой фотоники и др.

В процессе реализации государственных программ по наноматериаловедению и нанотехнологиям за последнее десятилетие выполнены сотни НИР. Однако пока не преодолен разрыв между созданными научными заделами и низкой восприимчивостью производственного сектора к передовым научным результатам и коммерциализацией разработок наноиндустрии. Одним из примеров успешного доведения научных разработок до воплощения в реальные изделия является освоение производства приборов для нанодиагностики на базе сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ).

В работе анализируются достижения белорусских ученых и инженеров в области СЗМ приборостроения и развития приложений СЗМ.

Сегодня в Республике Беларусь используются десятки приборов серий «Нанотоп» и «Нанотестер» отечественного производства, которые реализуют методики СЗМ. Метод внедрен во многих институтах НАН Беларуси, вузах, заводских лабораториях НПО «Интеграл», ПО «Белкард». Белорусские приборы поставлялись и за рубеж: в Россию, Украину, Казахстан, Азербайджан, Польшу, Литву, Словению, Румынию, Францию, Индию, Китай, Вьетнам, Южную Корею, Саудовскую Аравию.

Область приборов и измерительных технологий в наномасштабе, предназначенных для использования в научных лабораториях, сегодня укомплектована надежными и многократно испытанными атомно-силовыми микроскопами (АСМ), которые способны реализовать методики нанотомографии, статической и динамической силовой спектроскопии, латеральной спектроскопии, осциллирующей трибометрии. Продемонстрированы примеры исследования материалов в нанобъеме с использованием технологий капиллярного транспорта материалов к острию АСМ-зонда. Последующее использование результатов 3D-измерений поверхности возможно при решении задач компьютерного моделирования процессов, протекающих на поверхности и в зоне контакта,

в том числе методами молекулярной динамики. Для этого создан измерительный комплекс, сопряженный с суперкомпьютерной вычислительной техникой, а также технологии передачи АСМ данных в популярные и вновь созданные программные вычислительные пакеты.

Нанотехнологии в машиностроительном комплексе Республики Беларусь могут быть внедрены посредством использования новых материалов, созданных с использованием нанотехнологий. В этом качестве поле приложений наноматериалов практически не имеет границ. Сегодня возрос интерес производителей материалов и покрытий к анализу структур и свойств материалов в наномасштабе. Нами предложено специализированное оборудование СЗМ, укомплектованное специальными сверхтвердыми зондами и зондами на основе порошковых материалов. На их базе реализованы методики наноиндентирования, наноизнашивания, наносверления, осциллирующей и латеральной трибометрии. Данные приборы могут быть сопряжены с классическими микроинденторами, что значительно повышает эффективность комплексной оценки физико-механических свойств поверхностных слоев в микро- и наномасштабах. Продемонстрированы возможности исследования свойств реальных материаловедческих объектов на примере анализа стальных кордовых микроволокон, производимых на Белорусском металлургическом заводе, а также режущих кромок сельхозтехники НПО «Гомсельмаш».

Современной тенденцией в развитии микроэлектроники является постоянное уменьшение размеров элементов интегральных микросхем вплоть до десятков нанометров, что позволяет увеличивать их информационную мощность и быстродействие. Традиционные оптические методы контроля в данной отрасли себя исчерпали. Методы электронной микроскопии требуют поддержания вакуума и не применимы при контроле изделий на промежуточных стадиях в технологических линиях. В УП «КБТМ ИТЦ» НПО «Планар» в сотрудничестве с ИТМО НАН Беларуси и ОДО «Микротестмашины» разработали и изготовили диагностический комплекс, совмещающий самые передовые методики оптической и зондовой микроскопии. Измерительный комплекс способен реализовать контроль подложек и топологий электронных интегральных схем в нанометровом диапазоне на базовых пластинах диаметром 200 мм. Комплекс включает процедуры микропозиционирования, широкий набор современных оптических методов, а также функцию АСМ. Он также содержит систему подачи зонда в необходимую зону пластины, приспособления автоматической загрузки и передвижения изделий. Комплекс в настоящее время проходит промышленные испытания на ОАО «Интеграл».

Представляются новые возможности АСМ-анализа в области биотехнологий, в частности клеточных технологий. Для работы с живыми клетками создан измерительно-технологический комплекс, который помимо АСМ включает миниатюрный биореактор, мощную оптическую систему и специальное программное обеспечение. Автоматизированная система биореактора позво-

ляет поддерживать необходимую среду обитания и температурные факторы жизнедеятельности, роста и деления клеточных культур. Оптическая система, работающая в режиме отражения и обеспечивающая трехсоткратное увеличение, и соответствующие процедуры компьютерного анализа дают богатую информацию о форме, движении, а также косвенно о состоянии и активности функционирования клеток. АСМ позволяет адресно исследовать клетки в наномасштабе и реализовывать процедуры клеточной эластометрии. Данный комплекс может быть использован для широкого круга задач в области клеточных технологий, фармакологии и нанотоксикологии и, безусловно, будет востребован в активно формируемой биотехнологической отрасли Республики Беларусь. Для развития данных работ в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси создана лаборатория биотермомеханики. Приведены примеры исследований патологических состояний клеток, эффектов воздействия на них наночастиц различной природы, которые выполнены совместно со специалистами ГУ РНПЦ «Кардиология», Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Института генетики и цитологии НАН Беларуси, РУП «Институт экспериментальной ветеринарии имени С. Н. Вышелесского», кафедры биофизики Белорусского государственного университета.

Совместно с Белорусским государственным институтом метрологии решен ряд задач нанометрологии с использованием СЗМ.

Представлены новые наработки в создании образовательных систем в области техники наноконтроля, включая технологии дистанционного проведения измерений, калибровки, диагностики и использования приборов. В Белорусском национальном техническом университете на приборостроительном факультете создана кафедра Микро-, и нанотехники, которая укомплектована необходимым оборудованием для проведения лабораторных занятий. Ведется подготовка специалистов, способных развивать, сопровождать производство и квалифицированно эксплуатировать технику СЗМ. Обучение ведется с участием ученых и инженеров НАН Беларуси. Полностью обеспечиваются потребности страны в специалистах данной квалификации.

Показаны примеры международного сотрудничества в области разработки и производства оборудования СЗМ. Обсуждаются преимущества кооперации в условиях функционирования Единого экономического пространства и Таможенного союза.

На современном этапе развития общества нанотехнологии представляют собой скорее источник возможностей, чем конечный продукт. Тем не менее нанотехнологии обладают высочайшим потенциалом экономических и социальных преимуществ, который будет реализован при создании надлежащих условий их применения. Оценивается значение освоения производства приборов нанодиагностики и nanoиндустрии в развитии новых направлений экономики Республики Беларусь.

МАГНИТНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ

В. Л. Миронов, О. Л. Ермолаева

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

В последние несколько лет наблюдается повышенный интерес к явлениям, сопровождающим движение доменных стенок (DW) в ферромагнитных нанопроволоках (NW) под действием внешних магнитных полей. Главным образом это обусловлено перспективами применения таких систем для создания элементов магнитной логики и магнитной памяти [1–4]. Информация в данных устройствах кодируется в виде направления магнитного момента в нанопроволоке, а процессы вычислений и записи-стирания связаны с переориентацией намагниченности доменов, сопровождающейся зарождением, движением и уничтожением доменных стенок. При этом одной из главных проблем функционирования таких устройств является реализация управляемого пиннинга DW.

В настоящей работе рассмотрен управляемый пиннинг-депиннинг DW в комбинированной планарной системе, которая состоит из ферромагнитной нанопроволоки и двух анизотропных (анизотропия формы) ферромагнитных наночастиц (NP), связанный с магнитостатическим взаимодействием DW с локальным полем рассеяния NP. В докладе также обсуждается возможное применение таких систем для создания магнитных логических элементов.

Геометрия исследуемых структур представлена схематично на рис. 1. Нанопроволока имеет на одном конце круглую затравочную часть (N), которая обладает более низкой коэрцитивностью и предназначена для зарождения доменов противоположной ориентации при перемагничивании во внешнем поле. Ферромагнитные частицы, расположенные вблизи нанопроволоки, служат магнитными воротами для управления пиннингом DW.

В эксперименте и моделировании исследовали системы со следующими параметрами: толщина NW и NP – 20 нм, ширина NW – 100 нм, длина NW – 3 мкм, диаметр N – 200 нм; латеральные размеры NP – 100 × 200 нм, расстояние от NP до NW – 100 нм. Микромагнитное моделирование проводили для параметров системы, соответствующих материалу CoFe: обменная константа $J = 3 \cdot 10^{-6}$ эрг/см, намагниченность насыщения $M_S = 1900$ Гс.

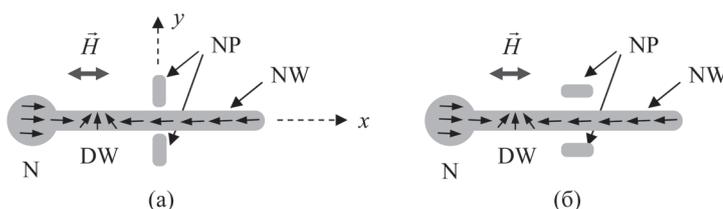


Рис. 1. Схематическое изображение NW–NP-систем: а – система I; б – система II

Нами проделаны численные расчеты профиля энергии системы E_{NW} от положения доменной стенки, что позволило оценить величину энергии пиннинга и поля депиннинга для различных конфигураций намагниченности NP. При расчетах использовалась модель жесткой доменной стенки. На рис. 2 представлены результаты моделирования системы I (рис. 1, a) при различной

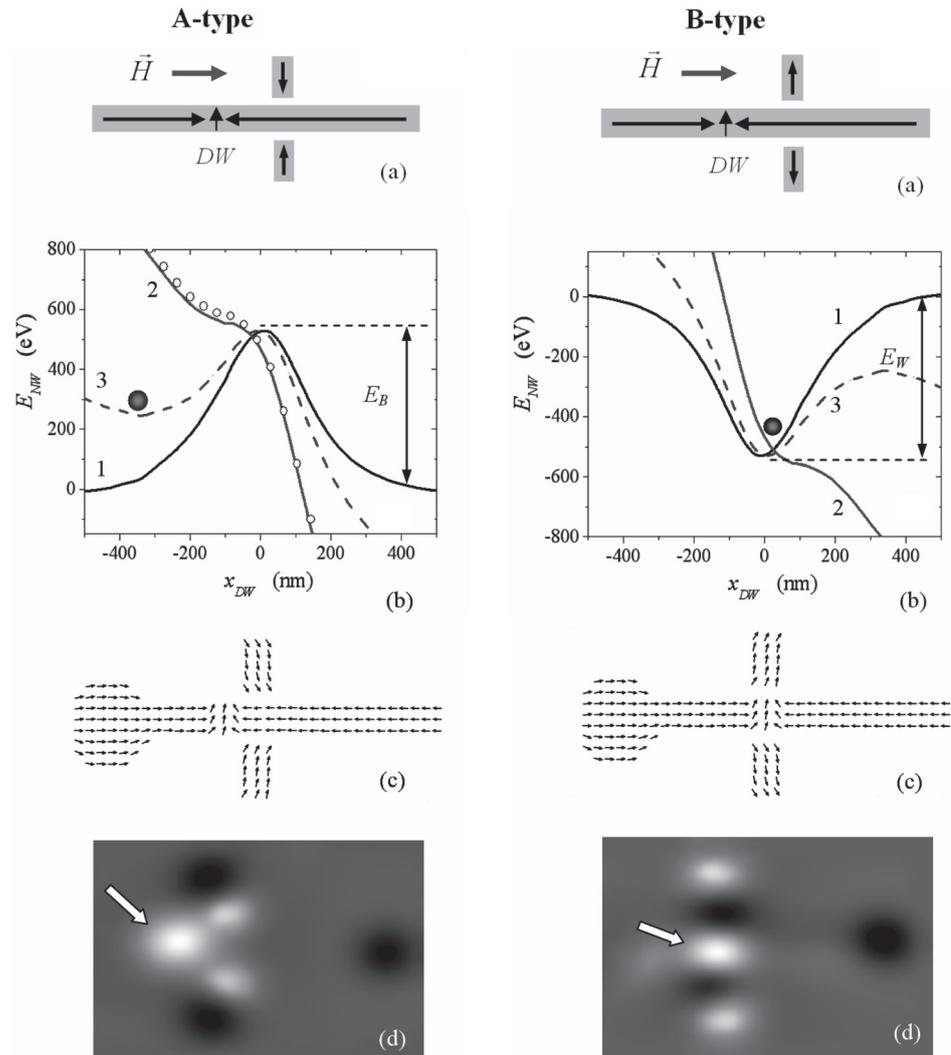


Рис. 2. Моделирование системы I: *a* – конфигурация намагниченности двух типов; *b* – соответствующие профили энергии системы для различных значений внешнего магнитного поля: 1 – энергия в нулевом магнитном поле; 2 – энергия в магнитном поле, равном полю депиннинга; 3 – энергия в поле, составляющем половину поля депиннинга; *круж* – положение доменной стенки; *c* – модельное распределение намагниченности в поле, равном полю зарождения DW, демонстрирующее пиннинг доменной стенки; *d* – соответствующие модельные распределения MCM-контраста (указаны стрелками)

конфигурации магнитных моментов. В этом случае величины потенциального барьера и глубина потенциальной ямы равны и поля депиннинга совпадают. Результаты аналогичных расчетов для системы II приведены на рис. 3.

Как показали расчеты, с одной стороны, в системе I энергия пиннинга DW на барьере и в потенциальной яме одинакова и соответствующие поля депиннинга равны. На основе такой системы можно реализовать логический элемент, выполняющий операцию «Исключающее ИЛИ» («XOR»). С другой стороны, в системе II энергия пиннинга DW на барьере в 2 раза меньше, чем энергия пиннинга в потенциальной яме. Это приводит к интересной возможности реализации на основе данной структуры двух различных логических элементов. Если рабочее магнитное поле меньше, чем поле депиннинга, обусловленное барьером, то реализуется выполнение операции «XOR». Однако, если рабочее магнитное поле больше, чем поле депиннинга, обусловленное

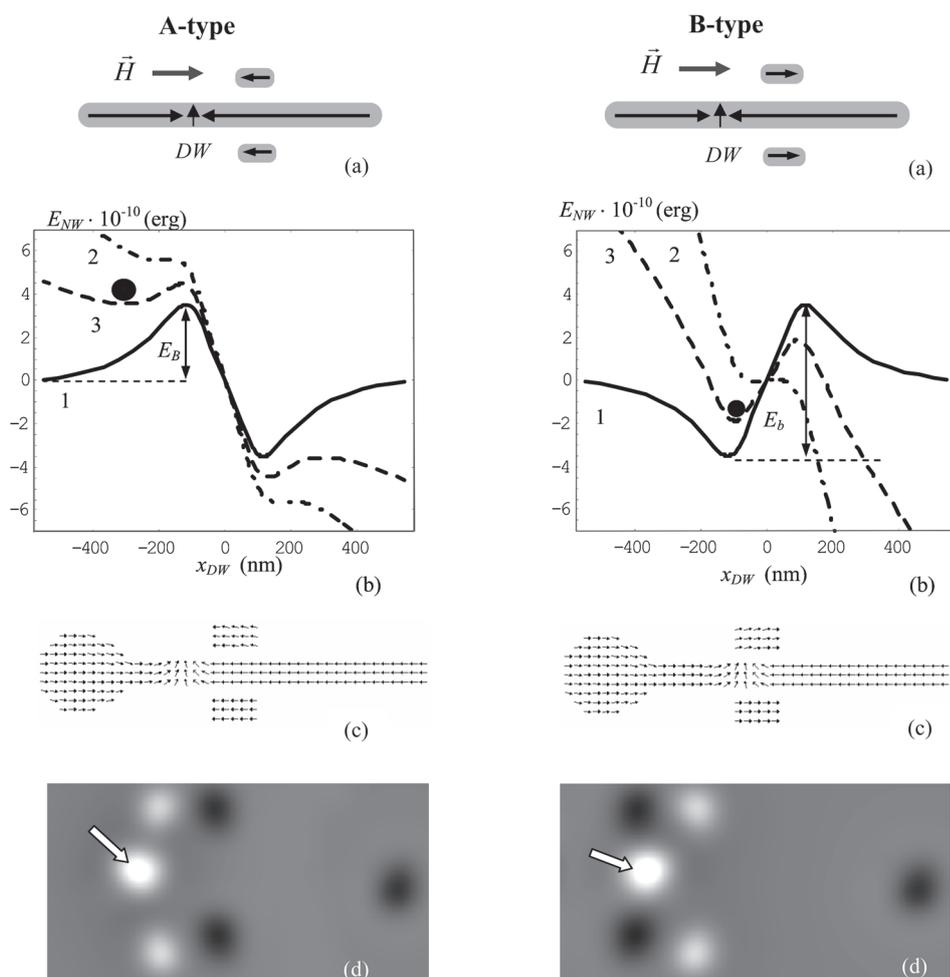


Рис. 3. Моделирование системы II. Обозначения те же, что и на рис. 2

барьером, но меньше, чем поле депиннинга, обусловленное потенциальной ямой, то реализуется выполнение операции «OR».

Нами были проведены экспериментальные исследования магнитно-силовой микроскопии (МСМ) особенностей пиннинга DW в таких системах [2]. В качестве примера на рис. 4 приведены МСМ-изображения, иллюстрирующие пиннинг DW на полях рассеяния, создаваемых наночастицами.

Кроме того, нами проведены эксперименты по изучению взаимодействия DW с полем зонда магнитно-силового микроскопа. Показана возможность контролируемого перемещения DW вдоль NW под действием магнитного поля зонда МСМ. Вначале DW пинниговалась на NP, а затем перемещалась вдоль NW при МСМ-сканировании с низкими высотами в нулевом внешнем магнитном поле. Результаты экспериментов по перемещению DW под действием поля МСМ зонда приведены на рис. 5.

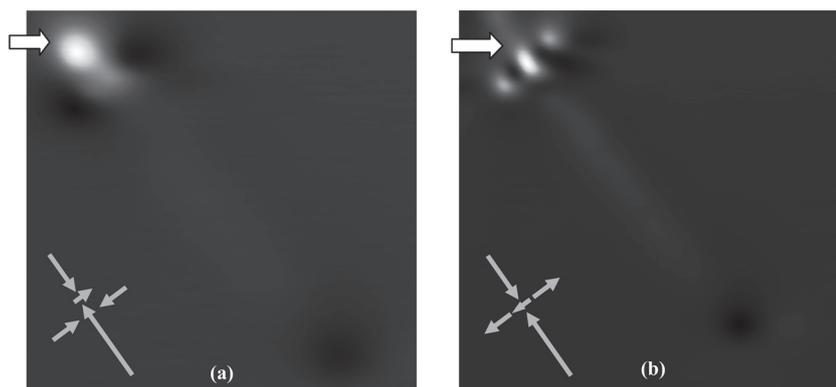


Рис. 4. МСМ-изображения системы I с различной конфигурацией магнитных моментов NP (указаны стрелкой слева вверху): *a* – пиннинг DW на барьере вблизи частиц; *b* – пиннинг в потенциальной яме между частицами. Пространственная конфигурация магнитных моментов NW и NP показана схематически (слева внизу)

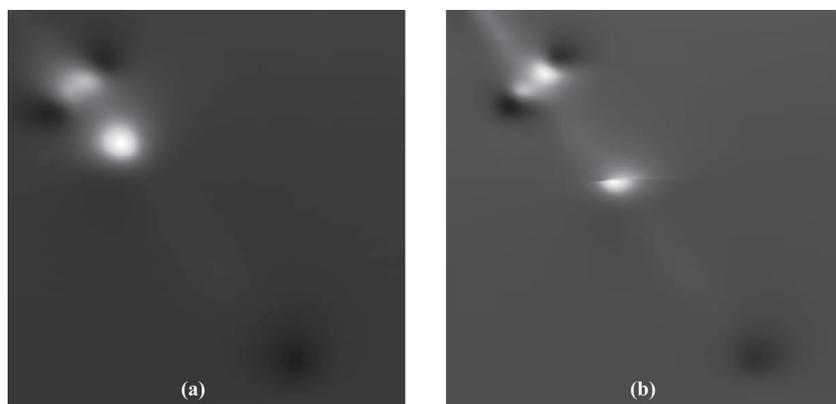


Рис. 5. Последовательные МСМ-изображения системы I, демонстрирующие смещение DW под действием поля МСМ зонда: *a* – DW смещена зондом из области пиннинга на магнитных NP; *b* – новое положение DW после дополнительного смещения

Таким образом, в работе представлены результаты микромагнитного моделирования и экспериментальных исследований систем с контролируемым пиннингом DW на основе ферромагнитных нанопроволок и наночастиц. Показана возможность создания магнитных логических элементов, работающих на принципе управляемого пиннинга DW.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Климову, В. В. Рогову, С. Н. Вдовичеву, Е. В. Скороходову за подготовку образцов, И. А. Шерешевскому, И. М. Нефедову и И. Р. Каретниковой за помощь в микромагнитном моделировании, а также А. А. Фраерману за неослабевающий интерес к данной работе и участие в многочисленных полезных обсуждениях на данную тематику.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-02-00434), Федерального агентства по образованию Российской Федерации и Президиума Российской академии наук в рамках программы «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

Список использованных источников

1. Magnetic domain-wall logic / D. A. Allwood [et al.] // Science. – 2005. – Vol. 309. – P. 1688–1692.
2. Field-controlled domain wall pinning-depinning effects in ferromagnetic nanowire-nanoislands system / V. L. Mironov [et al.] // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 85. – P. 144418 1–9.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Т. Е. Суханова¹, М. Э. Вылегжанина¹, С. В. Валужева¹, М. П. Соколова¹,
А. А. Кутин¹, А. Я. Волков¹, Л. Н. Боровикова¹, М. Л. Гельфонд²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
²ФГБУ «Научно-исследовательский институт онкологии им. Н. Н. Петрова»
Минздравсоцразвития, Санкт-Петербург, Россия

Введение. Высокий уровень онкологических заболеваний является одной из самых серьезных проблем нашего времени. Поэтому учеными во многих странах мира ведутся интенсивные поиски и разработки лекарственных средств и препаратов, способных избирательно убивать раковые клетки, не принося вреда здоровым. Альтернативой хирургическому вмешательству, сопровождаемому, как правило, химио- и радиационной терапией, которые чрезвычайно вредны для человеческого организма, становятся методы комплексной диагностики и программируемой доставки лекарств к больным органам, развиваемые в последние годы на базе бионанотехнологий. Наиболее перспективным является применение наноматериалов для диагностики и лечения онкологии-

ческих заболеваний в фотодинамической терапии (ФДТ) [1]. Это значительно более щадящий метод в клинической практике, чем хирургия или радиационная терапия. Метод ФДТ основан на возбуждении лазерным, УФ- или ИК-излучением фотосенсибилизатора (ФС), предварительно введенного в ткани организма и преимущественно аккумулирующегося в опухоли. Последующее воздействие излучения приводит к возбуждению молекул ФС и образованию цитотоксичного синглетного кислорода, активно участвующего в окислении биологического материала. В качестве сенсбилизаторов в ФДТ обычно используют производные порфирина, недостатком которых является склонность к агрегированию в водной среде, что значительно снижает их эффективность [2]. В результате на практике увеличивают дозу ФС, что приводит к нежелательным побочным эффектам. Другие используемые в настоящее время ФС нестабильны и, как правило, высокотоксичны, что ограничивает их применение в клинической практике. Эти обстоятельства диктуют необходимость создания принципиально новых светочувствительных материалов для ФДТ.

В настоящее время нами проводятся работы по синтезу и изучению структуры и свойств нового поколения наноматериалов для избирательной ФДТ на основе гибридных наноструктур с наночастицами селена и селенида цинка, сформированных в водных растворах физиологически активных полимеров различной природы и фотосенсибилизатора второго поколения – фотодитазина (ФД), который является одним из наиболее эффективных отечественных препаратов, используемых в ФДТ [3–7].

Как известно, физико-химические свойства и биологическая активность таких наноматериалов определяется рядом параметров, главными из которых являются форма, размеры, структура и состояние поверхности. Большие возможности в определении этих характеристик для мультифункциональных биологически активных наносистем имеет метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Цель данной работы – провести АСМ-исследование морфологии новых органо-неорганических наносистем на основе наночастиц нуль-валентного селена (Se^0) и селенида цинка (ZnSe), стабилизированных водорастворимыми полимерами различной природы и сформированных как в растворе, так и на поверхности твердотельных подложек. Эти системы являются базовой компонентой для разработки нанотехнологии получения мультифункциональных биологически активных наноструктур для ФДТ.

Материалы и методы исследования. Бинарные наноструктуры на основе наночастиц Se^0 с полимером получали восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой согласно методике, изложенной в работе [6]. Бинарные наноструктуры ZnSe /полимер получали в ходе гидротермального окислительно-восстановительного синтеза с использованием в качестве восстановителя гидразин-гидрата [7]. В качестве полимерных стабилизаторов использовали неионогенный полимер поли(N-винил-2-пирролидон) (ПВП) с молекулярной массой $M_M = 55\ 000$ или ионогенный (полианион) – полиме-

такриловую кислоту (ПМАК) с ММ = 35 000 и полиэтиленгликоль (ПЭГ) с ММ = 30 000. Тройные гибридные системы получали путем введения в водные растворы бинарных наносистем различного количества фотосенсибилизатора ФД (от 1 до 5 мас.%).

Измерения оптической плотности D водных растворов ФД, бинарных и тройных наносистем проводили на спектрофотометре «Specord M40» (Карл Цейс Йена, Германия) в диапазоне длин волн 200–800 нм с толщиной фотометрического слоя 1 см. Концентрацию полимера в водном растворе варьировали в диапазоне 0,002–0,010 мас.%.

Изучение топографии поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов бинарных и тройных наносистем на поверхности твердотельных подложек (слюда и стекла), проводили методом 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. При нанесении полимерных наноструктур из раствора на твердотельные подложки для исследования в АСМ необходимо учитывать целый ряд факторов, которые существенно влияют на структурно-морфологические характеристики наблюдаемых структур, что осложняет анализ результатов, затрудняет их воспроизводимость и может приводить к артефактам. Большое влияние при этом оказывают процессы нанесения и высушивания тонких пленок, сопровождаемые неконтролируемым изменением локальных концентраций препарата, неполное удаление растворителя, присутствие воды на подложке с адсорбированными макромолекулярными агрегатами, а также характер взаимодействия с подложкой.

Выбор подложек для АСМ достаточно ограничен. Основной подложкой, используемой для АСМ-исследований полимерных и биообъектов, является слюда, имеющая гидрофильную поверхность с атомарно-гладкими участками микронных размеров. Однако отрицательный заряд поверхности и значительные деформирующие адгезионные силы при адсорбции и высушивании могут значительно изменять морфологию адсорбированных структур. Наряду со слюдой используются также высокоориентированный пиролитический графит, кремний и стекло.

До сих пор влияние типа подложки на наблюдаемую в АСМ структуру полимерных и биообъектов остается малоизученным. Важным с методической точки зрения является вопрос: какая из подложек наиболее подходит для приготовления препаратов гибридных наносистем для получения стабильных и четких АСМ-изображений при сканировании одиночных гибридных наноструктур. Ранее в работе [7] нами было проведено АСМ-исследование бинарных и тройных наносистем на основе наночастиц ZnSe и разных (био)поли-

мерных стабилизаторов (БСА, ПМАК и ФД), адсорбированных на кремниевую подложку. В данной работе исследуются тонкие пленки, полученные из водных растворов наносистем, высаженные на поверхность кристаллической слюды и аморфного стекла.

При анализе АСМ-изображений поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов бинарной наносистемы аморфный селен (Se^0) с фотосенсибилизатором ФД ($\text{Se}^0/\text{ФД}$) на слюде (рис. 1, *а-г*) и стекле (рис. 1, *д-з*), видно, что при смене типа подложки происходят значительные изменения размеров, формы и общего характера расположения формирующихся наноструктур на данных изображениях. На слюде образуются стержневидные наночастицы толщиной 140 ± 20 нм, длиной 400–500 нм, высота которых над поверхностью подложки составляет 15–20 нм. Обнаружены как изолированные наноструктуры, так и их агрегаты микронных размеров, состоящие из слипшихся частиц. При этом все стержневидные наночастицы расположены параллельно друг другу и ориентированы в одном направлении вдоль оси стержня.

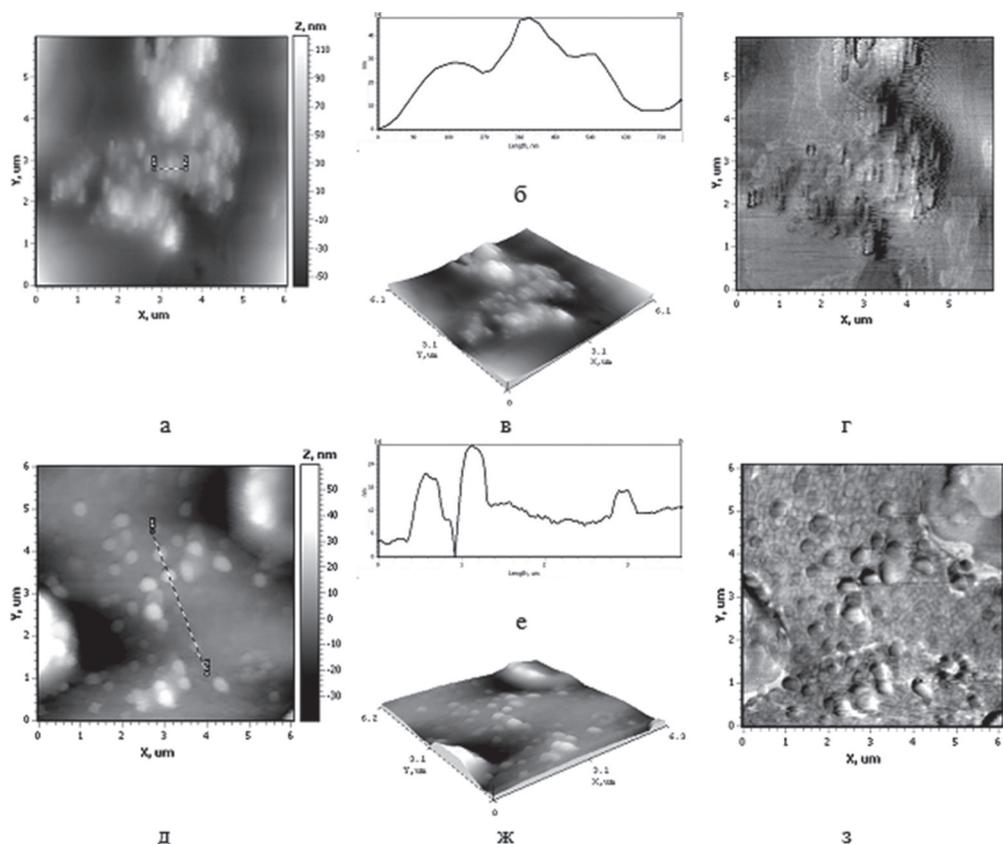


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности тонкой пленки наносистемы $\text{Se}/\text{ФД}$, полученной из водного раствора на слюде (*а-г*) и на стекле (*д-з*): *а, д* – топография поверхности; *б, е* – профили выделенных участков; *в, ж* – 3D-изображения; *г, з* – контраст латеральных сил

Совершенно иная картина наблюдается на стекле (рис. 1, δ - ε), где встречаются спорадически распределенные по поверхности подложки наноструктуры сферической формы диаметром 240 нм, высотой 5 или 10 нм и их агрегаты. Согласно результатам рентгенофазового анализа этих образцов они имеют аморфную структуру. По данным динамического светорассеяния эта наносистема в растворе образует наноструктуры сферической формы.

Другими словами, при адсорбции и последующем высушивании на поверхности слюды может происходить сильная деформация (сжатие) гибридных наноструктур, приводящая к изменению их формы, и ориентация оси наностержней вдоль одного направления. Напротив, на подложке из аморфного стекла не происходят заметные изменения как формы наноструктур, так и степени их компактизации. При этом наноструктуры достаточно равномерно распределяются по поверхности подложки.

В плане сопоставления влияния природы подложек на АСМ-изображения были синтезированы и исследованы бинарные наносистемы ZnSe/ПМАК и Se/ПМАК, адсорбированные на слюде и стекле (рис. 2). На АСМ-изображениях тонкой пленки, полученной из раствора бинарной наносистемы ZnSe/ПМАК (рис. 2, a - $г$) на подложке из слюды четко видны две популяции достаточно хорошо изолированных наноструктур, имеющих четкую вытянутую форму, которые ориентированы в одном направлении вдоль главной оси. Длина наноструктур крупной популяции составляет 300–400 нм, ширина их практически одинакова и равна 200 ± 10 нм, высота – 30 нм. Мелкие наноструктуры примерно в 2 раза меньше: их длина составляет 200 нм, ширина – 100, высота – 10 нм. Видно, что эти структуры имеют сложную морфологию и состоят из двух-трех субъединиц одинаковых размеров.

На поверхности стекла общий характер морфологии наносистемы ZnSe/ПМАК (рис. 2, δ - ε) сохраняется, однако наноструктуры формируют более компактную пленку и плотно соприкасаются друг с другом, что затрудняет определение их размеров. Видно, что адсорбированные на стекле наноструктуры имеют большую протяженность – их длина может достигать 1 мкм, они также состоят из нескольких субъединиц, образующих цепочечные агрегаты, а ширина остается такой же, как и на слюде – 200 нм. Высота наноструктур несколько больше (до 40–50 нм), что, по-видимому, вызвано взаимным налеганием наноструктур.

В случае адсорбции на поверхности стекла бинарная наносистема Se/ПМАК (рис. 2, $и$ - $м$) формирует сплошную тонкую пленку с изолированными наноструктурами с четкой сферической формой, внедренными в полимерную матрицу. Оценка размеров наноструктур дает среднее значение диаметра 240 ± 10 нм, а высоты – 50 нм.

На рис. 3 приведены типичные АСМ-изображения тонких пленок, полученных из растворов тройной наносистемы ZnSe/ПМАК/ФД, представляющей интерес в качестве препарата для ФДТ, на поверхности слюды. В режиме топографии (рис. 3, a) хорошо видны очень плотно прилегающие друг к другу

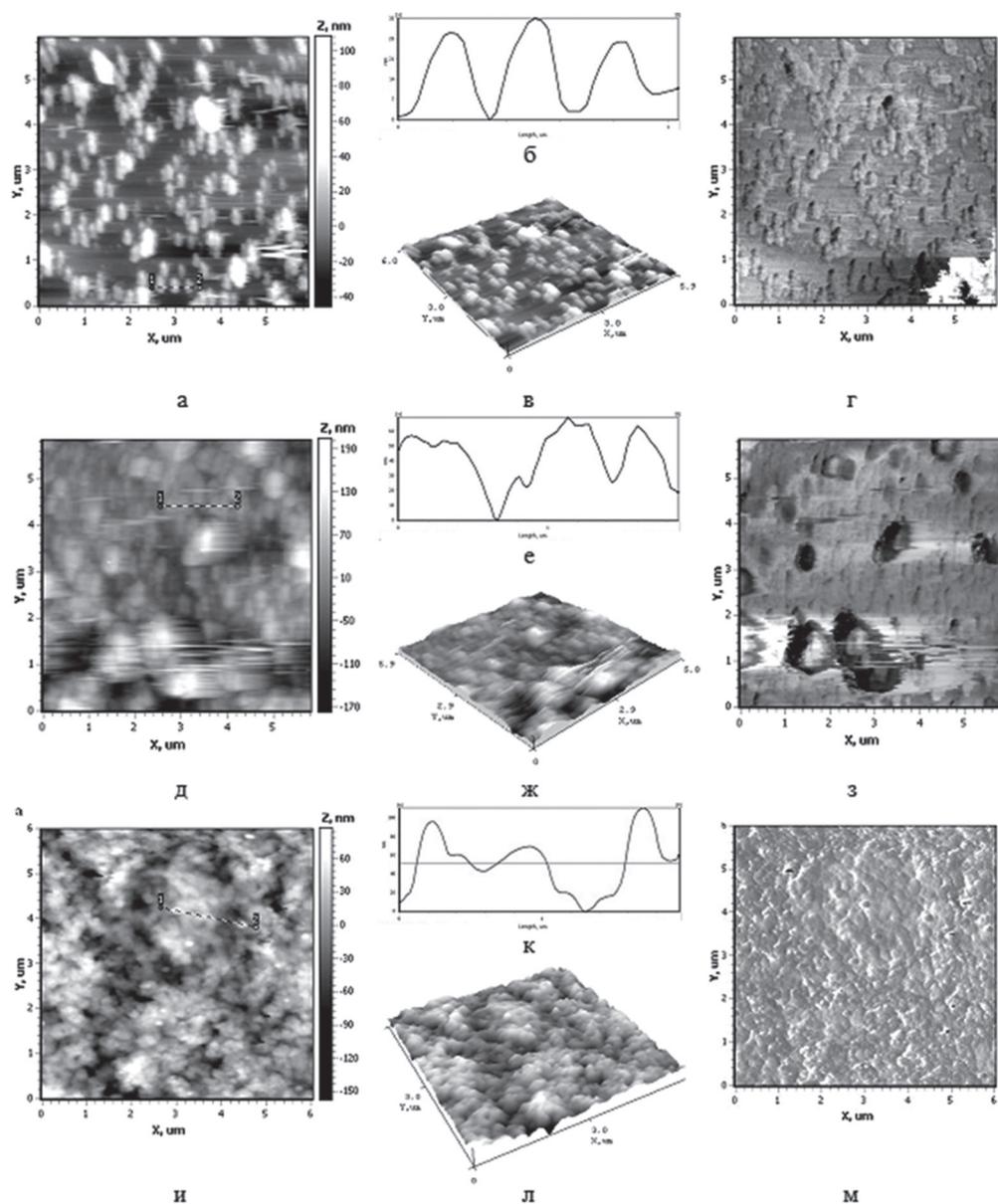


Рис. 2. АСМ изображения поверхности тонких пленок наносистемы ZnSe/ПМАК, полученных из водного раствора на слюде (а–г) и на стекле (д–з), и системы Se/ПМАК, полученной из водного раствора на стекле (и–м); а, д, и – топография поверхности; б, е, к – профили выделенных участков; в, ж, л – 3D-изображения; г, з, м – контраст латеральных сил

наноструктуры вытянутой формы. Оценка поперечных размеров по профилю выделенного участка поверхности (рис. 4, б) дает значение 200 ± 5 нм, что практически совпадает с шириной наноструктур, обнаруженных в двойной наносистеме ZnSe/ПМАК. Напротив, высота наноструктур тройной наноси-

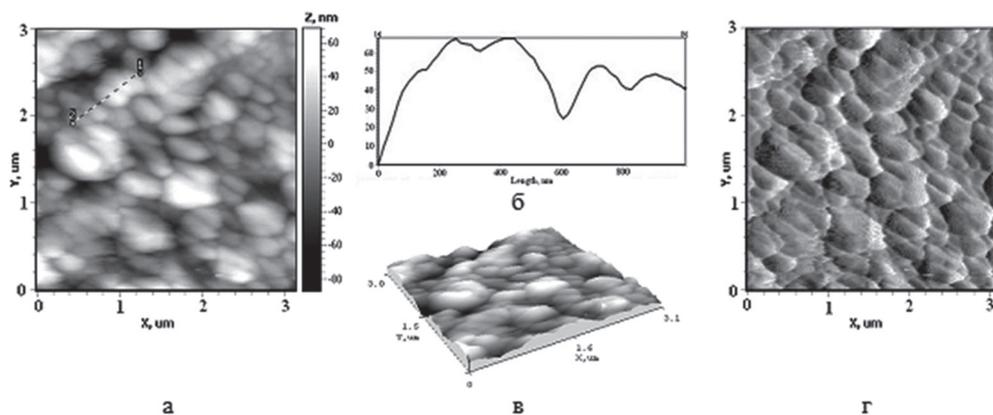


Рис. 3. АСМ изображения поверхности тонкой пленки тройной наносистемы ZnSe/ПМАК/ФД, полученной из водного раствора на блюде (a – d); a – топография поверхности; b – профиль выделенного участка; c – 3D-изображение; d – контраст латеральных сил

стемы составляет 50 ± 10 нм, что в 2–3 раза больше, чем в бинарной наносистеме. Это может быть вызвано как изменением гидрофильно-гидрофобного баланса в системе в результате введения ФД, так и налеганием наноструктур при высаживании на подложку. При этом наноструктуры имеют гладкую поверхность, что хорошо видно на изображении контраста латеральных сил (рис. 3, d).

Оценку перспективности применения синтезированных наносистем в ФДТ проводили методом УФ-спектроскопии. На рис. 4 приведены кривые зависимости оптической плотности D от длины волны λ для бинарного Se/ФД (рис. 4, a)

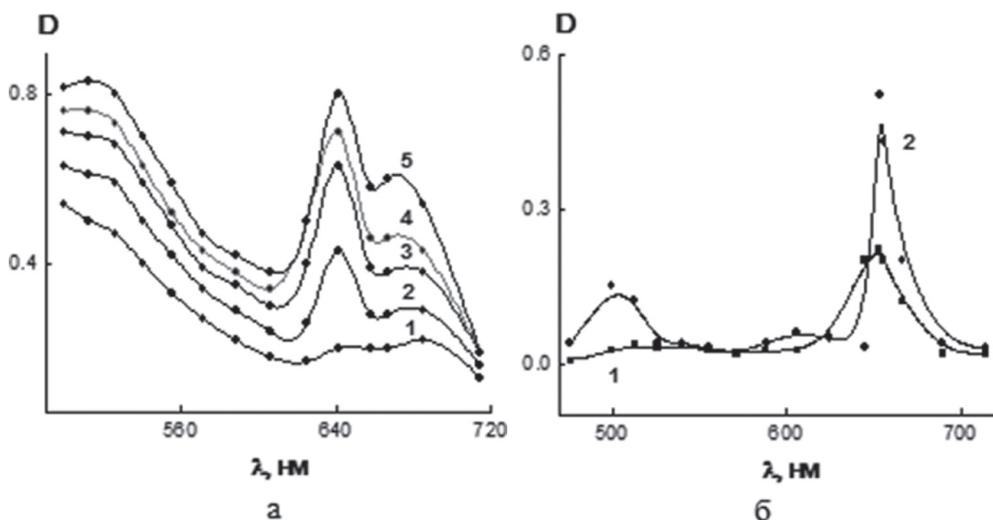


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ для: a – наносистемы Se/ФД с содержанием ФД 1 мкл (кривая 1); 2 мкл (кривая 2); 3 мкл (кривая 3); 4 мкл (кривая 4); 5 мкл (кривая 5); b – исходного ФД (кривая 1) и тройной наносистемы ZnSe/ПМАК/ФД (кривая 2)

и тройного комплексов ZnSe/ПМАК/ФД (рис. 4, б). Сравнение спектров для наносистемы Se/ФД показывает увеличение интенсивности пиков в области длин волн $\lambda = 320\text{--}560$ нм (полосы Core) и в области $\lambda = 640\text{--}680$ нм при увеличении концентрации фотосенсибилизатора ФД в растворе – от 1 мкл/мл (рис. 4, а, кривая 1) до 5 мкл/мл. Для тройной наносистемы ZnSe/ПМАК/ФД (рис. 4, б, кривая 2) характерно появление двух пиков в областях длин волн $\lambda = 470\text{--}530$ нм и $\lambda = 570\text{--}620$ нм, а также увеличение интенсивности пика при $\lambda = 660$ нм по сравнению со свободным ФД. Таким образом, наносистема ZnSe/ПМАК/ФД дает более сильный отклик в требуемом для ФДТ диапазоне длин волн 640–680 нм – «окно прозрачности тканей».

Заключение. Исследованные методом АСМ гибридные органо-неорганические наноструктуры имеют разные структурно-морфологические характеристики при нанесении на подложки разных типов – слюду или стекло. На подложках из кристаллической слюды получены стабильные АСМ-изображения бинарных наноструктур ZnSe/ПМАК, Se/ПМАК и тройной наноструктуры ZnSe/ПМАК/ФД.

В случае адсорбции бинарной наносистемы Se⁰/ФД на поверхность слюды происходит изменение сферической формы наноструктур (детектируемой в растворе методами молекулярной оптики) на вытянутую стержневидную форму. При этом высота адсорбированных на слюде наноструктур в 2–3 раза больше, чем на стекле. Это указывает на сжатие и возможную кристаллизацию системы Se⁰/ФД, вызванную подложкой из слюды.

Охарактеризованы оптические свойства растворов наноструктур и показано, что тройная наносистема ZnSe/ПМАК/ФД является перспективной для использования в ФДТ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 10-03-01075.

Список использованных источников

1. Гельфонд, М. Л. Фотодинамическая терапия в онкологии / М. Л. Гельфонд // Практическая онкология. – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 204.
2. Pegylated tetraarylporphyrin entrapped in liposomal membranes : A possible novel drug-carrier system for photodynamic therapy / М. Kerczynski [et al.] // Colloids and Surfaces B : Biointerfaces. – 2006. – Vol. 49. – P. 22.
3. Атомно-силовая микроскопия селеносодержащих наноструктур на основе водорастворимых полимеров / Т. Е. Суханова [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 35.
4. Гибридные полимерные наносистемы на основе селенида цинка – перспективные материалы для фотодинамической терапии в онкологии / Т. Е. Суханова [и др.] // Высокие технологии. Фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине : I Междунар. науч.-практ. конф. – Санкт-Петербург, 2010. – Т. 4. – С. 174.

5. Formation of Water-Soluble ZnSe/PMAA/Photosensitizer Complexes in Novel Hybrid Nanosystems for Photodynamic Therapy / T. Sukhanova [et al.] // Abst. 14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes MMC-14. – Helsinki, 2011. – P. 64.

6. Морфология и термодинамические характеристики селеносодержащих наноструктур на основе полиметакриловой кислоты / С. В. Валуева [и др.] // Журнал физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 9. – С. 1619–1623.

7. Атомно-силовая микроскопия гибридных наносистем для фотодинамической терапии в онкологии / Т. Е. Суханова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – Т. 12.

MEASURING A FERROELECTRIC HYSTERSIS USING THE RT66A SYSTEM AND THE SAWYER–TOWER CIRCUIT

Vo Thanh Tung¹, Nguyen Trong Tinh², Nguyen Hoang Yen¹,
Ton That Dung¹

¹Hue University of Sciences, Hue city, Vietnam

²Institute of Applied Physics and Scientific Instrument of Vietnamese Academy of Science and Technology, Vietnam

This paper presents a method for determining the dependence of polarizations on electric field (the ferroelectric hysteresis, the P–E curve) of piezoelectric materials. We investigate the P–E curves of these ceramics by using a computer-controlled virtual-ground mode circuit (Radiant Technologies RT66A unit) and a modified Sawyer-Tower circuit. The results are controlled and saved automatically. Furthermore, the results may serve an important reference to estimate the accuracy of the measures of the ferroelectric hysteresis.

Introduction. The original Sawyer–Tower circuit [1] has been in use for obtaining hysteresis loops of ferroelectric crystals for more than sixty years. It is a very practical circuit to characterize ferroelectrics and to study fundamental phenomena such as spontaneous polarization, corrective field and polarization reversal mechanisms in general [2].

In the original circuit, however, no provision was taken to eliminate and/or compensate the different contributions currently superimposed on the ferroelectric response to the applied field, such as non-linear conductivity of the samples under study, signal phase differences etc. These contributions deform the hysteresis loops to some extent and in some cases have even led to misinterpretation of the ferroelectric character of some crystals [3].

Today with the rapid development of science and technology, the devices to test and evaluate the hysteresis loops of ferroelectric are also essential.

In this paper, a relatively simple modification of the original Sawyer–Tower circuit is presented. We also have incorporated some features proposed in the past by Sinha [4],

Mestner [5], Tanaka et al. [6] enabling thus our circuit to compensate the insulation resistance and linear capacitance of the ferroelectric sample. Furthermore, a computer-controlled virtual-ground mode circuit (Radiant Technologies RT66A [7] unit) is also used to compare these measure systems. With these new versions, which are simpler and less expensive than those mentioned above, it is possible to read and save spontaneous polarization values directly from the digital oscilloscope, which are obtained automatically and could be processed by original software.

Test device and measuring methods. Under the principle of the Sawyer Tower circuit, we use a capacitor connected in series to the sample with integrated circuit (fig. 1, *a*) to determine the charge polarity; connect the circuit to a function generator and digital storage oscilloscope TDS1000B Series (fig. 1, *b*). Sawyer–Tower circuit method has been used for a long time, and it’s still fairly consistent results, especially when one changes the component values to obtain more accurate measurements. The measurement was carried out at room temperature.

Fig. 1, *b* displays the experiment board to a function generator and other side to an oscilloscope that is much more modern. The ferroelectric hysteresis (P – E) loops were measured by using a Sawyer–Tower circuit as shown in fig. 2, *b*. We use the function generator to driving an AC waves that the amplitude, the frequency and the pattern of the ones can be changed automatically. The oscilloscope is set to show the stimulus and the response signals as a function of time (fig. 2, *a*). The stimulus sine wave (X) is the bottom trace on the oscilloscope. The top trace is the voltage across the sense capacitor (Y). Notice that the top trace does not have the same shape as the stimulus sine wave. The ferroelectric capacitor is modulating the stimulus wave. A triangular wave can also be used for the stimulus. Triangular waves work very well and are, in fact, the preferred stimuli used by research-level ferroelectric testers. The modulation by the ferroelectric capacitor is particularly apparent when the stimulus function is a triangular wave.

In addition, determination of the nature of the sample material increasingly requires high accuracy, here we measure the electrical polarization loops of ferroelectric materials in order to determine the properties of ferroelectric materials by using the

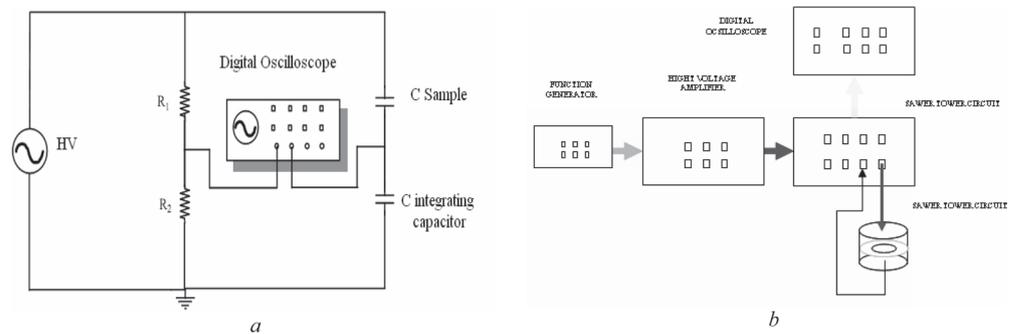


Fig. 1. Schemas of the Sawyer–Tower loop system: *a* – theoretical blocks; *b* – building blocks

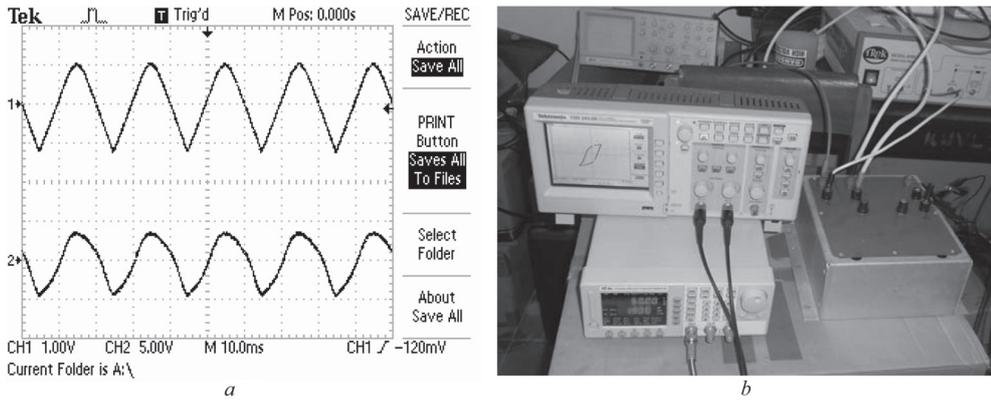


Fig. 2. Picture of the modulation of the stimulus triangular wave on the ferroelectric capacitor (a); the measure system and the result of hysteresis loop on oscilloscope (b)

Radiant Technologies RT66A system with the Virtual Ground measuring system (VGMS) [7]. In the VGMS the sense capacitor is replaced with the measurement circuit shown in fig. 3, a. In this configuration, the transimpedance amplifier maintains the Precision Return terminal at a Virtual Ground potential. All of the charges that flows through the sample as a result of the applied drive voltage is collected by the integrator circuit (Current to Voltage Convert). The voltage generated on the output of the integrator is measured then and translated into the test results which are displayed by the software in the Control PC.

The piezoelectric ceramics are investigated in this study. The parameters of the samples such as shrinkage and density were checked. The samples were sharpened with the thick 1 mm, polished, then lapped with silver paste. The specimens were polished for measurement of the piezoelectric properties in a silicone oil bath at 120 °C by applying a dc electric field of 3 kV/mm for 30 min. The specimens were aged for 48 h prior to testing.

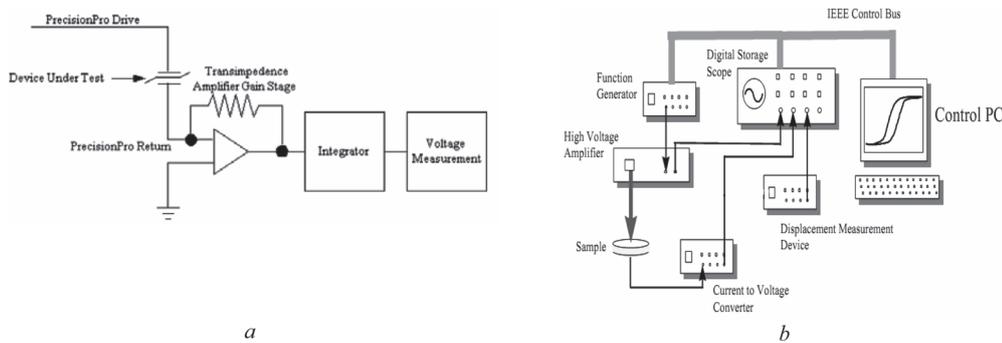


Fig. 3. Principle of the VGMS (a); the Radiant Technologies RT66A system with the VGMS (b)

Results and Discussion. A polarization-electric field (P - E) hysteresis loops of ceramics with «hard» and «soft» variations using Sawyer–Tower circuit is illustrated in fig. 4. From the hysteresis loops for the ceramic with «soft» variations, the applied voltage on the sample (1500 V), the peak-peak voltage on the channel X and the channel Y of the digital oscilloscope ($V_{pp} = 13.9$ V and $V_{pp} = 186$ V respectively) are determined. Similar for the ceramic with «hard» variations (the applied voltage on the sample (1500 V), the peak-peak voltage on the channel X and the channel Y of the digital oscilloscope ($V_{pp} = 13.6$ V and $V_{pp} = 56.8$ V respectively). Furthermore, from the received results, the remanent polarization (P_r), the spontaneous polarization (P_s) and the coercive field (E_c) are determined. Especially, the experiment data may be saved with the digital oscilloscope; therefore it is not difficult to determine the necessary parameters by using the other process program (Origin 7.5 program).

To the ferroelectric properties of the sample, we have to define the parameters of hysteresis loop such as P_r , E_c , P_s from the results in fig. 5, a , b . The dependence of polarization on voltage are displayed in fig. 5, c , d .

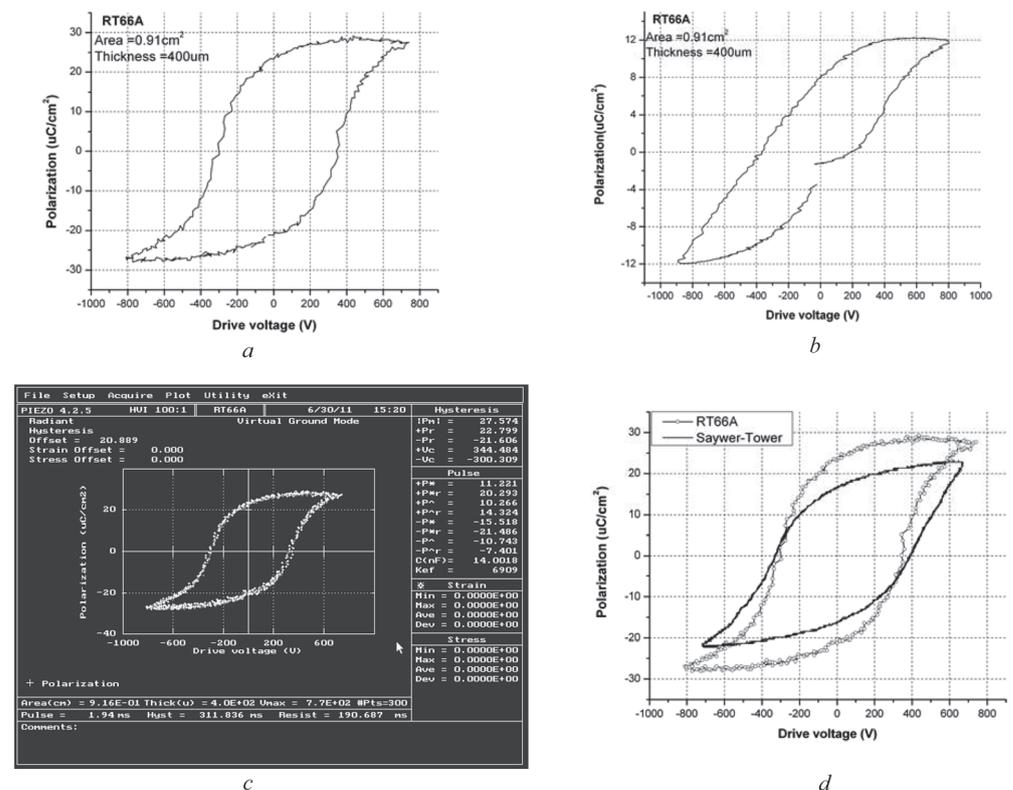


Fig. 4. Hysteresis loops of ceramics with «soft» (a) and «hard» (b) variations using RT66A system, the program to define the parameters of a hysteresis loop (c), the comparison results of the RT66A and the Sawyer–Tower circuits (d)

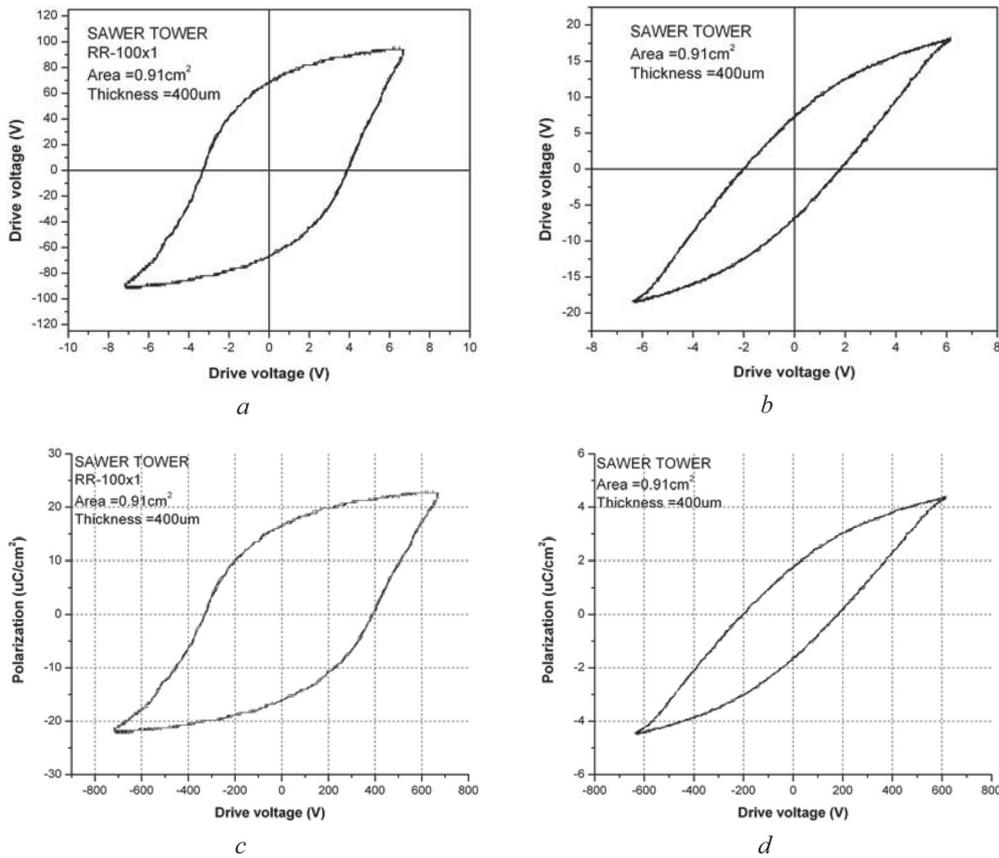


Fig. 5. Hysteresis loops of ceramics with «hard» (a) and «soft» (b) variations using Sawyer–Tower; the data which are processed to defining the parameters of a hysteresis loop (c, d)

Fig. 4, a, b displays the relationship of the polarization to electric field ($P-E$) curves with a computer-controlled virtual-ground circuit (the RT66A unit) for the ceramics with «hard» and «soft» variations. The applied voltage on the sample is about 1600 V. With this system, the parameters of the hysteresis loops of materials are defined automatically by the software in the Control PC (fig. 4, c). Furthermore, the experiment data could be saved and processed with the other program.

Comparing the results of two measure methods shows that the shapes of $P-E$ loops are rather similar. However, the start and the end points of the first hysteresis loop for all ceramics are not the same with the RT66A unit (fig. 4, c). This does not appear when using the Sawyer–Tower circuit.

The characteristic that appeared when using RT66A could be explained based on the types of the input signal. The signal is continuous for Sawyer–Tower method, where we use the function generator to drive AC waves. On the contrary, in the RT66A system the signal only is transmitted on the cycle. So, the results by two methods are not wrong and reflect completely exact the picture of hysteresis loop of the ferroelectric material.

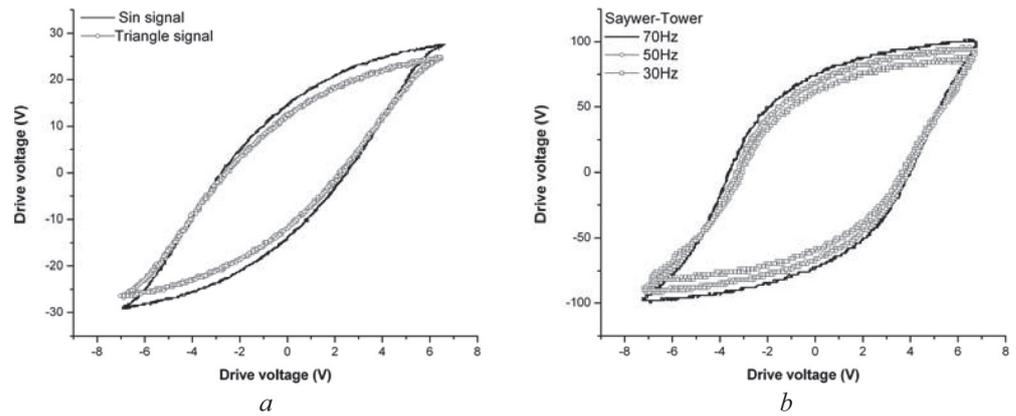


Fig. 6. The hysteresis loops: *a* – the different input signals; *b* – the different frequencies

The main drawback of the measure systems is that the input signal is usually generated in the fixed type (the triangle or sine signals) with the constant frequency (50 Hz). To overcome these drawbacks, we have used the generator (DFG-9020-20MHz) connected to the high voltage amplifier (HVA) in the Sawyer–Tower circuit to enlarge the functions of this measure system. Fig. 6 presents the results of hysteresis loop when the input signal is changed in the type and the frequency. These results give reason to expect that the combination of the generator, the HVA and the «virtual ground» measuring system will diversify the functions and increase the degree of accuracy of this measure system.

Conclusion. The methods to measure the hysteresis loop using the Sawyer–Tower method and the «virtual ground» measuring system were studied and developed. The accuracy of these methods was compared and evaluated. These results open the direction in combination the exiting devices to diversify the methods and investigate the ferroelectric hysteresis.

References

1. Sawyer, C. B. Rochelle Salt as a Dielectric / C. B. Sawyer, C. H. Tower // Phys. Rev. – 1930. – Vol. 35, N 3. – P. 269–273.
2. Yoo, K. Modelling of the hysteresis of ferroelectric thin films / K. Yoo, B. D. Seshu // Phil. Mag. B. – 1994. – Vol. 69. – P. 461–469.
3. Lines, M. E. Principles and applications of ferroelectric and related materials / M. E. Lines, A. M. Glass. – Oxford : Clarendon Press, 1977. – 680 p.
4. Sinha, J. K. Modified Sawyer and Tower circuit for the investigation of ferroelectric samples / J. K. Sinha // J. Sci. Instr. – 1965. – Vol. 42. – P. 696–698.
5. Mastner, J. A quasistatic hysteresis loop tracer / J. Mastner // J. Sci. Instr. (J. Phys. E). – 1968. – Vol. 1, N 12. – P. 1249.
6. Hatano, J. Nonlinear compensation for ferroelectric hysteresis loops / J. Hatano, T. Watanabe, R. Le Bihan // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 126, N 1. – P. 311–316.
7. Radiant Technologies, Inc. [Electronic resource] / Radiant Technologies, Inc. – Ontario, 2011. – Mode of access : <http://www.radianttechnologies.ca/>. – Date of access : 20.04.2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА И КИНЕТИКИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА-ТРИФТОРЭТИЛЕНА В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

**Р. В. Гайнутдинов¹, О. А. Лысова¹, А. Л. Толстихина¹, С. Г. Юдин¹,
В. М. Фридкин^{1,2}, S. Ducharme²**

¹*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва, Россия*

²*Department of Physics and Astronomy, University of Nebraska, Nebraska, USA*

Многие работы посвящены исследованию ультратонких сегнетоэлектрических пленок сополимера, состоящих на 70% из вилиденфторида и на 30% из трифторэтилена (P[VDF-TrFE]) [1–3]. Эти пленки рассматриваются в качестве одного из материалов для создания ячеек сегнетоэлектрической цифровой памяти [4]. Нанокристаллы сополимера размером от 100 нм до 4 мкм впервые были получены в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) в работе [1], цель которой заключалась в исследовании процесса роста и кинетики переключения сегнетоэлектрических нанокристаллов на основе сополимера (P[VDF-TrFE]) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого была использована электрическая модификация метода АСМ – микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО), которая позволяет проводить запись сегнетоэлектрических доменов, исследовать их динамику и измерять локальные электрические характеристики [5, 6].

Вначале нами были получены пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) P[VDF-TrFE] 70 : 30 толщиной 2 монослоя из раствора сополимера в водном растворе диметилсульфоксида с концентрацией 1,3 весовых % при комнатной температуре. Для раствора в трижды дистиллированной воде исследовалась изотерма давление–площадь, снимавшаяся для определения условий наиболее плотной упаковки молекул в монослое на поверхности раствора. При комнатной температуре эти условия выполнялись при поверхностном давлении 3 мН/м². В качестве подложек использовали кремний, покрытый пленкой алюминия толщиной 50 нм. Далее ЛБ-пленки нагревали до температуры +125 °С в воздушной среде и выдерживали при этой температуре разное время. Это приводило к разбиению сверхтонкой пленки на нанокристаллы, размер которых определялся временем отжига пленки. Работа проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 (НТ-МДТ, Москва) при комнатной температуре, на воздухе, в условиях чистого помещения с поддержанием влажности и температуры. Использовали Si-зонды с проводящим покрытием Pt/Ti марки CSC38 (балка В) (MikroMasch, Эстония) с радиусом закругления острия $R \leq 40$ нм и жесткостью балки $k \sim 0,8$ Н/м. Перед переключением в режиме точечной АСМ-литографии проводили монодоменизацию выбранного нанокристалла в 20 точках путем приложения к зонду напряжения –10 В. После этого напря-

жение отключали и снимали изображение пьезоотклика. Затем в режиме точечной АСМ-литографии осуществляли переключение монодоменизированного участка в одной точке путем приложения напряжения к зонду +10 В. Далее напряжение снова отключали и снимали изображение пьезоотклика.

Методом АСМ была измерена средняя толщина монослоя ЛБ пленки – 1,8 нм, которая хорошо согласуется с толщиной подобных пленок ($1,78 \pm 0,07$ нм), измеренной эллипсометрически.

Изучена кинетика роста нанокристаллов в зависимости от времени отжига при фиксированной температуре. Исследования нанокристаллов методом МПО показали наличие спонтанной поляризации в направлении оси 2 и ее переключение во внешнем поле. На рис. 1 приведены топографические изображения пленки с нанокристаллами, соответствующие начальной стадии

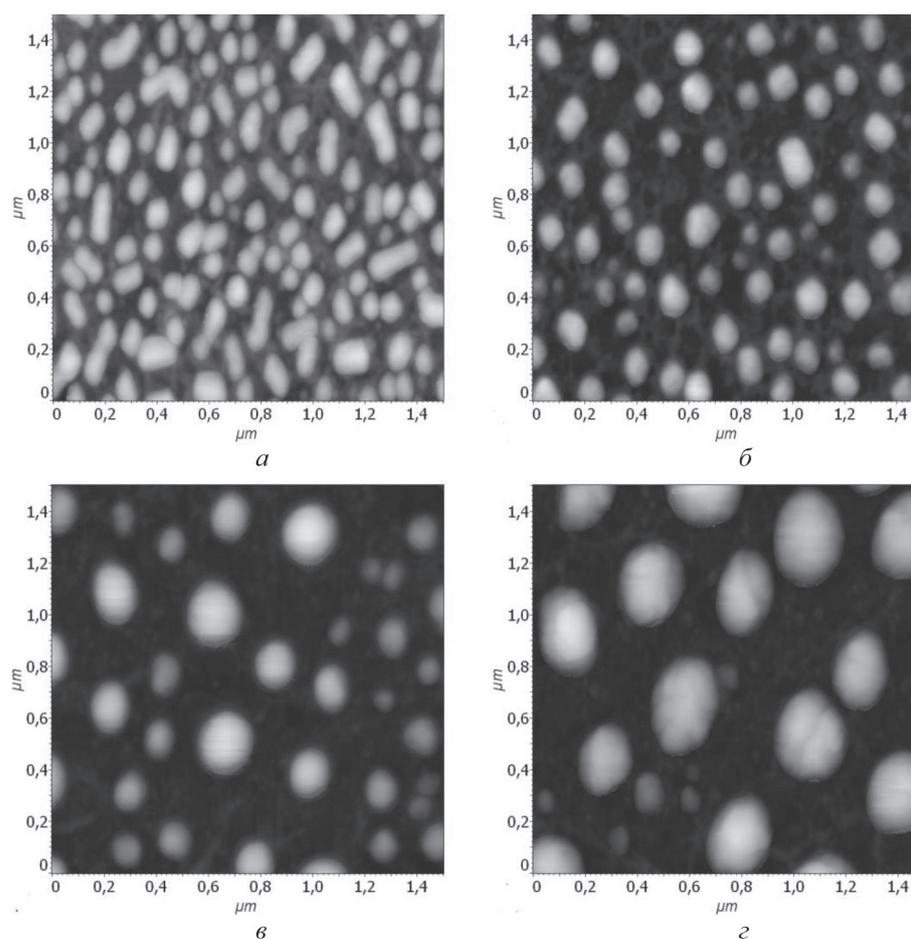


Рис. 1. МПО-изображения пленки P[VDF-TrFE], демонстрирующие рост нанокристаллов в зависимости от времени отжига: *a* – начальная стадия отжига; время отжига: *б* – 1 мин; *в* – 4 мин; *г* – 6 мин

(сразу после перестройки пленки) и трем различным периодам отжига от 1 до 6 минут. Видно, что нанокристаллы увеличиваются в размерах и уменьшается их концентрация. Построены зависимости радиуса нанокристаллов и их концентрации от времени отжига пленок сополимера. Эксперимент показывает, что средние значения радиуса R и высоты h нанокристаллов растут от начальных значений $R_0 \approx 50$ нм и $h_0 \approx 15$ нм до насыщенных значений $R_s \approx 100$ нм и $h_s \approx 25$ нм. Предложена модель роста нанокристаллов, расчеты по которой в точности воспроизводят временные зависимости размерных параметров кристаллов.

На рис. 2 *а, б* представлены исходные изображения топографии и пьезоотклика нанокристалла, а на рис. 2 *в, г* – изображения нанокристалла после его переключения напряжениями +10 В и –10 В соответственно. Хорошо видно, что нанокристалл поляризован даже в исходном состоянии, т. е. до приложения переключающего напряжения к зонду.

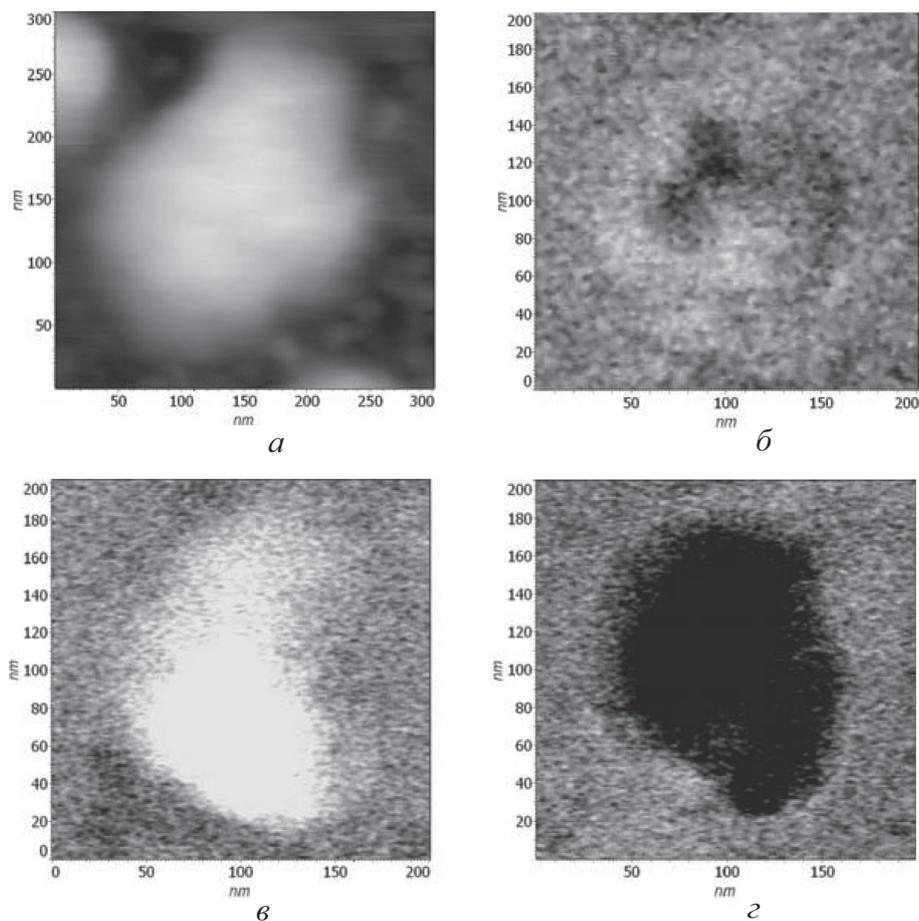


Рис. 2. Переключение нанокристалла: *а* – топографическое АСМ-изображение; МПО-изображения: *б* – исходное; *в* – после подачи напряжения +10В; *г* – после подачи напряжения –10В

В результате проведенных экспериментов исследована кинетика переключения нанокристаллов на пленках толщиной 2 монослоя, и получены зависимости времени переключения нанокристалла от напряжения. Экспериментальные зависимости достаточно хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией, определяющей активационный механизм переключения. Она имеет вид

$$1/t \sim \exp(-aV_c/V),$$

где V_c – коэрцитивное напряжение; a – константа, зависящая от обратной температуры. За время переключения принималось время, при котором величина сигнала электромеханического отклика сравнивалась с нулем.

В ходе исследований можно было наблюдать, как нанокристаллы переключаются целиком, а в ряде случаев остаются области без изменения контраста. Это, возможно, связано со срастанием нанокристаллов или с тем, что вектор поляризации имеет разную направленность в различных областях.

Таким образом, в настоящей работе исследована зависимость роста нанокристаллов сополимера P[VDF-TrFE] от времени отжига. Показано, что средние значения радиуса R и высоты h нанокристаллов растут от начальных значений $R_0 \approx 50$ нм и $h_0 \approx 15$ нм до насыщенных значений $R_s \approx 100$ нм и $h_s \approx 25$ нм. Кроме того, впервые изучена кинетика переключения сегнетоэлектрических нанокристаллов P[VDF-TrFE] и показано, что переключение описывается экспоненциальным законом, характеризующим активационный механизм.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Структурная диагностика материалов» ИК РАН в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

Список использованных источников

1. Bai, M. Ferroelectric nanomesa formation from polymer Langmuir–Blodgett films / M. Bai, S. Ducharme // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 3528–3530.
2. Poulsen, M. Effects of annealing conditions on ferroelectric nanomesa self-assembly / M. Poulsen, M. Bai, S. Ducharme // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 2006. Vol. 18. – P. 7383–7392.
3. Kim, J. Ph. Dis. Thesis «Nanoscale investigation of polarization interaction and polarization switching in ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymer samples» / J. Ph. Dis. Kim ; University of Nebraska at Lincoln Department of Physics and Astronomy. – Lincoln, Nebraska, 2008. – 132 p.
4. Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories / Z. Hu [et al.] // *Nature Mater.* – 2008. – Vol. 8. – P. 62–69.
5. Анкудинов, А. В. Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках / А. В. Анкудинов, А. Н. Титков // *ФТТ.* – 2005. – Т. 47, вып. 6. – С. 1110–1117.
6. Scanning probe microscopy / ed. S. Kalinin, A. Gruverman // Springer. New York. – 2007. – Vol. 1. – P. 980.

ОПТОВОЛОКОННЫЙ ЗОНД ДЛЯ БЛИЖНЕПОЛЕВОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОЛИТОГРАФИИ

В. М. Ясинский¹, А. А. Рыжевич¹, А. Г. Смирнов¹,
Б. Г. Шулицкий²

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

Введение. Нанолитография на основе сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа (СБОМ) сохраняет преимущество с традиционной фотолитографией, поскольку позволяет формировать наноструктуры, используя воздействие света на фоточувствительные материалы, но при этом в значительной мере устраняет влияние дифракции на размер светового пятна [1]. Основным ее недостатком является медленное сканирование объекта и, следовательно, малая скорость создания наноразмерной топологии.

Результаты и их обсуждение. Для эффективного использования оптоволоконного зонда в ультрафиолетовой области спектра необходимо решить три задачи по обеспечению:

- эффективной доставки УФ излучения к вершине зонда (апертуре);
- эффективной работы датчика поверхности на основе кварцевого камертона, нагруженного оптоволоконным зондом;
- металлизации вершины зонда с сохранением апертуры размерами 50–100 нм на вершине зонда.

Обычно оптоволоконные зонды СБОМ изготавливают на основе оптоволоконной со стандартным диаметром 125 мкм (внешний диаметр кварцевого стекла без пластмассовой оболочки). Даже такое, достаточно тонкое, оптоволоконно сильно нагружает кварцевый камертон при обычном способе приклейки [2, 3], что приводит к значительному уменьшению добротности системы камертон–зонд. Для эффективной работы с ультрафиолетовым излучением необходимо использовать оптоволоконно, хорошо пропускающее это излучение. В нашем распоряжении было только довольно толстое многомодовое оптоволоконно OPTRAN PUV (400/440/470), которое эффективно пропускает свет в УФ диапазоне. Это оптоволоконно имеет следующие параметры: диаметр сердцевины (core) – 400 мкм, диаметр оболочки (cladding) – 440, диаметр защитной оболочки из полиамида – 470 мкм. По сравнению со стандартным оптоволоконном, которое используется для изготовления оптоволоконных зондов, оно имеет значительно больший диаметр и, следовательно, является более тяжелым и жестким.

В связи с этим было необходимо найти и реализовать приемлемый вариант облегчения этого оптоволоконна. В результате анализа был выбран вариант плавного (конусообразного) перехода от широкой к узкой части оптоволоконна. Это можно реализовать путем медленного извлечения оптоволоконна из плавиковой кислоты в процессе химического травления. Такой метод будем называть методом динамического травления.

Была создана специальная установка, которая позволила реализовать метод динамического травления (рис. 1). На штативе 1 укреплен рычаг 2, который может перемещаться в вертикальном направлении и используется для увеличения диапазона вертикальных перемещений оптоволокна 6. Короткий конец рычага перемещается с помощью толкателя двигателя постоянного тока, который управляется с помощью драйвера 4, персонального компьютера 5 и соответствующего программного обеспечения. Оптоволокно 6 крепится вертикально к длинному концу рычага. Своим нижним концом оно погружается в раствор плавиковой кислоты, сверху которой налит слой вакуумного масла ВМ-1. Кювета с плавиковой кислотой 7 помещается в жидкостный термостат 8, который позволяет поддерживать температуру плавиковой кислоты с точностью до 0,05 °С. Поскольку скорость травления зависит от температуры, использование термостата позволяет поддерживать скорость травления с высокой точностью.

Скорость подъема оптоволокна устанавливается с учетом скорости химического травления, которая определяется заранее, а также с учетом величины диаметра оптоволокна, до которого необходимо дойти в режиме динамического травления и длины конуса. На практике этот диаметр выбрали равным 50 мкм, а длину конуса при динамическом травлении – 4 см. Затем оптоволокно опускали в раствор плавиковой кислоты чуть более чем на 4 см и включали двигатель постоянного тока. При достижении диаметра 50 мкм процесс подъема оптоволокна прекращали, тогда вступал в силу процесс статического химического травления на границе раздела плавиковой кислоты и вакуумного масла. При статическом химическом травлении заострение оптоволокна происходило за счет уменьшения мениска при уменьшении диаметра оптоволокна.

На рис. 2 представлена заостренная часть конуса оптоволокна OPTRAN UV 400/440/470P. Показанное острие сформировано в процессе статического травления, при этом диаметр оптоволокна у основания конуса составляет при-

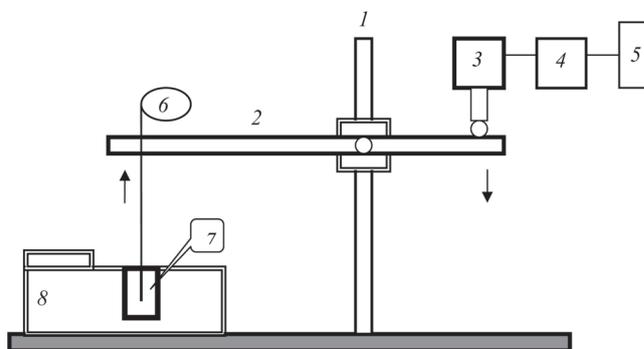


Рис. 1. Установка динамического химического травления оптического волокна: 1 – стойка штатива; 2 – рычаг; 3 – толкатель двигателя постоянного тока; 4 – драйвер двигателя постоянного тока; 5 – персональный компьютер; 6 – оптоволокно; 7 – кювета с плавиковой кислотой; 8 – термостат

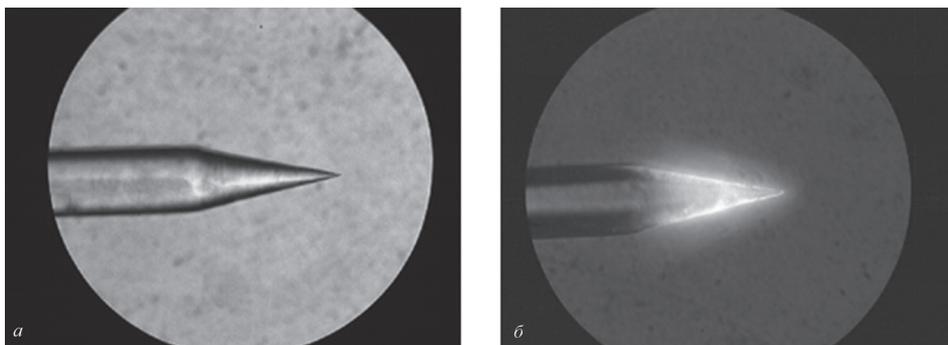


Рис. 2. Заостренная часть конуса оптоволокна OPTRAN UV 400/ 440/470P (а) при введении излучения (б)

мерно 50 мкм. Таким образом, заостренный конец оптоволокна представляет собой два последовательных конуса: первый – длинный (длина 4 см) плавный усеченный конус с диаметром у основания 440 мкм с одной стороны и 50 мкм с другой стороны и второй – короткий острый конус.

На рис. 2, б представлено изображение конуса в случае, когда в оптоволокно вводилось оптическое излучение. Видно, что свет выходит не только с вершины острия, но и с боковой поверхности конуса. Это свидетельствует о том, что поверхность конуса необходимо металлизировать.

Металлизацию поверхности конуса заостренного оптоволокна осуществляли в вакуумной установке путем термического напыления алюминия толщиной порядка 100 нм под углом примерно 30 градусов к оси вращающегося оптоволокна, чтобы вершина острия оказалась в тени. При этом на вершине конуса была сформирована область, не покрытая алюминием – апертура. Диаметр этой апертуры примерно равен диаметру заостренной вершины конуса. На этом этапе создания заостренного металлизированного оптоволоконного зонда был завершен.

Следующий этап состоял в приклейке этого зонда к кварцевому камертону через перемычку [4], как показано на рис. 3. Такой способ крепления оптоволокна к камертону, позволяет сохранить высокую добротность системы камертон–зонд.

Это очень ответственная и сложная операция, требующая ювелирной точности и осторожности. На этом этапе очень легко испортить всю предыдущую работу. Поскольку используемое волокно тяжелое и хрупкое пришлось использовать дополнительные детали, которые укрепили всю конструкцию (рис. 4).

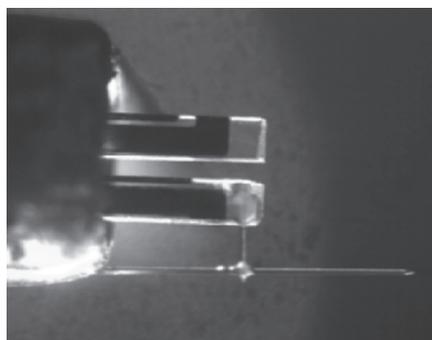


Рис. 3. Датчик силы на основе кварцевого камертона и оптоволоконного зонда нового типа на основе волокна OPTRAN UV 400

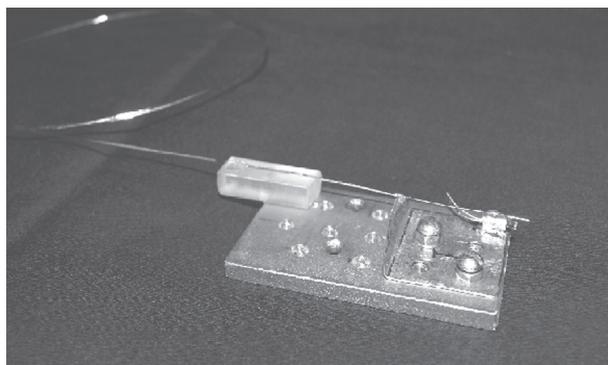


Рис. 4. Конструкция датчика силы на основе кварцевого камертона и оптоволоконного зонда нового типа на основе волокна OPTRAN UV 400

Следующим этапом стала проверка добротности и работоспособности изготовленного датчика силы, проведенная двумя способами. В первом случае датчик подсоединяли к сканирующему ближнеполевому оптическому микроскопу и в режиме тестирования определяли основные параметры датчика: добротность, резонансную частоту и т. д. Во втором случае использовали специально разрабо-

танный стенд для измерения амплитудно-частотных характеристик датчика. Измерения показали, что добротность датчика силы с использованием облегченных зондов на основе оптоволоконна OPTRAN UV 400 может достигать 5000–6000, что даже несколько лучше, чем при использовании стандартного оптоволоконна диаметром 125 мкм. Формирование ближнеполевого изображения на фоторезисте проводили на сканирующем ближнеполевом оптическом микроскопе, описанном в работе [5].

Для проведения экспериментов по ближнеполевой литографии изготовленный работоспособный зонд устанавливали в СБОМ, и в него вводили излучение ультрафиолетового светодиода NCCU033 с длиной волны экспонирования 365 нм. Далее зонд подвели к образцу. В качестве объекта для записи изображения использовали сухой фоторезист на основе пикриновой кислоты (ПМАИБ). Для того чтобы отработать процесс записи и легче найти записанные изображения после проявления, записывали довольно большие участки образца в виде прямоугольников с размерами приблизительно 40×60 мкм. На рис. 5 видно, что границы изображений немного размыты, что может быть связано с неоптимизированной дозой облучения или с достаточно большой апертурой зонда.

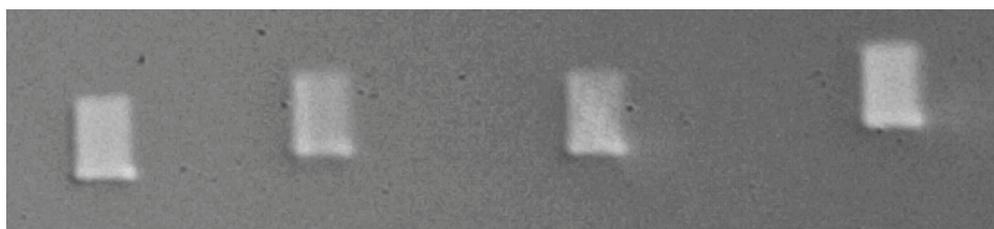


Рис. 5. Изображения, записанные на фоторезисте. 40×60 мкм

Заклучение. Таким образом, в данной работе предложена конструкция и разработана технология изготовления оптоволоконных зондов нового типа для сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа на основе толстого многомодового УФ оптоволокна OPTRAN PUV (400/440/470) [6], что позволит эффективно осуществлять доставку УФ излучения к апертуре зонда и одновременно реализовывать датчик силы (поверхности) микроскопа на основе этого зонда и кварцевого камертона.

Список использованных источников

1. Tseng, A. A. Recent developments in nanofabrication using scanning near-field optical microscope lithography / A. A. Tseng // *Optics & Laser Technology*. – 2007. – Vol. 39. – P. 514–526.
2. 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.
3. Karrai, K. Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes / K. Karrai, R. D. Grober // *Ultramicroscopy*. – 1995. – Vol. 61, N 1. – P. 197–205.
4. Double-resonance probe for near-field scanning optical microscopy / A. P. Cherkun [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2006. – Vol. 77. – P. 033703.
5. Чикунов, В. В. Разработка сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа для биофизических исследований / В. В. Чикунов, В. М. Ясинский // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии* : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 144–148.
6. Сенсор поверхности для сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа : пат. 7345 Респ. Беларусь, МПК8 G 01 M 15/00 / В. М. Ясинский, А. Г. Смирнов, А. А. Рыжевич ; заявитель ГНУ «Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси» – № u20101030 ; заявл. 09.12.10 ; опубл. 30.06.11 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2011. – № 3. – С. 223–218.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ФИЗИЧЕСКИХ
И ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ.
СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ НАНОСТРУКТУР,
МИКРО- И НАНОМЕХАНИКИ, МИКРО- И НАНОТРИБОЛОГИИ**

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
В ИЗУЧЕНИИ ДОМЕННО-ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР,
СФОРМИРОВАННЫХ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ**

**М. А. Бондаренко, И. В. Яценко, П. В. Петлеванный,
Ю. И. Коваленко, В. А. Ващенко**

*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина*

Введение. Элементы из пьезокерамических материалов и устройства на их основе в последнее время находят все большее применение в таких областях науки и техники, как точное приборостроение, медицина, гидроакустика, аэрокосмическая промышленность и судостроение [1]. Высокая точность, надежность, чувствительность и гибкость управления, которыми обладают такие устройства, возможность их выполнения в миниатюрных габаритах позволяют использовать пьезоэлементы в качестве измерительных элементов для диагностирования молекулярного состава разных газов и жидкостей даже в условиях высокого давления, температуры, вакуума и агрессивных сред. В отдельных случаях (например, при измерении давления теплоносителя на атомных электростанциях) пьезоэлемент является единственным возможным измерительным средством.

Основное преимущество использования элементов из пьезокерамических материалов в измерительных устройствах обуславливается их особенной структурой, которая позволяет реализовать в одном таком элементе принципиально разные схемы, например для одновременного измерения температуры, давления и влажности. Однако специфичность изготовления таких элементов сводит на нет возможность их миниатюризации. Выход из данной ситуации видится в формировании доменно-диссипативных структур в пьезоэлектрической керамике путем создания на ее поверхности упорядоченных наноструктур.

Как было показано в работах [2, 3], термическим осаждением в вакууме можно получить упорядоченные наноструктуры на поверхностях пьезокерамических элементов. Дальнейшее воздействие на такие поверхности электрон-

ным потоком ленточной формы [4] приводит к формированию в пьезоэлектрической керамике зон (доменно-диссипативных структур) с различными значениями пьезомодуля и коэффициента электромеханической связи, что, в свою очередь, позволяет создавать пьезоэлектрическую схему, ограничиваясь объемом такой отдельно взятой зоны.

В ходе проведенных ранее экспериментов [5, 6] было показано, что существенное влияние на формирование упорядоченных наноструктур оказывает не только толщина нанесенных покрытий, но и геометрические характеристики и химическая чистота материала, который подлежит осаждению. При этом однородность и адгезионная прочность цельнонанесенных электродов и электродов, нанесенных из порошка, идентичны.

Среди существующих неразрушающих методов контроля, с помощью которых можно определить как состояние поверхности пьезоэлектрических элементов (ее микрогеометрию и пористость), так и размеры сформированных в ней доменно-диссипативных структур, наиболее перспективным является метод атомно-силовой микроскопии, обладающий высокой точностью (до 1 нм), чувствительностью (порядка 10^{-12} Н) и производительностью. Поэтому исследование микрогеометрии и состояния поверхности, а также выявление пределов доменно-диссипативных структур в пьезокерамических элементах после низкоэнергетической электронной микрообработки с привлечением метода атомно-силовой микроскопии является важной задачей.

Цель работы – изучить методом атомно-силовой микроскопии доменно-диссипативные структуры, сформированные в пьезоэлектрической керамике комбинированным методом электронной микрообработки, что позволит создавать миниатюрные измерительные элементы и мультиустройства на основе этих структур.

Материалы и методы исследования. Экспериментально-опытная часть работы проводилась в специализированных лабораториях учебно-научного Центра «Микронанотехнологии и оборудование», созданного при кафедре физики Черкасского государственного технологического университета, а именно: Лаборатории вакуумной техники и электронно-лучевых методов обработки, Лаборатории прикладной оптики и атомно-силовой микроскопии.

Метод комбинированной электронной микрообработки состоял из двух этапов. Первый этап заключался в формировании тонкого однородного металлического (Ag) покрытия толщиной до 1000 нм на поверхности элементов из пьезокерамики марки ЦТС-19 методом термического осаждения в вакууме порядка $(2...3) \cdot 10^{-3}$ Па. Второй этап состоял в формировании упорядоченных структур (соответственно, и доменно-диссипативных структур) на полученных таким методом покрытиях и осуществлялся электронным методом, когда поток низкоэнергетических электронов воздействовал на поверхность таких покрытий через съемную маску и приводил к частичному расплавлению и испарению материала покрытия. При этом управление мощностью электронного потока в процессе такой комбинированной микрообработки позволило в то же

время отделять зоны с разным значением пьезомодуля и коэффициента электромеханической связи и осуществлять поляризацию этих зон в заданном направлении вектора поляризации.

На первом этапе методом резистивного осаждения наносилась тонкая пленка (буферный слой) из порошка Ag-999, который чаще всего используется для изготовления электродов пьезоэлементов (производитель порошка: ООО «Порошковые нанотехнологии», Черкассы). Режимы процесса нанесения покрытия: толщина пленки $h = 30 \dots 40$ нм; ток испарителя $I = 18$ А; время осаждения $t = 1,8 \dots 3,2$ с; средний размер осаждаемых частиц $0,8 \dots 1,2$ мкм. Создание буферного слоя было связано с необходимостью увеличения когезионной прочности осаждаемого покрытия и формирования более равномерного покрытия.

На втором этапе при тех же режимах осаждения и времени осаждения $t = 5,6 \dots 8,4$ с через съемную молибденовую маску наносились упорядоченные структуры. Дальнейшая низкоэнергетическая электронная микрообработка полученных покрытий (ускоряющее напряжение $U_{пр} = 0,8 \dots 1,1$ кВ; ток электронного потока $I_{пот} = 250$ мА; длительность электронного воздействия $t = 0,8 \dots 3,3$ с) приводила к испарению буферного слоя и одновременно к формированию однородного упорядоченного покрытия на пьезоэлектрической поверхности.

Комбинированная электронная микрообработка проводилась на модифицированной технологической электронной установке УВН-71 в одном технологическом цикле в два этапа. В качестве инструмента для обработки выступал электронный поток ленточной формы с длиной и шириной электронного потока на поверхности материала 60,0 и 1,5 мм соответственно. Объектами исследования послужили образцы из пьезоэлектрической керамики марки ЦТС-19 (диски диаметром 35 мм, толщиной 1 мм), изготовленные в 2011 г. и взятые из одной партии образцов в количестве 15 штук.

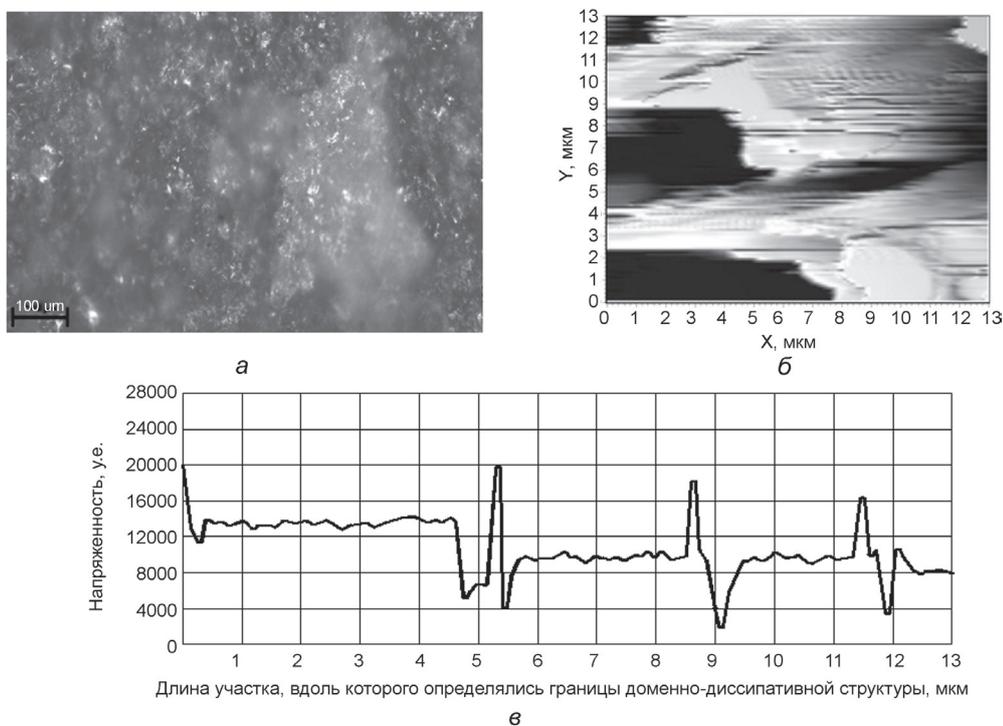
Исследования поверхности элементов из пьезоэлектрической керамики, а также изучение границ образованных структур после комбинированной электронной микрообработки проводили с применением растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (Япония) в центре коллективного пользования украинского представительства «Токуо-воеки» (Киев, Украина), а также с помощью атомно-силового микроскопа «НТ-206» в учебно-научном центре «Микронанотехнологии и оборудование». При этом использовали кремниевые зонды «Ultrasharp CSC12». Измерение микрорельефа поверхности образцов проводили в статистическом режиме на участках поверхности максимальным размером 13×13 мкм, согласно разработанным методикам и рекомендациям.

Результаты и их обсуждение. Проведенные исследования позволили установить, что воздействие низкоэнергетического электронного потока ленточной формы на металлизированную поверхность образца приводит к равномерному распределению как тепловой, так и электрической составляющей электронного потока. При этом материал пьезокерамики не испытывает зна-

чительных структурных и химических изменений в результате такого воздействия.

Следует отметить, что воздействие низкоэнергетического электронного потока ленточной формы непосредственно на поверхность пьезоэлектрической керамики приводит к формированию в объеме пьезокерамического материала зон повышенной плотности с уменьшенным значением свободных диполей. Это и обуславливает границы доменов с определенным направлением вектора поляризации (размеры таких доменов обычно определяются в зависимости от размера упорядоченной наноструктуры на поверхности керамики).

Вероятнее всего, такое уменьшение связано с интенсивным испарением (сублимацией) материала матрицы пьезокерамики под действием концентрированного источника энергии – электронной ленты. На это указывает и уменьшение пористости поверхности пьезокерамики после электронного воздействия на нее. В результате проведенных исследований были установлены размеры сформированных структур (т. е. зон с различными значениями пьезомодуля и коэффициента электромеханической связи), которые составляют 2,2...8,0 мкм (см. рисунок).



Поверхность образца из пьезокерамики ЦТС-19 со сформированными в нем доменно-диссипативными структурами (фрагмент): *a* – микроснимок шлифа поверхности. JEOL JSM-6700F; *б* – карта распределения доменно-диссипативных структур в поверхности образца; *в* – форма границы доменно-диссипативной структуры в поверхности образца. NT-206 (режим латеральных сил)

Заключение. Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии проведено изучение доменно-диссипативных структур, сформированных в пьезоэлектрической керамике комбинированным методом электронной микрообработки. При этом было установлено, что коэффициент электромеханической связи в зонах поляризации составлял 0,44...0,48, а пьезомодуль увеличивался незначительно (на $0,4 \cdot 10^{-6}$ см/Ст·В), что является характерным для пьезокерамики системы ЦТС. Вместе с тем действие электронного потока приводило к уменьшению пористости поверхности на 3...5%, а также к увеличению ее микротвердости на 0,5...0,8 МПа.

Основываясь на полученных результатах, в дальнейшем планируется изучить электродинамические и электромеханические характеристики доменно-диссипативных структур, сформированных методом комбинированной электронной микрообработки в пьезоэлектрической керамике марки ЦТС-19.

Список использованных источников

1. Шарапов, В.М. Пьезоэлектрические датчики / В. М. Шарапов, М. П. Мусиенко, Е. В. Шарапова. – М. : Техносфера, 2006. – 632 с.
2. Формирование упорядоченных наноструктур на пьезоэлектрической керамике системы ЦТС термическим осаждением в вакууме / М. А. Бондаренко [и др.] // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях : материалы X Юбилейной междунар. промышленной конф., сел. Славське, Львовской обл., 18–22 февр. 2010 г. – Львов, 2010. – С. 159–160.
3. Исследование характеристик токопроводящих электропроводных пьезокерамических элементов / В. М. Шарапов [и др.] // Вестн. Черкасского гос. технолог. ун-та. – Черкассы : ЧДТУ, 2007 (спецвыпуск). – С. 258–260.
4. Бондаренко, М. А. Формирование упорядоченных тонких структур на поверхностях пьезокерамических элементов комбинированным электронным методом / М. А. Бондаренко, Ю. Ю. Бондаренко // Вестн. Черкасского гос. технолог. ун-та. – Черкассы : ЧДТУ, 2008 (спецвыпуск). – С. 122–123.
5. Исследование поверхностей пьезокерамических элементов, модифицированных электронным потоком методом атомно-силовой микроскопии / М. А. Бондаренко [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. VIII междунар. конф., Минск, 8–10 окт. 2008 г. – Минск, 2009. – С. 23–26.
6. Применение метода атомно-силовой микроскопии в прогнозировании срока эксплуатации пьезоэлектрических преобразователей медицинских приборов / М. А. Бондаренко [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. VII междунар. конф., Минск, 1–3 ноября 2006 г. – Минск, 2007. – С. 143–147.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ГИБКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

К. Ф. Ахмадишина, И. И. Бобринецкий, И. А. Комаров,
А. В. Ромашкин

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

Введение. В последнее время зондовая микроскопия в целом движется в сторону интеграции и повышения функциональности микроскопов. Появляются комбинированные системы, в которых имеются не только зондовый, но и другие варианты микроскопов и различных аналитических приборов. Пожалуй, наиболее мощным методом исследований поверхности помимо зондового микроскопа является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Этот метод позволяет исследовать химический состав вещества. В случае же совмещения зондового микроскопа и спектрометра комбинационного рассеяния появляются исключительно широкие возможности по исследованию локальных свойств поверхности.

Цель работы – изучить подходы к созданию функциональных устройств электроники на основе углеродных нанотрубок на гибких подложках, а также особенности формирования сверхтонких проводящих сеток углеродных нанотрубок на поверхности полимера.

Актуальность вышеуказанной задачи определяется большим интересом мирового сообщества к созданию прозрачных и/или гибких электронных устройств. Одной из проблем, с которыми придется столкнуться человечеству при создании прозрачных электронных устройств в будущем, является их стоимость, а также относительная сложность создания ИТО.

Одними из материалов, которые могут превзойти по своим характеристикам ИТО, являются углеродные нанотрубки. Большое количество статей и обзоров по применению углеродных нанотрубок как основы для создания различных электронных устройств показывает стойкий интерес к этому материалу [1–10].

Для создания сетки углеродных нанотрубок на подложку используются различные методы. С одной стороны, возможен непосредственный рост углеродных нанотрубок на подложке, в основном с использованием CVD методов [11, 12]. Однако такие методы не всегда применимы, так как проходят при температурах 550–900 °С, что заведомо превышает температуру плавления полимеров, которые используются как основа гибких электронных устройств. С другой стороны, существуют подходы, когда готовый нанотрубный материал осаждается на подложку. В этом случае обычно не требуется наличие высокой температуры. К таким подходам относятся осаждение нанотрубок по ме-

туду Ленгмюра–Блоджетт [13], центрифугирование [14], аэрография [15], сухой перенос [16] и др. В большинстве данных подходов используются различные растворы, в которых нанотрубки диспергируются и из которых производится осаждение тем или иным методом. В частности широко используются водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [10] или растворение в спирте [17]. ПАВ в растворах выполняют как роль вещества, которое не позволяет УНТ слипаться между собой, так и роль вещества, модифицирующего нанотрубки. Чаще всего используются ионогенные ПАВ: ЦТАБ [18], ДСН [19], которые меняют электронные свойства нанотрубок, а также неионогенные ДНК [20] или БСА [21], которые улучшают биологическую совместимость углеродных нанотрубок.

В качестве материалов подложки для обеспечения гибкости и/или прозрачности могут применяться такие вещества, как полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтиленнафталат (ПЭН), стекло, полидиметилсилоксан [22] и др.

Материалы и методы исследования. В данной работе была использована подложка ПЭН. Осаждение углеродных нанотрубок проводилось из водных (использовалась дистиллированная вода) растворов ионогенных ПАВ: ЦТАБ (катионогенный) и ДСН (анионогенный) с концентрацией 0,5 мас.%. Концентрация однослойных углеродных нанотрубок, полученных дуговым методом в растворах ПАВ, составляла 0,05 мг/мл. Растворы подвергались ультразвуковой обработке в течение нескольких десятков часов. Осаждение углеродных нанотрубок на подложку производилось с помощью микродозатора с дальнейшим нагревом до 110 °С (была выбрана температура ниже температуры стеклования ПЭН, составляющей 120 °С). Для исследования проводимости полученных структур на края областей с углеродными нанотрубками методом магнетронного напыления через маску были нанесены палладиевые контакты толщиной 150 нм. Выбор палладия обусловлен его лучшими контактными характеристиками по сравнению со многими другими металлами [23]. Значения проводимости и вольтамперные характеристики полученных образцов исследовали с помощью универсального мультиметра и измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП 1/5 (ОАО МНИПИ, Беларусь). Морфологию поверхности исследовали с помощью комбинированного прибора Centaur (NST, Россия), в котором совмещены сканирующий зондовый и конфокальный микроскопы, рамановский спектрометр. Коэффициент пропускания в видимом диапазоне исследовали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии поверхности полученных структур с помощью атомно-силового микроскопа. Исследования морфологии проводились полуконтактным методом.

На представленном рисунке видны различия в характере осаждения углеродных нанотрубок из растворов разных ПАВ. В случае осаждения из ЦТАБ (рис. 1, *a*) наблюдается плотная сетка углеродных нанотрубок, которая находится над слоями высохшего поверхностно-активного вещества. В случае

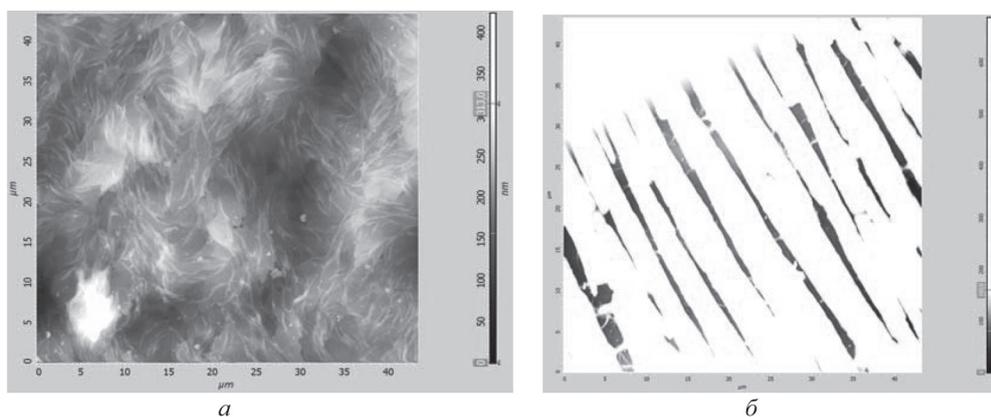


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности прозрачной пленки с углеродными нанотрубками, осажденными из ПАВ на поверхность ПЭН из раствора: *а* – ЦТАБ; *б* – ДСН

осаждения из раствора ДСН сетка углеродных нанотрубок значительно менее плотная и находится под слоями высохшего ДСН (рис. 1, *б*). Диаметр наблюдаемых нанотрубок составляет от 2 до 16 нм, что вероятнее всего говорит о недостаточном времени ультразвуковой обработки, так как для растворов, использованных в данной работе, концентрация в 50–500 раз меньше критической концентрации мицеллообразования ПАВ (близость к которой обуславливает быструю коагуляцию углеродных нанотрубок). Тем не менее полученные структуры обладают проводимостью, которая меняется в зависимости от изгиба.

Наличие проводимости говорит о том, что в обоих случаях нанотрубки образуют сетку, достаточно плотную для того, чтобы создать поводящие каналы между электродами. Кроме того, топография полученных структур предполагает лучший коэффициент пропускания в случае использования ДСН в качестве ПАВ, так как на рис. 1, *б* видно, что между слоями ДСН имеются зазоры порядка 2–3 мкм, тогда как в случае ЦТАБ образуется сплошная пленка поверхностно-активного вещества. Результаты измерения коэффициента пропускания, представленные на рис. 2, подтверждают данное предположение. Так же из данного рисунка видно, что процент пропущенного света в случае со структурами, осажденными из раствора ДСН, составляет от 75 до 82, тогда как для ЦТАБ колеблется от 47 до 57.

Кроме оптических исследований и исследований морфологии была изучена проводимость полученных пленок. Результаты исследования приведены в таблице, данные которой свидетельствуют о том, что лучшие характеристики имеют сетки углеродных нанотрубок, осажденных из раствора ДСН. Учитывая данные коэффициента пропускания (рис. 2), можно сделать вывод о большей перспективности использования для осаждения углеродных нанотрубок на поверхность гибких прозрачных подложек именно водного раствора ДСН.

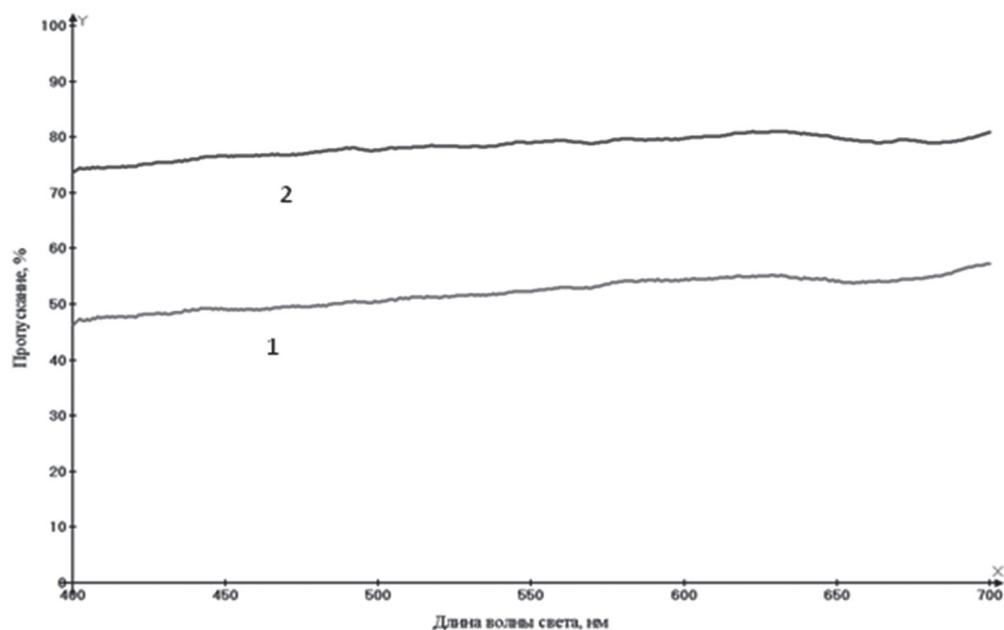


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны видимого света для структуры с ОСНТ, осажденными из раствора: 1 – ЦТАБ; 2 – ДСН

Сопротивление пленки углеродных нанотрубок, осажденных из растворов ПАВ, и его изменение при изгибе структур

Показатель	ЦТАБ	ДСН
Сопротивление пленки, МОм	4,8	2,6
Изменение сопротивления при изгибе, %:		
изгиб структур «пленкой внутрь»	± (1 – 6)	± (5 – 20)
изгиб структур «пленкой наружу»	+ (16 – 84)	+ (22 – 160)

Однако полученные результаты вступают в противоречие с очевидным фактом улучшения проводимости при увеличении плотности сетки углеродных нанотрубок. В данном случае авторы предполагают, что улучшение проводимости нанотрубок, осажденных из раствора ДСН, обеспечивается именно наличием последнего. Ведь ДСН является анионогенным ПАВ, т. е. имеет положительный заряд, поэтому количество основных носителей в нанотрубках (УНТ имеют дырочную проводимость) увеличивается, что способствует улучшению проводимости структуры. В случае ЦТАБ, который является катионогенным ПАВ, оттягивающим на себя дырки из нанотрубок, происходит обратный эффект.

Изменение сопротивления при изгибе можно объяснить исходя из следующих предположений. На проводимость сеток углеродных нанотрубок влияние оказывают следующие виды дефектов: а) дефекты структуры самих угле-

родных нанотрубок, б) области контакта нанотрубка–металл, в) области контактов нанотрубка–нанотрубка. Количество контактов металл–нанотрубка в первом приближении не меняется. Дефекты самих нанотрубок в массиве оценить сложно, однако, исходя из метода получения использованных нанотрубок, можно сделать вывод о малом количестве дефектов. Таким образом, на проводимость структуры влияют в первую очередь контакты нанотрубка–нанотрубка. В случае изгиба вовнутрь предполагается, что некоторое количество нанотрубок поднимается друг над другом, уменьшая таким образом проводимость. В случае ДСН эффект более заметен из-за менее плотной сетки, где удаление малого количества контактов будет сильнее влиять на проводимость всей структуры, тогда как в более плотной сетке, осажденной из ЦТАБ, эффект гораздо менее заметен. Дело в том, что при изгибе «вовнутрь» происходит как уменьшение, так и увеличение проводимости, поэтому можно предположить, что в объеме ПАВ находится некоторое количество УНТ. При изгибе «наружу» ухудшение проводимости, скорее всего, обусловлено увеличением длины проводящего канала и значительно большим, чем при изгибе «вовнутрь», уменьшением количества контактов нанотрубка–нанотрубка, что особенно заметно на УНТ, осажденных из раствора ДСН в связи с меньшей плотностью сетки.

Исследование спектров комбинационного рассеяния. Данное исследование спектров КРС структур с углеродными нанотрубками, осажденными из растворов ПАВ на поверхность полиэтиленафталата, проводилось локально, в областях, представленных на рис. 1. Сравнение спектров чистого полиэтиленафталата (как в литературных данных [24], так и авторами работы) и углеродных нанотрубок [25] дает подтверждение данным АСМ-топографии. Из спектральных данных видно, что при осаждении раствора углеродных нанотрубок из растворов ПАВ не произошло никаких специфических реакций углеродных нанотрубок с ПАВ и подложкой. На рис. 3 представлены рамановские спектры полученных структур. Обозначенные на нем цифрами области

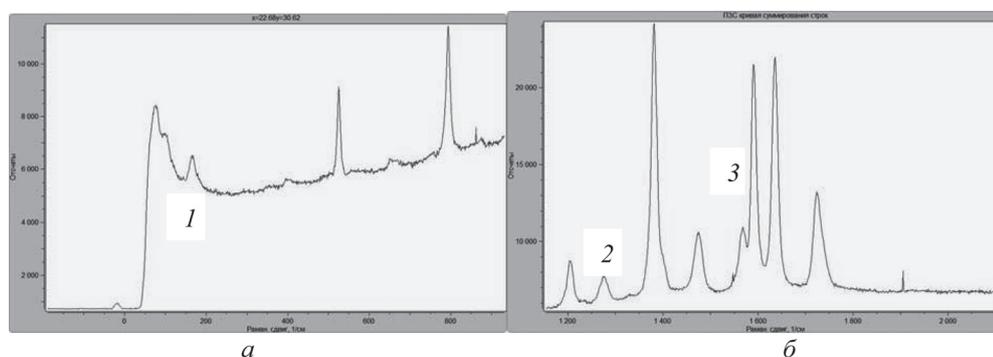


Рис. 3. Спектры углеродных нанотрубок, осажденных из растворов поверхностно-активных веществ: *а* – радиальная дышащая мода углеродных нанотрубок (1); *б* – область D-пика углеродных нанотрубок (2, 3), характерная для функционализированных нанотрубок

спектра комбинационного рассеяния характеризуют углеродные нанотрубки как частично образовавшие пучки (пики от 100 до 180 см⁻¹, обозначенные цифрой 1), что соответствует данным, полученным с помощью АСМ. Пики, обозначенные на рис. 3, б номерами 2 и 3, характерны для функционализированных углеродных нанотрубок [25]. Таким образом, можно сделать вывод: УНТ реагируют с поверхностно-активным веществом, что ведет к изменению проводимости.

Заключение. В работе авторы постарались максимально полно исследовать структуры на основе гибкой полимерной подложки и оценить их пригодность для создания электронных устройств. При этом авторы отталкивались от современных методик сканирующей зондовой микроскопии, которые позволяют делать предположения относительно многих свойств полученных структур. За счет использования спектральных методов анализа были подтверждены предположения относительно оптических свойств структур на основе УНТ, сделанные после анализа данных АСМ-топографии.

Показано, что, меняя тип раствора поверхностно-активного вещества, можно варьировать характер осаждения углеродных нанотрубок, их проводимость и оптические свойства конечной системы.

С точки зрения перспективы создания гибких прозрачных проводящих пленок наиболее интересным представляется осаждение углеродных нанотрубок из раствора анионогенного ПАВ: дополнительный выигрыш в отношении проводимости за счет внесения положительного заряда в УНТ; самоорганизация в структуры, которые дают лучшие характеристики прозрачности.

Список использованных источников

1. Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Kaempgen [et al.] // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 1872–1876.
2. Transparent Thin-Film Transistors That Use Carbon-Nanotube- Based Conductors and Semiconductors with Elastomeric Dielectrics / Q. Cao [et al.] // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 304.
3. Design criteria for transparent single-wall carbon nanotube thin-film transistors / H. E. Unalan [et al.] // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 677.
4. Hecht, D. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks / D. Hecht, L. B. Hu, G. Gruner // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 133112.
5. Singlewall carbon nanotubes covered with polypyrrole nanoparticles by the miniemulsion polymerization / H. T. Ham [et al.] // *Polymer.* – 2005. – Vol. 46. – P. 6308.
6. Organic light- emitting diodes having carbon nanotube anodes / J. Li [et al.] // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 2472.
7. High-performance transparent flexible transistors using carbon nanotube films / T. Takenobu [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88. – P. 033511.
8. Resistivity scaling in single-walled carbon nanotube films patterned to submicron dimensions / A. Behnam [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 093107.
9. Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes / D. H. Zhang [et al.] // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1880.
10. Hu, L. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications / L. Hu, D. S. Hecht, G. Gruner // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 5790–844.
11. Carbon nanotubes: science and applications / ed. by M. Meuyappan. – ISBN 0-8493-2111-5.

12. Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э. Г. Раков. – М. : Университетская книга : Логос, 2006. – 374 с.
13. Langmuir–Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials / X. J. Li [et al.] // Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 4890–4891.
14. Random networks of carbon nanotubes as an electronic material / E. S. Snow [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 2145–2147.
15. Viney Saini, Zhongrui Li, Shawn Bourdo, Vasyl P. Kunets, Steven Trigwell, Arthur Couraud, Julien Rioux, Cyril Boyer, Valens Nteziyaremye, Enkeleda Dervishi, Alexandru R. Biris, Gregory J. Salamo, Tito Viswanathan.
16. Yangxin, Zhou. A method of printing carbon nanotube thin films / Zhou Yangxin, Hu Liangbing, George Grüner // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – P. 123109.
17. Dispersion of Single-Walled Carbon nanotubes by Nafion in Water/Ethanol for Preparing Transparent Conducting Films / Zhang J. [et al.] // J. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 112. – P. 16370–16376.
18. Fabrication and characterization of thin films of single-walled carbon nanotube bundles on flexible plastic substrates / N. Saran [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 4462–4463.
19. High weight fraction surfactant solubilisation of single-wall carbon nanotubes in water / M. F. Islam [et al.] // NanoLett. – 2003. – Vol. 3. – P. 269.
20. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes / M. Zheng [et al.] // Nat. Mater. – 2003. – Vol. 2. – P. 338–342.
21. Modification of single walled carbon nanotube surface chemistry to improve aqueous solubility and enhance cellular interactions / T. Cruzier [et al.] // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 13173–13181.
22. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection / Takeo Yamada [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 296–301.
23. Electronic transport through carbon nanotubes – effect of contacts, topological defects, dopants and chemisorbed impurities / J. Maiti [et al.] // UCRL-CONF-209763, February 16. – 2005.
24. Dylan Dae Bong Jung. Characterisation of Poly(ethylene naphthalate)-based polymer blends. A Thesis submitted in Partial Fulfilment of the Requirements : For the Degree of Doctor of Philosophy in Engineering / Dylan Dae Bong Jung ; The University of Auckland. – New Zealand, 2002.
25. O’Connell, Michael J. Carbon Nanotubes Properties and Applications / Michael J. O’Connell. – ISBN-13: 978-0-8493-2748-3.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЗОНДА КЕЛЬВИНА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ПОКРЫТИЯ И ОСВЕЩЕНИЯ
НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КРЕМНИЯ**

С. В. Стецюра, И. В. Маляр

*Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,
Саратов, Россия*

Введение. Гибридные структуры на основе полупроводниковой подложки и органического покрытия получают все большее распространение. К перспективным направлениям использования подобных структур относятся: модификация поверхности классических полупроводниковых материалов наноразмерными органическими слоями с целью создания [1–3] просветляющих покрытий, изолирующих и защитных слоев, селективных сенсорных устройств,

электролюминесцентных приборов, диодов Шоттки, пассивирующих покрытий, полимерных батарей, органических транзисторов, трафаретов для литографии и т. д.

Для успешной реализации преимуществ гибридных структур важно знать, как изменяются электрофизические свойства модифицируемых материалов, в частности поверхностный потенциал, при нанесении органического покрытия и при внешних воздействиях, наибольший интерес из которых представляет лазерное облучение.

Большинство имеющихся исследований влияния органических покрытий на полупроводники носят эмпирический характер и не обобщены для большого класса полупроводников и органических материалов, поэтому расширение класса используемых органических веществ влечет за собой проведение новых экспериментальных исследований [4, 5]. В предлагаемой работе показаны возможности использования метода зонда Кельвина для изучения возможности управления поверхностным потенциалом структур на основе монокристаллического кремния с помощью освещения и нанесения полиэлектролитного наноразмерного покрытия.

Материалы и методы исследования. В качестве подложек использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа (100) и *p*-типа (100) фирмы *Silchem Handelsgesellschaft mbH* с удельным сопротивлением в 5 и 10 Ом·см соответственно. Пластины имели следующую стандартную обработку: оптическая полировка с тыловой стороны и химико-механическая полировка – с лицевой. Для очистки кремниевых подложек от органических загрязнений было использовано кипячение в перекисно-аммиачном растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ в объемных соотношениях 4 : 1 : 1 при 70 °С в течение 10 мин. Затем подложки были промыты деионизированной водой и высушены в потоке азота. В результате такой обработки образовался тонкий слой диоксида кремния. Существование и толщина оксида (около 2 нм) подтверждены с помощью эллипсометрии. Кроме того, известно, что поверхность подложки становится отрицательно заряженной в воде при нейтральной рН в результате закрепления (активизации) ОН-групп на поверхности оксида.

Для создания органического покрытия использовали катионный полиэлектролит полиэтиленимин (ПЭИ) с молярной массой $M = 8 \cdot 10^5$ г/моль фирмы *Sigma Aldrich*. Вода, используемая во всех экспериментах, имела удельную проводимость менее 0,18 мкС. Полиэтиленимин растворяли до концентрации 1 мг/мл.

В силу низкой механической прочности большинства органических соединений и сложности создания омических контактов для получения характеристики гибридных структур с органическим покрытием удобно использовать бесконтактные зондовые методы измерения, в частности атомно-силовую микроскопию (АСМ) и измерение электрических характеристик (потенциала) поверхности зондом Кельвина, причем как на макро-, так и на микроуровне.

АСМ-измерения в полуконтактном режиме позволяют оценивать рельеф поверхности органических пленок, не разрушая его, и контролировать из-

менения шероховатости поверхности структуры при нанесении полиэлектrolитного покрытия, а также равномерность его нанесения. Одновременно с АСМ-измерениями проводились измерения распределения потенциала по поверхности образцов методом зонда Кельвина (сканирующая микроскопия зонда Кельвина – СМЗК). Для исключения влияния морфологии поверхности измерения распределения потенциала проводились по двухпроходной методике: при 1-м проходе записывался рельеф в полуконтактном режиме, а при 2-м проходе измерялась разность потенциалов между зондом и поверхностью на постоянном расстоянии в 10 нм. Все измерения были проведены на зондовой станции *NTEGRA Spectra (NT-MDT, Россия)*. Были использованы кантилеверы с проводящим покрытием *NSG11/Pt*. Оптимальная скорость сканирования составила около 0,5 Гц.

Несмотря на то, что этот метод позволяет определить лишь относительную величину потенциала, для многих практических приложений этого достаточно, и измерение распределения потенциала от образца к образцу и вдоль поверхности одного образца дает информацию, которую практически невозможно в том же объеме получить другими методами.

Кроме того, оценка потенциала поверхности проводилась на установке *Surface Potential Sensing*, которая измеряет поверхностный потенциал интегрально, что позволяет избежать ошибок, связанных с неудачным выбором микроучастка поверхности на неоднородной поверхности. В качестве зонда здесь использовали золотую сетку диаметром 2 мм и с размером ячеек 100 мкм.

Измеряли как изменение потенциала поверхности после нанесения органического покрытия, так и изменение потенциала при освещении (поверхностное фотоэдс – ПФЭ). Для локального освещения образца использовался лазерный диод с $\lambda = 670$ нм мощностью 4 мВт и диаметром пятна 1,5 мм. Используемая длина волны соответствует области собственного поглощения кремния. Освещение поверхности образцов приводит к изменению величины разности потенциалов между образцами и зондом в связи с генерацией в кремнии неравновесных носителей заряда, которые разделяются полем в области приповерхностного ОПЗ.

Данный метод ПФЭ позволяет определить изгиб зон полупроводников на поверхности по формуле

$$V_S = V_T - V_{CB}, \quad (1)$$

где V_S – изгиб зон на поверхности полупроводника; V_T и V_{CB} – измеряемые разности потенциалов при постоянном смещении между зондом и образцом в темноте и при освещении соответственно.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны характерные АСМ-изображения и поперечные сечения, из анализа которых следует, что адсорбция высокомолекулярного ПЭИ приводит к увеличению шероховатости поверхности. Если шероховатость подложки составляла 0,2 нм, то после осаждения ПЭИ она достигла 0,6 нм.

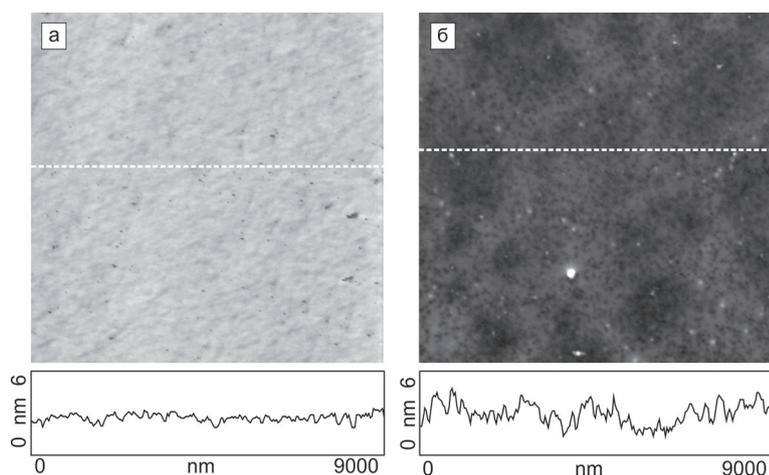


Рис. 1. АСМ-изображения и поперечные сечения монокристаллической кремниевой подложки *n*-типа: *a* – после кипячения в перекисно-аммиачном растворе; *б* – с последующим осаждением слоя ПЭИ

На рис. 2 показаны измеренные с помощью СМЗК распределения потенциала по поверхности подложки *n*-Si и образца (подложки с ПЭИ), морфология которых представлена на рис. 1. Среднее значение потенциала подложки относительно зонда составило 904 ± 2 мВ, а образца с ПЭИ – 1211 ± 3 мВ. Значит, нанесение ПЭИ приводит к существенному изменению потенциала на величину порядка 300 мВ, а изменение шероховатости подложки в 3 раза – к изменению разброса значений потенциала в 1,5 раза. Сопоставляя изменения морфологии (рис. 1) и потенциала (рис. 2) при нанесении ПЭИ, можно сделать вывод о том, что ПЭИ полностью покрывает поверхность подложки (повышение минимальной регистрируемой разности потенциалов), но при этом ложится недостаточно равномерно, приводя к существенному росту шероховатости,

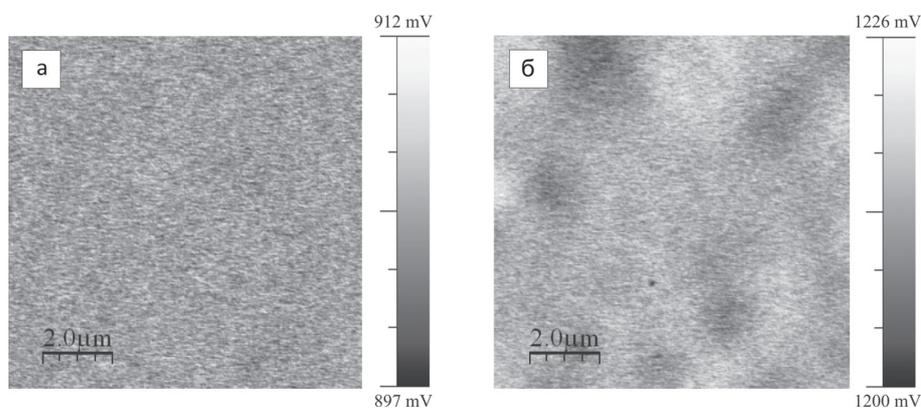


Рис. 2. СМЗК-изображения кремниевой подложки *n*-типа: *a* – после кипячения в перекисно-аммиачном растворе; *б* – с последующим осаждением слоя ПЭИ

а также к возникновению микронных участков повышенной толщины и увеличенного изменения потенциала.

На рис. 3 представлены результаты измерения ПФЭ чистой кремниевой подложки n -типа после кипячения в перекисно-аммиачном растворе и после осаждения слоя ПЭИ методом макрозонда Кельвина с применением дополнительного импульсного освещения.

В таблице приведены результаты измерений, как для n -типа, так и для p -типа Si . Из представленных данных видно, что осаждение ПЭИ приводит к изменению потенциала поверхности ΔV :

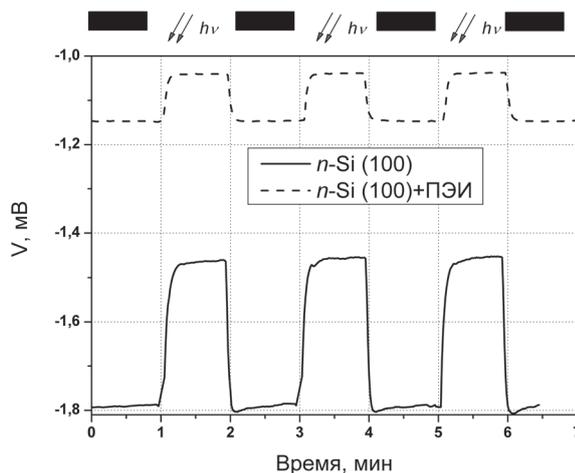


Рис. 3. Изменение потенциала относительно золотого зонда во времени при импульсном освещении, измеряемое методом зонда Кельвина. Измерения проводились для подложек n -Si после кипячения в перекисно-аммиачном растворе (сплошная линия) и после осаждения ПЭИ (пунктирная линия)

$$\Delta V = V_T^{PEI} - V_T^{subs}, \quad (2)$$

где V_T^{subs} и V_T^{PEI} – темновые разности потенциалов между зондом и поверхностью кремниевой подложки чистой и с ПЭИ соответственно.

Изменение потенциала поверхности при освещении (ΔV_S) и при нанесении ПЭИ (ΔV) на Si n - и p -типов

Тип подложки	Состояние поверхности	V_T , мВ	V_{CB} , мВ	V_S , мВ	ΔV_S , мВ	ΔV , мВ
n -Si	подложка	-1791	-1456	335	-227	644
	с ПЭИ	-1147	-1039	108		
p -Si	подложка	-1912	-1916	-4	-40	734
	с ПЭИ	-1178	-1222	-44		

Для n - и p -Si потенциал поверхности увеличился на сотни мВ при нанесении покрытия, при этом реакция на свет (т. е. поверхностный изгиб зон), уменьшилась для n -Si и возросла для p -Si.

Объяснение этим фактам можно дать на основе следующих предположений. Согласно работе [6], на поверхности кремния имеется заряд, обусловленный наличием оборванных связей – поверхностных состояний. Заряд поверхностных состояний чаще всего совпадает со знаком заряда основных носителей заряда, т. е. является отрицательным для n -типа и положительным для

p-типа. Кроме того, заряженные поверхностные состояния приводят к изгибу зон на поверхности: вверх для *n*-типа и вниз для *p*-типа, что и обуславливает фотоэдс. Как отмечалось выше, кипячение в перекисно-аммиачном растворе привело к закреплению отрицательно заряженных групп на поверхности полупроводника. Этот заряд усилил отрицательный заряд Si *n*-типа и почти полностью компенсировал положительный заряд на поверхности для подложек *p*-типа. Осаждение катионного электролита привело к обратному эффекту, т. е. к росту положительного заряда на поверхности и к снижению фотоэдс для образцов на подложках *n*-типа и ее росту для *p*-типа.

Выводы. Методами АСМ и СМЗК изучена возможность модификации поверхностного потенциала наноразмерным покрытием полиэлектролита. Измерение поверхностной фотоэдс при использовании сетчатого зонда позволило изучить управляемость поверхностного потенциала освещением при наличии органического поликатионного покрытия на кремнии *n*- и *p*-типов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 11-08-00529-а и № 11-08-12058-офи-м-2011.

Список использованных источников

1. Кухто, А. В. Органическая электроника : настоящее и будущее / А. В. Кухто // Наука и инновации. – 2010. – № 3(85). – С. 70–72.
2. Бедный, Б. И. Электронные ловушки на поверхности полупроводников / Б. И. Бедный // Соросовский образоват. журн. – 1998. – № 7. – С. 114–121.
3. Электрическая пассивация поверхности кремния органическими монослоями 1-октадецена / И. В. Антонова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 4, вып. 7. – С. 1010–1016.
4. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие для студентов старших курсов вузов / В. Л. Миронов. – Н. Новгород : ИФМ РАН, 2004. – 246 с.
5. Васильев, С. Ю. Особенности туннельно-спектроскопических измерений в конфигурации воздушного сканирующего микроскопа / С. Ю. Васильев, А. В. Денисов // Журн. техн. физики. – 2000. – Т. 70, № 1. – С. 100–106.
6. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов : в 2 кн. / С. Зи ; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – Кн. 1. – 456 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК

И. И. Курбаткин¹, Т. И. Муравьева¹, А. М. Мезрин¹, Н. Н. Фролов²

¹Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия
²ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,
Москва, Россия

Проведены исследования морфологии оксидированных поверхностей на стальной подложке, ее шероховатости с использованием зондовой сканирующей микроскопии и трибологические исследования этих образцов в условиях смазки.

Введение. Среди низкотемпературных методов, основанных на нестационарных термодеструкционных процессах, «карбоксилатный» метод остается вполне самостоятельным для оксидирования металлических поверхностей, керамики, пористых матриц. Для этого используются пленкообразующие композиции, включающие более 40 элементов периодической системы. Осуществляется формирование наноразмерных слоев аморфных и нанокристаллических фаз (диапазон толщин 80–400 нм) на поверхности металлических сплавов. В настоящей работе проводилось исследование следующих сложных оксидных групп: Zr + Cu (95 : 5); Zr + Cu (75 : 25); Zr + Cu (50 : 50); Zr + Y (95 : 5); двухслойные композиции: слой Zr + слой Cu; слой Al + слой Cu.

Цель работы – исследовать параметры шероховатости и морфологии поверхности, а также трибохарактеристики оксидированных поверхностей.

Материалы и методы исследования. Исследование проводилось с помощью таких методов, как профилографирование, атомно-силовая микроскопия, испытания на трение и износ. Для анализа поверхностного нано- и микро рельефа применялся зондовый сканирующий микроскоп марки АИСТ–АСМ. Стандартные характеристики шероховатости измерялись на пертометре S8P. Испытания на трение проводили на машинах УМТ-2.

Результаты и их обсуждение. *Исследование морфологии поверхности пленки, микро- и нанорельефа в исходном состоянии.* Фотография поверхности исходных оксидированных образцов представлена на рис. 1. Как показал оптический микроскопический анализ поверхности с пленкой в исходном состоянии, она имеет дефекты в виде несплошностей и царапин, которые в конечном счете оказывают влияние на состояние микро- и нанорельефа. Микрошероховатость поверхности для всех исследуемых образцов имеет практически одни и те же характеристики: $R_a \sim 0,03\text{--}0,04$ мкм, $R_{\max} \sim 0,25\text{--}0,32$ мкм.

Исследование нанорельефа пленки на зондовом сканирующем микроскопе включал следующие этапы. Выполняли очистку поверхности от грязи и статического электричества. Затем проводили сканирование первичного участка размером 30×30 мкм с целью определения его характерных особен-

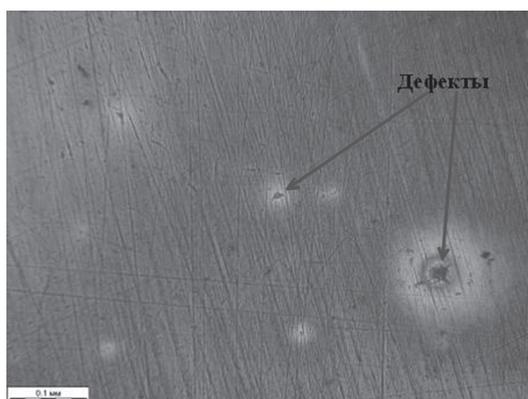


Рис. 1. Поверхность образца с оксидной пленкой и дефектами в исходном состоянии

ностей, таких, как наличие дефектов. После этого записывали рельеф поверхности пленки. Затем определяли место для вторичного участка размером $1,5 \times 1,5$ мкм и исследовали нанорельеф и морфологию поверхности полуконтактным и контактными методами. Для исследования участков меньшего размера необходима была дополнительная корректировка настройки микроскопа. Области исследуемых участков приведены на рис. 2.

Исследования поверхности с помощью зондового сканирующего микроскопа показали, что характер механических дефектов не изменился (борозды и локальные дефекты). У образцов с пленочным покрытием максимальное значение Ra наблюдается у двойных Zr + Cu покрытий: от 3,30 до 5,00 нм. У двухслойных покрытий значения Ra несколько ниже. Значения шероховатости приведены в табл. 1. В результате исследования поверхности установлена сферическая морфология поверхности у двухслойных композиций с внешним слоем из меди.

Таблица 1. Нанорельеф образцов различных оксидных пленок, нм

Состав оксидных пленок	Площадь сканирования 30 × 30 мкм		Площадь сканирования 1,5 × 1,5 мкм	
	Ra	R_{max}	Ra	R_{max}
Zr + Cu (95 : 5)	4,40	22,30	0,36	2,42
Zr + Cu (75 : 25)	3,30 (10 × 10 мкм)	34,60	0,12 (1 × 1 мкм)	0,68
Zr + Cu (50 : 50)	5,00	22,70	0,34	2,14
Zr + Y (95 : 5)	2,90	14,70	0,16	1,14
Al	1,70	10,50	0,49	3,54
Слой Zr + слой Cu	2,20	15,20	0,68	5,34
Слой Al + слой Cu	2,80	17,10	1,12	6,99
Слой Al + слой Cu	1,40	9,80	1,33	8,28
Без пленки	0,70	4,00	0,22	1,04

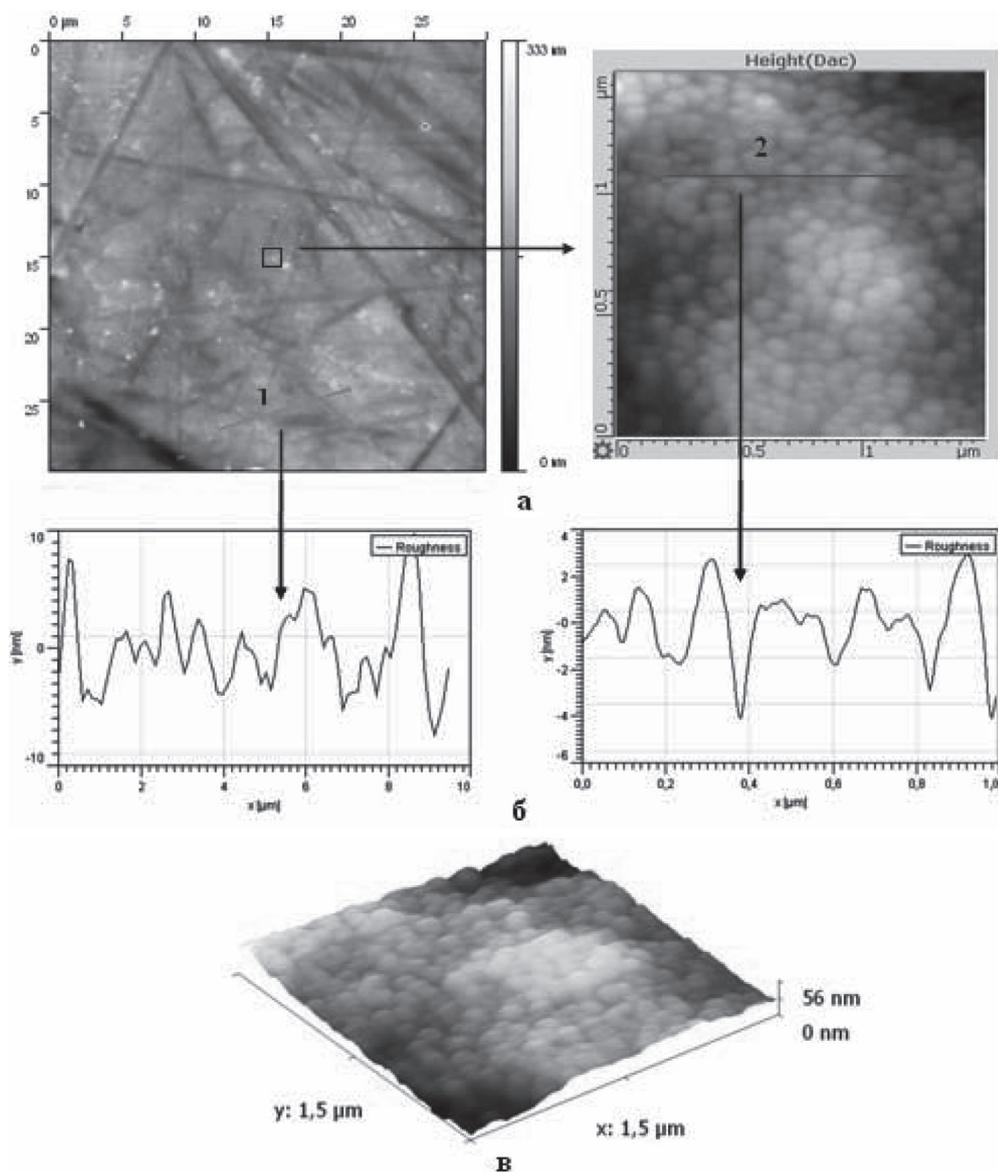


Рис. 2. Морфология поверхности и шероховатость двухслойного образца «слой оксида Al + слой оксида Cu» в исходном состоянии: а – исследование поверхности в микродиапазоне и нанодиапазоне; б – профилограммы в микродиапазоне и нанодиапазоне; в – 3D-поверхность в нанодиапазоне

Исследование морфологии поверхности пленки, микро- и нанорельефа после трибологических испытаний в смазочной среде. Микроскопические исследования показали, что на поверхности при данных условиях испытаний образуются пятна контакта, имеющие цвета побежалости, что свидетельствует о термическом воздействии (рис. 3).



Рис. 3. Поверхность образца двухслойных оксидов Zr + Cu с пленкой после трибологических испытаний в смазке

Значения параметров микрошероховатости поверхности после трибологических испытаний составляют: $Ra = 0,04$ мкм, $R_{max} = \sim 0,34\text{--}0,54$ мкм (для двойных оксидных пленок Zr + Cu) и $Ra = 0,04$ мкм, $R_{max} = 0,39$ мкм (для систем Al + Cu).

Исследование нанорельефа пленки на поверхности после испытаний в смазочной среде проводилось по такой же методике, что и в предыдущем случае (рис. 4) с одним лишь отличием: количество секущих при сканировании в микродиапозоне было увеличено до трех, так как поверхность имела бороздки трения. Средние значения нанощероховатости представлены в табл. 2.

Таблица 2. Нанорельеф при испытаниях в смазочной среде

Состав	Площадь сканирования 30 × 30 мкм		Площадь сканирования 1,5 × 1,5 мкм	
	Ra	R_{max}	Ra	R_{max}
Zr + Cu (95 : 5)	3,60	13,47	0,43	3,37
Zr + Cu (75 : 25)	9,03	56,60	0,23	1,54
Zr + Cu (50 : 50)	4,40	22,07	0,23	1,69
Zr + Cu (50 : 50)	3,03	21,60	0,59	3,12
Zr + Y (95 : 5)	4,00	24,70	0,50	2,90
Al	4,66	26,00	0,60	4,60
Слой Al + слой Cu	1,91	10,90	0,21	1,19

В долевом направлении полос трения показатели шероховатости у всех образцов находились на одинаковом уровне. Исследование нанорельефа двойных покрытий выявило минимальные параметры шероховатости у образца «Zr + Cu» (50 : 50): $Ra = 3,03$ мкм, $R_{max} = 21,6$ мкм, а также у образца «слой Al + слой Cu» при любом размере площади сканирования.

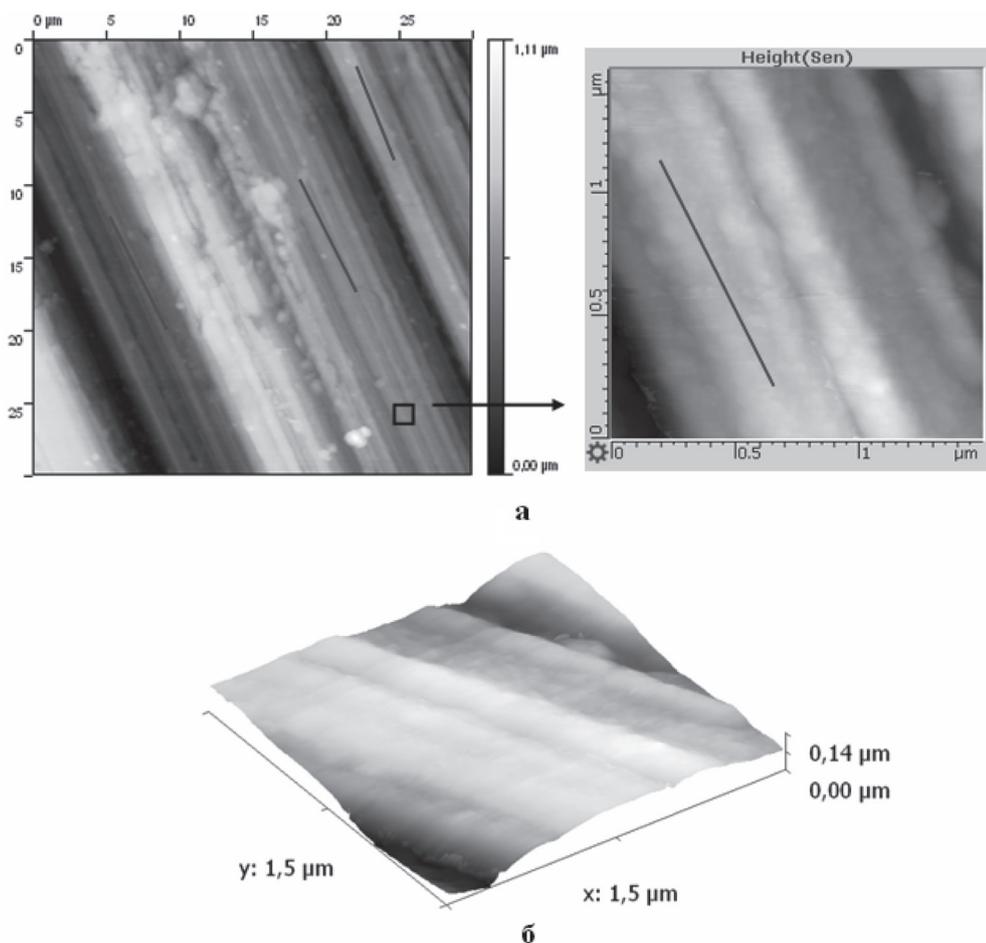


Рис. 4. Морфология поверхности образца двухслойного оксида Al+Cu после испытаний в смазке: а – исследование поверхности в микродиапазоне и нанодиапазоне; б – 3D-поверхность в нанодиапазоне

Трибологические испытания покрытий. Характеристики режима испытаний составляли: давление $P = 1,0$ МПа, скорость $V = 0,05$ м/с. Лишь в одном случае испытания в смазке на основе глицерина проводились при существенно ужесточенных режимах ($P = 10$ МПа и $V = 0,15$ м/с) с целью выйти на режим избирательного переноса (ИП). Материал подложки – сталь 12X18H10T с шероховатостью $Ra = 0,08$ мкм и твердость по Роквеллу $HR_c = 40 \dots 42$. Материал контртела – закаленная сталь с $HR_c = 62 \dots 65$.

Образцы испытывали в смазочной среде, в качестве которой использовали минеральное масло класса вязкости по SAE 80W/90 группы GL-5 по эксплуатационным свойствам.

Для образцов с одним композиционным слоем Zr + Cu (50 : 50) и двойными слоями из Al и Cu в качестве смазочной среды использовали глицерин (ГОСТ

6259–75) для реализации режима избирательного переноса при трении их по ст. 40X ($Hv = 700$). Они были выбраны для этой цели по той причине, что из всех предоставленных образцов именно в их покрытиях содержится наибольшее количество меди, что повышает вероятность возникновения режима ИП.

Данные эксперименты проводили в условиях обильной смазки, для чего по периферии контробразца был создан искусственный буртик высотой примерно 5 мм. Это позволило добавить смазку на поверхность контробразца и тем самым предотвратить обнажение дорожки трения в процессе испытаний (табл. 3).

Таблица 3. Трибологическое испытание покрытий

Покрытие (оксиды металлов)	Толщина покрытия h , нм	Трибологическое испытание			Примечание
		Время работы общее до ис- тощения t сек	Коэффициент трения f	Интенсивность изнашивания покрытия I	
Zr + Cu (95 : 5)	~150	5400	0,016	–	Минеральное масло
Zr + Cu (75 : 25)	~190	5400	0,020	–	Минеральное масло
Zr + Cu (50 : 50)	~200	22 000	0,025	–	Минеральное масло
Zr + Cu (50 : 50)	~200	20 600	0,020	–	Смазка – глицерин
Zr + Y (95 : 5)	~300	5400	0,016	–	Минеральное масло
Al	~200	5400	0,015	$7,4 \cdot 10^{-10}$	Минеральное масло. Покрытие протерлось
Al + Cu послойно	–	10 400	0,016	–	Смазка – глицерин

Практически все исследованные покрытия можно отнести к типу антифрикционных. Даже при трении без смазки их коэффициент трения f в условиях испытаний ($P = 1,0$ МПа, $V = 0,05$ м/с) в паре с закаленной сталью не превышал значения 0,3, при этом интенсивность изнашивания некоторых из них составила $I = (0,8...7) \cdot 10^{-8}$. Долговечность покрытий в силу малой толщины ($h = 0,15...0,39$ нм) составила порядка $T = 70...80$ с (максимум 1000 с). В условиях же обильной смазки жидким минеральным маслом они имели коэффициент трения $f = 0,016...0,032$, а интенсивность изнашивания – порядка $I = 7,4 \cdot 10^{-10}$ (обр. № 47, Al-сталь). Долговечность покрытий в этом случае измеряется часами (на ресурс в этих условиях покрытия не испытывали).

Режим избирательного переноса на медесодержащих покрытиях не был реализован, так как по причине их малой толщины не была создана хорошая переходная диффузионная зона между покрытием и матрицей.

Заключение. Проведено комплексное исследование оксидированных поверхностей на стальной подложке с использованием оптической и зондовой сканирующей микроскопии.

С помощью оптической микроскопии установлено наличие микродефектов на поверхности исследуемых образцов. Исследуемая поверхность имеет цвет побежалости, что свидетельствует о различном содержании кислорода.

Методами зондовой сканирующей микроскопии (контактным и полуконтактным) исследована наноморфология поверхности образцов в исходном состоянии. Установлено наличие регулярных сферических частиц на поверхности. Определена наношероховатость на поверхности оксидной пленки.

Проведено исследование поверхности после трибологических исследований. Установлена ее микро- и наношероховатость. Коэффициент трения находится приблизительно на одном уровне, а время до истирания поверхности максимальное у двойного образца «Cu + Zr» (50 : 50). Минимальный коэффициент трения имеют образцы с покрытием из оксида алюминия.

Работа проведена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 12–08–00411–а, 12–08–01171, НШ–2611.2012.1.

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ ПАКЕТОВ И МЕТОДИКА ГРУППОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ТОЛЩИНЫ С ПОМОЩЬЮ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

И. А. Комаров, К. К. Лаврентьев, Д. Д. Левин, В. К. Неволин

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

В настоящее время в мире все более усиливается интерес к графену как перспективному материалу электроники. Однако пока не разработаны эффективные способы массового производства графенов и мультиграфеновых пакетов. Соответственно, по имеющейся сегодня литературной информации во многих случаях не требуется получение монослоев углерода.

Среди методов, позволяющих формировать наноразмерные пленки графита, можно выделить несколько наиболее широко развиваемых направлений. В первую очередь это микромеханическое расщепление высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с помощью скотча [1]. Данный метод позволяет получать пленки графена, обладающие высокой степенью кристаллографического совершенства и минимальной толщиной, однако малая вероятность получения большого количества графенов и мультиграфеновых пакетов, а также получения на протяжении длительного времени структур заданной толщины не позволяет говорить о массовом применении данного метода при создании электронных устройств.

Расщепление графита химическими методами, например различными кислотами, является еще одним из методов формирования пленок графена [2, 3], основанном на том, что характерной особенностью слоистых кристаллов (например, графита) является сильная анизотропия свойств, в частности резкое различие энергии связи атомов, принадлежащих одному слою, и атомов различных слоев. Это обстоятельство обуславливает возможность различным атомам и молекулам внедряться внутрь кристалла, заполняя межслоевые про-

странства. При внедрении атомов или молекул в межплоскостное пространство расстояние между монослоями увеличивается в несколько раз и происходит их расслоение. Данная методика позволяет получать графен в больших количествах, однако воздействие кислот сказывается на уникальных характеристиках, присущих графену.

Другим перспективным методом, позволяющим синтезировать качественные графеновые слои в большом количестве, является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [4, 5]. Суть этого метода состоит в том, что газообразный источник углерода подвергается воздействию в потоке инертного газа для того, чтобы расщепить молекулу на реакционно-активный атомарный углерод, а затем происходит его осаждение на тонкопленочном металлическом катализаторе. В дальнейшем происходит контролируемое формирование пленки графена. Среди источников углеродсодержащей смеси наиболее часто используют CH_4 и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. Этот метод не требует высоких температур и сверхвысокого вакуума, что позволяет говорить о возможности технологического внедрения в процессы микроэлектроники. Кроме того, данный подход позволяет точно контролировать свойства и качество синтезируемого материала, вплоть до нескольких слоев. К недостаткам метода CVD можно отнести необходимость использовать относительно высокие температуры при синтезе графена.

Метод получения мультиграфеновых пакетов. Авторами работы предложен метод, совмещающий в себе массовость получения и достоинство механического метода расщепления в отношении толщины. Метод заключается в механическом расщеплении ВОПГ с помощью ультразвуковой обработки, его стабилизации в растворах поверхностно-активных веществ [6–9] и нанесении на подложку с помощью аэрографа. В раствор ПАВ (концентрацией 0,5 мас.%) добавляют несколько сколов ВОПГ. Далее в течение нескольких часов происходит ультразвуковая обработка. Затем раствор наносят с помощью аэрографа на заранее отмытую подложку кремния. В работе использовали аэрограф двойного действия (обеспечивающий возможность контроля количества и подаваемого воздуха и раствора) модели Infinity производства Harder&Steenbeck с соплом диаметром 0,4 мм. Было осаждено три серии образцов при давлениях воздуха в аэрографе 2, 4 и 6 атм. соответственно. Аэрограф установили на небольшом расстоянии от подложки и нанесли раствор. Для обеспечения безопасности работы проводили с использованием респиратора и защитных перчаток в вытяжном шкафу. После нанесения подложки отжигали на воздухе при температуре 350 °С в течение 5 минут.

Дополнительное достоинство метода заключается в возможности наносить мультиграфеновые пакеты и на полимерную подложку. При таком способе получения графенов и мультиграфеновых пакетов необходимо контролировать их толщину (число слоев) и геометрические параметры. Для контроля предлагается использовать СЗМ как устройство, обеспечивающее максимальную точность в определении толщины, и в то же время имеющее достаточное

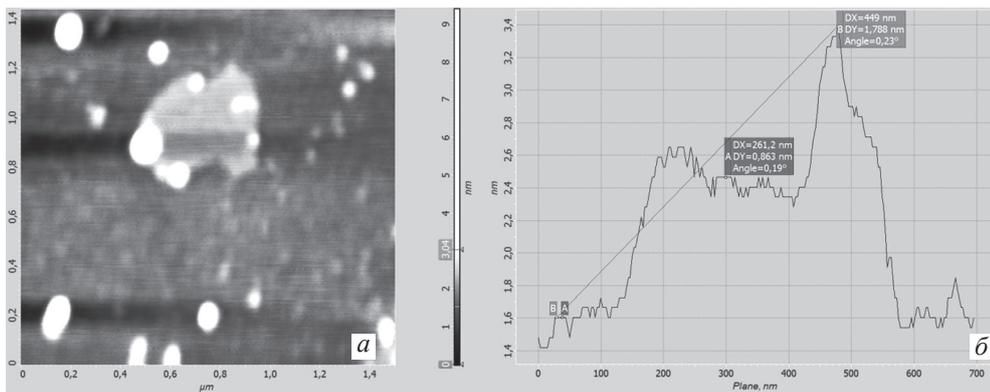


Рис. 1. АСМ-изображение двухслойного графена (а), сечение, высота плато – 0,86 нм (б)

поле визуализации, чтобы характеризовать пригодность получаемых графенов и мультиграфеновых пакетов для микроэлектроники.

Для решения вышеуказанной проблемы авторами предложен программно-аппаратный метод массового определения толщины мультиграфеновых пакетов, который ограничен только площадью кадра, доступного для сканирования. В случае используемого в работе прибора (Solver P47 Pro, NT-MDT) размер кадра составил 44×44 мкм.

Результаты визуализации полученных структур представлены на рис. 1. Минимальная полученная в работе толщина мультиграфенового пакета составила 0,84 нм, что с учетом погрешности, вносимой формой зонда (эффект конволюции), соответствует двум слоям графита.

Метод массового определения толщины мультиграфеновых пакетов.

Массив данных, получаемых с помощью атомно-силового микроскопа, обрабатывают и анализируют с помощью программы Gwyddion. Для устранения артефактов сканирования перед анализом к каждому изображению применяли встроенные в программу Gwyddion средства, такие, как: полиномиальный фон, коррекция линий выравниванием срединного значения высоты, удаление горизонтальных царапин, ограничение диапазона показываемых высот. К каждому анализируемому массиву данных был применен алгоритм анализа зерен программы Gwyddion, позволяющий определить площадь каждого зерна, максимальную высоту и другие параметры. Данный алгоритм заключается в рассечении полученной при сканировании поверхности горизонтальной плоскостью, имеющей указанную пользователем высоту относительно нижней точки скана. Высота выбирается такой, чтобы плоская поверхность образца оказалась ниже рассекающей плоскости, но как можно ближе к ней. Все участки поверхности, расположенные выше рассекающей плоскости, программа Gwyddion отмечает как зерна (рис. 2).

При наведении курсора на изображение любого зерна можно вывести на экран сведения о его площади, высоте и другим параметрам. Для получения данных сведений на каждом анализируемом в программе Gwyddion

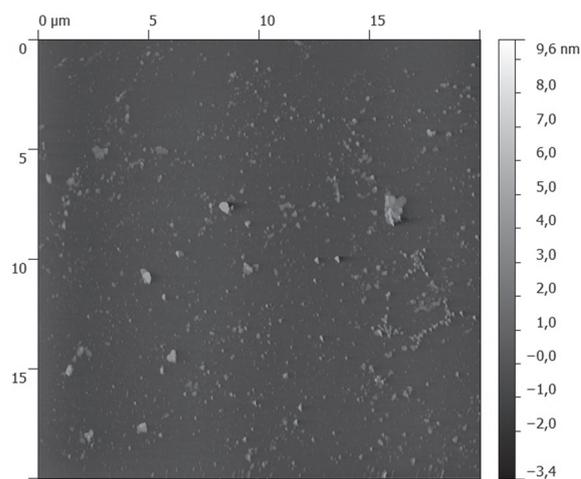


Рис. 2. АСМ-изображение с помеченными по порогу зернами

изображении были выбраны зерна, являющиеся с большей вероятностью именно мультиграфеновыми пакетами, а не мицеллами ПАВ (что можно определить по форме мультиграфеновых пакетов).

Проблема данного метода заключается в том, что программа Gwyddion (так же, как и программа NOVA, используемая как стандартная для микроскопов серии Solver фирмы NT-MDT) не учитывает форму мультиграфеновых пакетов, что является важным в случае использования осаждения из растворов

ПАВ. Для решения этой проблемы можно использовать как программные средства, так и дополнительное аналитическое оборудование. Первый путь является более дешевым, однако не способен застраховать от возможных ошибок при определении формы. Во втором случае можно использовать такую систему, как рамановский спектрометр, совмещенный с СЗМ микроскопом. Такая система позволяет точно определить локальный состав образца, что дает максимально точные и исчерпывающие данные об объекте исследования.

С помощью вышеуказанного программно-аппаратного метода была исследована зависимость средней толщины мультиграфеновых пакетов в зависимости от давления воздуха в аэрографе (давление, помимо диаметра сопла, который оставался неизменным и составлял 0,4 мм, является определяющим при нанесении чего-либо таким методом).

В проведенном исследовании средняя высота мультиграфеновых пакетов изменялась в зависимости от значения давления в аэрографе и составила: при 2 атм – $18,25 \pm 12,0$ нм, при 4 атм – $5,26 \pm 4,0$ при 6 атм – $6,10 \pm 4,5$ нм. Таким образом, средняя высота получаемых мультиграфеновых пакетов имеет минимум при давлении 4 атм. Однако сверхтонкие мультиграфены (2–5 слоев) обнаружены во всех исследованных областях, вне зависимости от давления при нанесении.

Предполагается, что в случае малого давления (2 атм) крупные мультиграфеновые пакеты не смываются, так как сила их взаимодействия с подложкой превышает отрывную силу, создаваемую потоком раствора. В случае же более высокого давления силы взаимодействия с подложкой становятся для крупных объектов меньше, чем отрывные силы, создаваемые потоком раствора, и происходит удаление большей части крупных мультиграфеновых пакетов.

Увеличение средней толщины мультиграфеновых пакетов при высоком давлении предположительно возникает за счет интенсивного притока материала.

Достаточно большая погрешность средней толщины мультиграфеновых пакетов связана с недостаточным разбиением, из чего следует необходимость более точного подбора концентрации поверхностно-активного вещества в растворе.

Заключение. В работе представлен новый метод получения мультиграфеновых пакетов для применения в микроэлектронике. Метод аэрографии является универсальным и позволяет наносить мультиграфеновые пакеты на любой тип подложки. Однако анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что, хотя данный метод сегодня и не является совершенным, большее время обработки и изменение концентрации ПАВ в растворе могут привести к высокому выходу графенов и мультиграфеновых пакетов с малым числом слоев.

В данном исследовании показано, что программно-аппаратный метод определения толщины мультиграфеновых пакетов пригоден для массового анализа получаемых образцов.

Список использованных источников

1. Geim, K. The rise of graphene / K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.
2. The chemistry of graphene / K. P. Loh [et al.] // *Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 2277–2289.
3. Park, S. Chemical methods for the production of graphenes / S. Park, R. S. Ruoff. // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4. – P. 217–224.
4. Sutter, P. W. Epitaxial graphene on ruthenium / P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7, N 5. – P. 406–411.
5. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / S. Bae [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – P. 574–578.
6. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions / M. Lotya [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 3611.
7. Green, A. A. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation / A. A. Green, M. C. Hersam // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 4031.
8. Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions / Y. Liang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 1679.
9. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions / M. Lotya [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 3155.

ИЗУЧЕНИЕ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР ОЛИГОПЕПТИДОВ И ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В. В. Прохоров

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

В работе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения исследовали адсорбцию на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) молекул ряда олигопептидов и цианиновых красителей из сильно разбавленных водных растворов ($c \sim 0.1\text{--}1.0$ мкг/мл). Во всех случаях наблюдался эпитаксиальный монослойный рост высокоупорядоченных одномерных ламеллярных структур, в которых молекулы плотно упакованы параллельно друг другу и плоскости подложки и перпендикулярно длинной оси ламели. Были проведены прецизионные измерения периодов ламеллярных упаковок, высоты, направлений роста. На основании этой информации, молекулярного моделирования и АСМ-визуализации структурных особенностей с предельным пространственным разрешением ~ 1 нм, предложены модели молекулярных упаковок в ламелях.

Результаты и их обсуждение. Изучение эпитаксиальных монослоев органических молекул на поверхности графита интересно с фундаментальной точки зрения и представляет большой практический интерес для использования в биотехнологии и в контексте модификации предельно гидрофобной поверхности современных углеродных наноматериалов, таких, как нанотрубки и графен, с целью предотвращения их агломерации. Хорошо изученным случаем является высокоупорядоченная эпитаксиальная кристаллизация на поверхности графита простых *n*-алканов и их производных [1]. На изображениях сканирующей туннельной микроскопии с молекулярным разрешением линейно-цепочечные молекулы алканов уложены бок о бок в одномерные ламеллярные структуры, которые, в свою очередь, образуют плотно упакованные домены. Молекулярная ориентация цепочек алканов диктуется эпитаксией (соразмерностью) периодов кристаллической упаковки алканов и решетки графита; наблюдается единственный набор молекулярных ориентаций вдоль направлений графита $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (как на рис. 1, *a* для гексаглицил-амида (ГГА)). Адсорбция на поверхность графита биологических молекул изучена слабо. В недавних работах, выполненных с применением метода АСМ для графена [2] и в более ранних – для пиролитического графита [3] наблюдаются монослойные покрытия для ряда олиго- и полипептидов, однако в пределах монослоя присутствуют многочисленные пустоты и дефекты, а достигнутое разрешение не позволяет сделать определенных выводов о молекулярной упаковке, кроме ее эпитаксиального характера. В отличие от [2, 3] в работе [4] было об-

наружено, что при адсорбции из водных растворов короткого олигопептида ГГА поверхность графита покрывается идеальными ламеллярными монослоями без дефектов, морфологически схожими с монослоями гидрофобных алканов. Более того, в зависимости от концентрации было обнаружено два типа морфологически различных ламеллярных структур ГГА (рис. 1, а) с направлениями роста ламелей, сдвинутыми относительно друг друга на 30° (или 90°), что является уникальной особенностью для эпитаксии полимеров и олигомеров на неорганических кристаллических субстратах. Был проведен качественный анализ энергетики водородных связей для всех возможных двумерных упаковок молекул ГГА с учетом их размещения на решетке графита, который привел к следующим структурным выводам (рис. 1): 1) L1 и L2 ламели являются соответственно параллельными и антипараллельными β -листами с двумя молекулами ГГА в элементарной ячейке, упакованными нормально сторонам ламелей; 2) молекулярная ориентация относительно решетки графита в L1 и L2 ламелях различна – вдоль $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ направлений соответственно; 3) L1 ламели являются сдвоенными параллельными β -листами, ориентированными по типу «голова к голове»; 4) L2 ламели являются сборками из нескольких молекулярных рядов (антипараллельных β -листов), сшитых межрядными водородными связями.

С методической точки зрения важно, что визуализация плотной упаковки ламелей первого типа требует высокого разрешения как за счет использования острых АСМ зондов, так и путем оптимизации режима взаимодействия зонд–образец. Использовали ультраострые зонды с углеродными вискерами нанометрового диаметра, наращенными на острие обычных АСМ-зондов. Амплитуды рабочих и свободных колебаний кантилевера были малы ($\sim 2\text{--}10$ нм). Известно, что сканирование в режиме притяжения (Attraction regime) обеспечивает лучшую визуализацию мягких биообъектов за счет отсутствия упругого контакта с поверхностью [5], так как существует зазор ~ 1 нм в нижней точке колебаний зонда, заполняемый капиллярным мениском [6]. Вопреки рекомендациям для стандартных зондов нами было обнаружено, что для ультраострых зондов лучшее разрешение достигается в режиме отталкивания (рис. 2, а, б). Объяснение этого явления (рис. 2, в) заключается в том, что при малых радиусах кривизны зонда капиллярные силы притяжения (пропорциональные радиусу зонда) и компенсирующие их силы упругого отталкивания становятся малы и не приводят к сильной деформации поверхности как для стандартных зондов. Улучшение разрешения достигается за счет лучшего профилирования

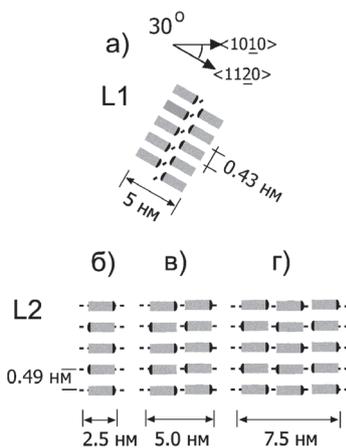


Рис. 1. Структурные модели ламелей L1 и L2 на графите (черными точками обозначены водородные связи)

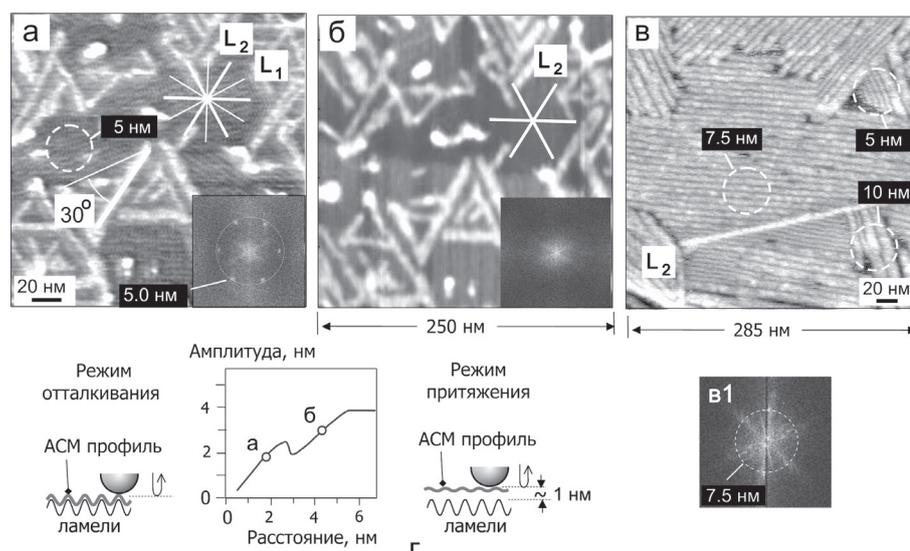


Рис. 2. АСМ топографические изображения двух образцов ВОПГ с ламелями ГГА (*а*, *б*, *в*). В первом образце (*а*, *б*) сосуществуют плотно упакованные ламели первого типа (L_1) со строго фиксированной шириной ~ 5 нм и изолированные ламели второго типа (L_2). Направления роста ламелей L_1 и L_2 отличаются на 30° . На втором образце (*в*) наблюдаются ламели только второго типа с переменной шириной: преимущественно ~ 7.5 нм, реже 5 нм и 10 нм. Изображения (*а*) и (*б*) получены ультра-острым зондом при сканировании в режимах отталкивания (*а*) и притяжения (*б*) соответственно. Зависимость амплитуды колебаний зонда от расстояния с помеченными рабочими амплитудами для первого образца (*г*); рисунки слева и справа схематично объясняют эффект улучшения пространственного разрешения в режиме отталкивания. АСМ-приборы: *а*, *б* – Solver-Bio (НТ-МДТ, Зеленоград); *в* – Nanoscope-III (Digital Instruments, USA)

поверхности. Так, зонд в режиме отталкивания непосредственно касается поверхности (капиллярный зазор отсутствует). В то же время опасной деформации нанообъектов не происходит.

В дополнение к результатам работы [4] были проведены новые АСМ-наблюдения ламелей ГГА на высокоточном АСМ приборе Smart-SPM (AIST-NT) с предельным пространственным разрешением на уровне ~ 1 нм. На АСМ-изображениях образцов с ламелями второго типа (рис. 3) непосредственно наблюдается их составная структура, что является прямым подтверждением структурных моделей L_2 на рис. 1, *б*, *в*, *г*. Кроме того, ламели первого типа имеют морфологию сдвоенных полос, причем в соответствии с моделью полос на рис. 2, *а* (данные не приводятся). На ряде образцов, приготовленных при промежуточных концентрациях ГГА, были обнаружены ламеллярные структуры нового типа (L_3) с периодичностью ~ 3.7 нм, соответствующей «полуторной» длине молекулы ГГА. Этот результат свидетельствует о том, что многообразие молекулярных упаковок в ламеллярных структурах ГГА на графите не исчерпывается моделями, представленными на рис. 1. Наиболее вероятная модель ламелей L_3 предполагает взаимное проникновение двух рядов молекул ГГА с параллельной упаковкой.

Другим типом органических соединений, адсорбция которых на поверхность графита интересна с точки зрения технологически важных приложений, являются цианиновые красители с π -сопряженной электронной системой. В водных растворах они агрегируют за счет стэкинг-взаимодействия хромофоров с образованием супрамолекулярных структур, так называемых J - и H -агрегатов с узкими полосами интенсивного поглощения света в видимой области спектра, смещенными в длинноволновую (для J -агрегатов) или коротковолновую (для H -агрегатов) сторону относительно полосы поглощения мономера [7]. Обладая уникальными оптоэлектронными свойствами, J -агрегаты давно применяются в качестве сенсбилизаторов в фотографии и находят все более широкое применение в комбинации с углеродными наноматериалами [8]. Структурной единицей J -агрегатов является монослой, в котором гетероциклы, образующие стэкинг, расположены перпендикулярно к плоскости слоя, а плоскости соседних молекул латерально смещены [7, 9, 10]. Спектральный сдвиг и узость полосы поглощения являются следствием образования коллективных возбуждений (Давыдовских экситонов) в монослое J -агрегата.

При адсорбции на графит из сильно разбавленных водных растворов цианинового красителя 3,3'-ди(гамма-сульфопропил)-5,5'-дихлортиамонометинцианина (МЦК) формируется монослойные домены плотно упакованных ламелей (рис. 4, а). Высота ламелей ~ 0.5 нм мала в сравнении с высотой монослоя J -агрегатов (~ 1.0 – 1.4 нм; [9, 10]), что свидетельствует об ориентации плоскостей молекул МЦК в ламелях *параллельно* плоскости графита. Наиболее неожиданным фактом является аномально большая ширина ламелей – около 5.5 нм, что примерно в 3 раза превышает длину молекул МЦК (~ 1.7 нм; рис. 4, б). Вместе с тем АСМ-изображения ультраразрешения свидетельствуют, что ламели являются сдвоенным образованиями (рис. 4, б). АСМ-данным удовлетворяет структурная модель ламелей как пары молекулярных рядов, состоящих из J -димеров, с плоскостями хромофоров параллельными графиту (рис. 4, в). Необычная молекулярная упаковка на рис. 4, в, не наблюдавшаяся ранее, вероятнее всего, является следствием сильного межмолекулярного стэкинг-взаимодействия.

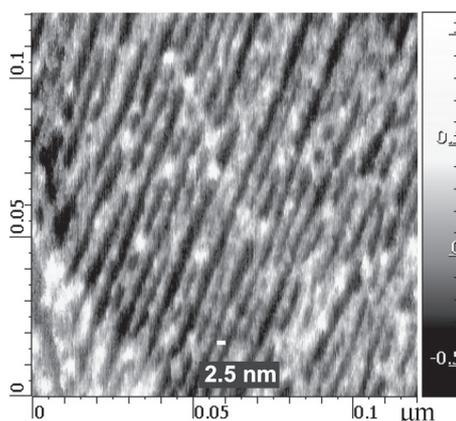


Рис. 3. АСМ-изображение предельного разрешения (Smart-SPM, AIST-NT) «элементарных» L2 ламелей с шириной 2.5 нм, которые группируются в связки числом 2–4 и более кратной ширины, наблюдающиеся при недостатке АСМ-разрешения (см. рис. 2, в) как монолитные L2 ламели

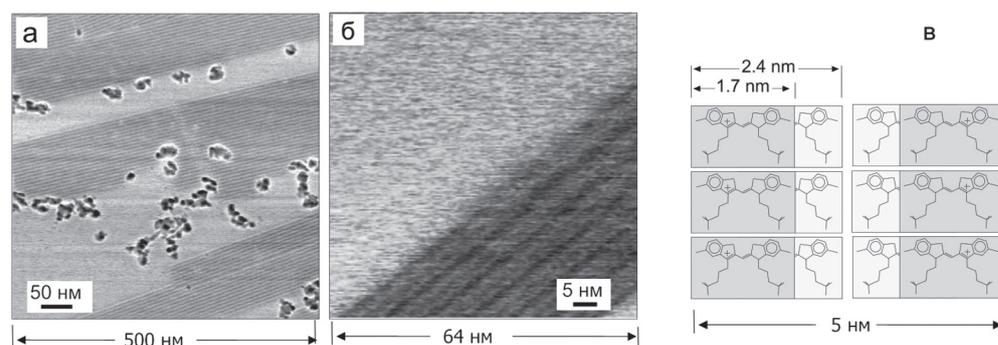


Рис. 4. АСМ фазовые изображения (Smart-SPM, AIST-NT, Зеленоград) образца ВОПГ с ламелями МКЦ (*a, б*) ($c = 0.1$ мкг/мл, $t = 30$ с); возможна модель ламели (вид сверху, плоскость графита параллельна плоскости рисунка) как сдвоенной структуры, состоящей из двух рядов *J*-димеров (*в*)

Заключение. Обнаружение высокоупорядоченных ламеллярных монослоев ГГА и МКЦ неожиданно как по самому его факту (идеальное всюду плотное ламеллярное покрытие сильно гидрофобной поверхности графита существовало до сих пор только для гидрофобных же алканов и их производных, но не для водорастворимых адсорбатов), так и по богатству наблюдающегося на наноуровне структурного многообразия. АСМ-наблюдения ламеллярных структур ГГА на графите демонстрируют ряд новых черт, не происходящих при эпитаксии непептидных молекул: наличие альтернативных молекулярных ориентаций, полидисперсность ширины ламелей L2, зависимость структур от концентрации раствора. В совокупности они свидетельствуют о структурно-богатой и до сих пор неисследованной области. Источником структурного многообразия является присущее олигопептидам свойство образовывать сети межмолекулярных водородных связей и конкуренция внутривламеллярных межмолекулярных взаимодействий с взаимодействием молекул с периодической решеткой графитом, зависящим от молекулярных ориентаций относительно решетки. С практической точки зрения покрытие графита высокоупорядоченными олигопептидными монослоями может найти широкое применение для модификации и «биомодификации» поверхностных свойств как самого графита, так и карбоновых наноматериалов типа углеродных нанотрубок и графена. Существенно, что такая модификация может происходить непосредственно в водных растворах.

Список использованных источников

1. Tao, F. Scanning Tunneling Microscopy Studies of the Self-assembly of Carboxylic Esters on Graphite: Linear Distortion and Multiple Adsorption Structures / F. Tao, Y. Cai, S. L. Bernasek // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, N 4. – P. 1269–1276.
2. Structure of a Peptide Adsorbed on Graphene and Graphite / J. Katoch [et al.] // *Nanoletters*. – 2012. – Vol. 12. – P. 2342–2346.

3. Yang, G. Substrate-facilitated assembly of elastin-like peptides: studies by variable-temperature in situ atomic force microscopy / G. Yang, K. A. Woodhouse, C. M. Yip // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 10648–10649.
4. High-Resolution Atomic Force Microscopy Study of Hexaglycylamide Epitaxial Structures on Graphite / V. V. Prokhorov [et al.] // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27, N 10. – P. 5879–5890.
5. Garcia, R. Dynamic atomic force microscopy methods / R. Garcia, R. Perez // *Surf. Sci. Rep.* – 2002. – Vol. 47. – P. 197–301.
6. Prokhorov, V. V. Probe-surface interaction mapping in amplitude modulation atomic force microscopy by integrating amplitude-distance and amplitude-frequency curves / V. V. Prokhorov, S. A. Saunin // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – P. 1–3.
7. Wurthner, F. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials / F. Wurthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3376–3410.
8. Long, D. Carbon nanotubes as photoprotectors of organic dyes: reversible photoreaction instead of permanent photo-oxidation / D. Long, H. Lin, I. G. Scheblykin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 5771–5777.
9. Прецизионное измерение наноразмерных высот J-агрегатов с помощью атомно-силовой микроскопии / В. В. Прохоров [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2011. – Т. 6, № 5–6. – С. 52–59.
10. Molecular arrangements in polymorphous monolayer structures of carbocyanine dye J-aggregates / V. V. Prokhorov, S. Pozin, D. A. Lypenko, O. M. Pereyagina, E. I. Mal'tsev, A. V. Vannikov // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 535, N 11. – P. 94–99.

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ С ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫМИ Na–Mg-СИЛИКАТАМИ И ГИДРОСИЛИКАТАМИ Mg ТРУБЧАТОГО СТРОЕНИЯ

**Г. Н. Губанова¹, Д. Тимпу², Э. Н. Корыткова³, М. Э. Вылегжанина¹,
Т. Е. Суханова¹, А. Я. Волков¹, Т. П. Масленникова², С. В. Кононова¹**

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

²*Институт макромолекулярной химии им. Петру Пони Румынской академии наук,
Яссы, Румыния*

³*Институт химии силикатов РАН им. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

Введение. Разработка новых гибридных нанокomпозитов на основе полимеров и неорганических нанонаполнителей, обладающих высокими термическими, механическими, диэлектрическими и транспортными свойствами, является в настоящее время актуальной задачей и представляет интерес как для академических исследований, так и для практического использования [1]. Наряду с углеродными нанотрубками, наиболее часто используемыми для модификации полимеров, внимание исследователей привлекают неорганические нанотрубки на основе оксидов и гидроксидов различной морфологии и поверхностной активности. В ИХС РАН разработаны физико-химические основы направленного гидротермального синтеза, позволяющие получать неорганические соединения со структурно-полимерным строением анионных групп

пировок различного типа: $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, разной морфологии (лент нанометровой ширины – НЛ и трубок нанометрового диаметра – НТ) и размеров [2, 3], которые также могут быть использованы как нанонаполнители для полимерных матриц. С использованием отработанной методики в гидротермальных условиях успешно синтезированы волокнистые ленточно-цепочечные Na–Mg-силикаты и слоистые гидросиликаты магния трубчатого строения, исходными компонентами для которых служили как химические реактивы, так и природные минералы и отходы ряда производств, представляющие доступное дешевое сырье. Гидротермальный синтез – один из оптимальных и эффективных способов получения наноматериалов с необходимыми геометрическими параметрами и размерами. Использование недорогого и энергоемкого гидротермального оборудования позволяет значительно снизить себестоимость производства материалов и повысить их чистоту (процесс гидротермальной обработки происходит в замкнутом пространстве), а также уменьшить количество отходов за счет полной или частичной регенерации реагентов, участвующих в синтезе.

В ИВС РАН на протяжении ряда лет разрабатываются нанокомпозиты на основе термостойких полиимидных/полиамидоимидных матриц и гидросиликатных частиц различной морфологии [4, 5]. Исследование свойств органо-неорганических композитов на основе полиамидоимида и нанотрубок гидросиликата магния $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ показало, что наряду с высокими механическими свойствами они перспективны для использования в качестве пермеационных мембран: введение пористых неорганических трубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ приводит к увеличению проницаемости материала для полярных жидкостей и в первую очередь по воде.

Результаты и их обсуждение. В данной работе методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурного анализа (РСА) и термического анализа проводится сравнение морфологии, структуры и теплофизических свойств непористых ПАИ-пленок, в зависимости от структуры гидросиликатных наночастиц: нанотрубки $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ хризотилового типа и синтетические волокнистые Na–Mg гидросиликаты ленточно-цепочечной структуры.

В качестве матриц для приготовления гибридных композиционных материалов были использованы полиамидоимиды, различающиеся структурой диаминной компоненты. Полиамидоимиды были синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации в растворе дихлорангидрида дикарбоксифенилфталимида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ПАИ-1, М 68 000), а также 3,5-диаминобензойной кислотой (ПАИ-2, М 57 000) по описанной ранее методике [6]. Нанотрубки гидросиликата магния $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ были получены в гидротермальных условиях [2] и характеризовались средней длиной 200–500 нм, внешним и внутренним диаметром 20–25 и 4 нм соответственно. Синтез волокнистых Na–Mg гидросиликатов ленточно-цепочечного строения осуществлялся в гидротермальных условиях, давлениях не менее 20 МПа при температурах 250–500 °С с использованием в качестве исходных компонентов

оксидов (MgO , SiO_2), гидроксидов $Mg(OH)_2$, $NaOH$ и природных серпентиновых минералов [3]. Средняя длина ленточно-цепочечных структур достигает 0.05–0.20 мкм при толщине от 10 до 100 нм.

Композиции ПАИ-наночастицы (НЧ), содержащие различные концентрации нанонаполнителя получали путем добавления суспензии НЧ в *N*-метилпирролидоне в раствор ПАИ с предварительной обработкой ультразвуком (40 кГц) в течение 20 ч для равномерной диспергации нанонаполнителя в полимерной матрице.

Методами АСМ и РЭМ показано, что НТ не наблюдаются на поверхности пленок при их низкой (до 2 мас.%) концентрации. В блоке матрицы они образуют агломераты, размер которых зависит от химической структуры полимера, коррелирующие с десятью внешними диаметрами нанотрубок [5]. Методом рентгенофазового анализа было показано, что модификация полимеров небольшим количеством нанотрубок не изменяет мезоморфной структуры матрицы как ПАИ-1, так и ПАИ-2.

С увеличением концентрации вводимых в матрицу ПАИ нанотрубок (5–10 мас.%) по мере заполнения межмолекулярного пространства полимерной фазы неорганическим нанонаполнителем, происходит формирование более жесткой и термостабильной композиционной структуры с последующим выделением избытка «не встроившихся» в поверхность пленки нанотрубок. «Выталкивание» нанотрубок и их ассоциатов на поверхность пленок сказывается как на механических (нарушение адгезии между нанотрубками и матрицей), так и на мембранных свойствах материала. На рис. 1 представлены топография, фазовый контраст, профилограмма и трехмерное АСМ-изображение поверхности композиционной пленки на основе матрицы ПАИ-1 с 5 вес.% НТ. Приведенные данные убедительно свидетельствуют о нарушении адгезии между нанотрубками и матрицей, что и является причиной снижения механических свойств композитов по сравнению с исходной полимерной пленкой.

Сравнительный анализ АСМ данных пленок ПАИ-1 и ПАИ-2 (рис. 2), полученных в одинаковых условиях формования, показывает существенное отличие их поверхностей. Так, на АСМ-изображении поверхности ПАИ-1 (рис. 2, а) видны ориентированные домены, возникшие вследствие ориентации полиамидоимидных цепей в плоскости пленки и воздействия технологических факторов при формировании непористой мембраны. Представленные данные АСМ показывают, что при низком содержании нанотрубок (до 2 мас.%) на поверхностях наноконпозиционных пленок ПАИ-1-НТ и ПАИ-2-НТ неорганические наночастицы отсутствуют. В отличие от ПАИ-1 непористые пленки ПАИ-2, согласно данным АСМ, имеют поверхность, на которой равномерно распределены «кратеры», связанные с выделением растворителя на стадии формирования пленки (рис. 2, в). Обладая большим сродством к растворителю, полимер, содержащий карбоксильные группы в молекулярном звене, пытается переориентироваться в пленке в направлении движения растворителя. Тем не менее морфологии поверхностей композиционных пленок существен-

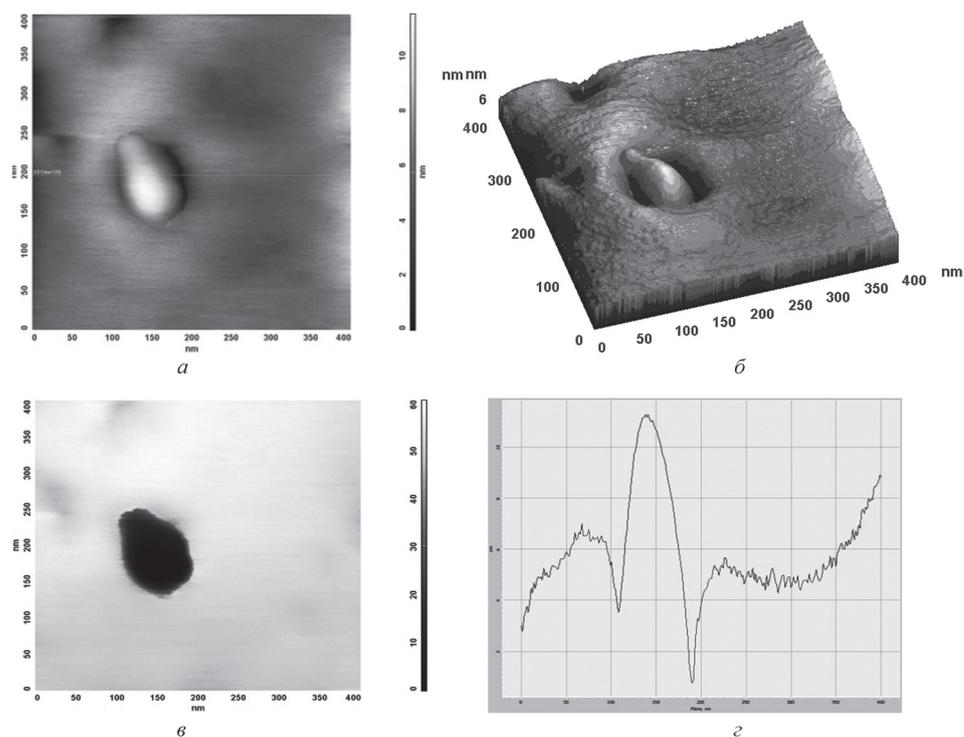


Рис. 1. АСМ-изображение нанотрубки гидросиликата магния на поверхности полимерной матрицы при 5 WT% содержании нанонаполнителя: *a* – топография; *б* – трехмерное изображение; *в* – фазовый контраст; *г* – профилограмма

но различаются (рис. 2, б, г). В случае ПАИ-2-НТ наблюдается глобулярная морфология поверхности, причем кратеры, образующиеся на поверхностях пленок ПАИ-2 вследствие выделения растворителя, в композиционных пленках отсутствуют. Это согласуется с данными термического анализа, на основании которого можно утверждать, что введенные в ПАИ-2 нанотрубки препятствуют удалению растворителя N-МП. Переход к более гидрофильному матричному полимеру приводит к более равномерному распределению агломератов из нанотрубок. В этом случае число наночастиц в агломерате существенно снижается.

Показано, что упорядоченная мезоморфная структура полиамидоимидной ПАИ-2 не нарушается при введении до 2 вес.% гидросиликата $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ ленточного строения в отличие от композита на основе полиамидоимидной матрицы ПАИ-1 (на дифрактограммах, полученных методом широкоугольного рентгеновского рассеяния отсутствует характерный рефлекс при угле рассеяния $2\theta = 2.5^\circ$).

По данным термического анализа температуры стеклования нанокомпозитов с наночастицами ленточно-цепочечной структуры практически не изменяются по сравнению с исходной полимерной матрицей.

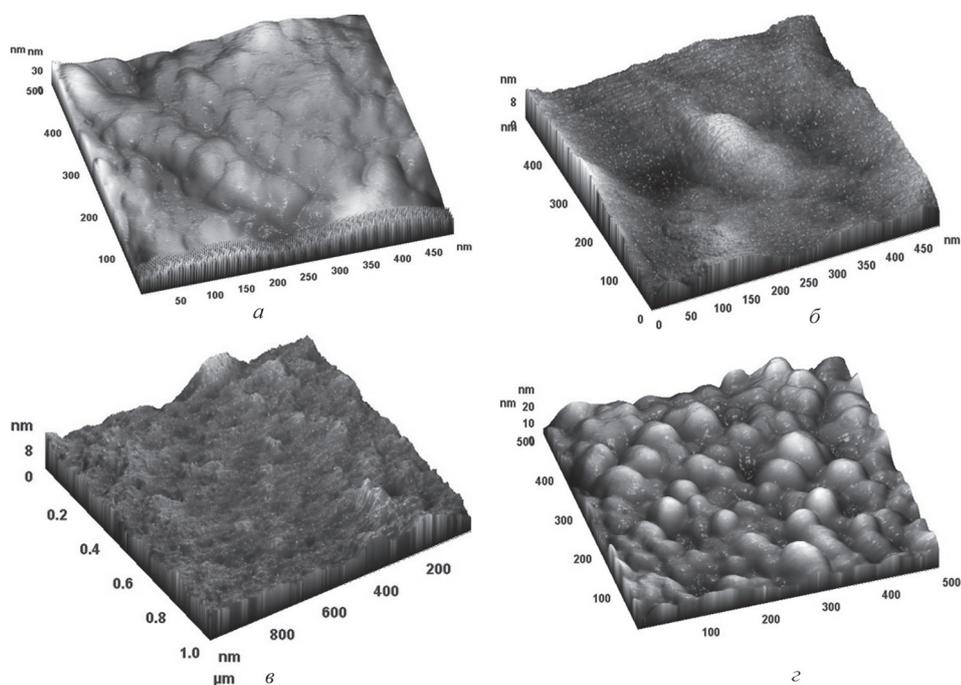


Рис. 2. Трехмерные АСМ-изображения поверхности пленок: *а* – ПАИ-1; *б* – ПАИ-1-НТ; *в* – ПАИ-2; *г* – ПАИ-2-НТ

Морфология композиционной пленки ПАИ-2 с наночастицами $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ ленточно-цепочечного строения имеет мелкозернистую структуру со следами растворителя. Анализ топографии поверхности позволяет сделать вывод об ее однородном характере, высота рельефа не превышает 18 нм. Изображение фазового контраста поверхности композиционной пленки на основе матрицы ПАИ-1 выявляет наличие второй фазы, что связано с выходом наночастиц $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ на поверхность пленки.

Анализ АСМ-изображений поперечного сечения данных композитов позволяет установить, что отдельные ленточные структуры организованы в пучки и имеют определенную ориентацию. Толщина отдельного структурного элемента не превышает 40 нм, что совпадает с данными растровой электронной микроскопии.

Заключение. Получены и исследованы структура и морфология микрокомпозитов на основе термостойких полиамидоимидных матриц с силикатными наночастицами трубчатого и ленточного строения. Методом АСМ показано существенное изменение характера поверхности композиционных пленок ПАИ-НЧ по сравнению с матричными полимерами. Установлено, что введение нанотрубок гидросиликата магния при низком наполнении композита не разрушает мезоморфную структуру полимера. В случае наполнения полимера Na–Mg лентами мезоморфная структура сохраняется только в более гидрофильном полиамидоимиде на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (ПАИ-2).

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. 1306–1315.
2. Formation of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes under hydrothermal conditions / E. N. Korytkova [et al.] // Glass Phys Chem (Engl. Transl.). – 2004. – Vol. 30. – P. 51–55.
3. Об условии кристаллизации волокнистого амфибола из серпентина в гидротермальных условиях / Э. Н. Короткова [и др.] // ЗВМО. – 1968. – Ч. 97, вып. 4. – С. 500–507.
4. Нанокompозиты на основе полиамидоимида и гидросиликатных частиц различной морфологии / С. И. Кононова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 12. – С. 2142–2148.
5. Structure, morphology, and thermal properties of nanocomposites based on polyamido-imide and hydrosilicate nanotubes / G. N. Gubanov [et al.] // Russian J. of Appl. Chem. – 2010. – Vol. 83. – P. 2175–2181.
6. Polyamidoimides based on symmetric and asymmetric dicloride imido acids / V. A. Gusinskaya [et al.] // Polymer Science. – 1976. – Vol. 18(A). – P. 2681–2686.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ СЛАБОТОЧНЫХ КОНТАКТОВ ТОКОСЪЕМНИКОВ ГИРОСКОПИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В. С. Антонюк¹, О. В. Свиридова², М. А. Бондаренко³

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина

²Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина

³Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

Введение. В последнее время предъявляются повышенные требования к надежности работы механоэлектрических приборов, что позволяет расширить их области применения в экстремальных условиях. Основными функциональными элементами таких приборов являются электрические токосъемники – подвижные трибосопряжения, в зоне трения которых происходят функционально взаимосвязанные механизмы переноса электрического заряда и механизмы трения.

Поэтому повышение требований к переходному электросопротивлению токосъемников стимулирует применение в качестве контактов, особенно слаботочных, благородных металлов и их сплавов. При этом в силу уменьшения роли окислительных и других химических свойств пленок обеспечивается не только уменьшение переходного электросопротивления, но и повышение склонности к адгезионному взаимодействию сопряженных поверхностей, а также склонность к увеличению трения и износа [1].

В ряде случаев это дополнительно создает специфические структурные предпосылки для развития процессов повреждаемости покрытий в зоне тре-

ния. Таким образом, процесс улучшения электротехнических характеристик токосъемника очень часто вступает в противоречие с необходимостью поддержки его оптимальных свойств, таких, как трибосопряжения [2].

Исследования процессов контактирования различных благородных металлов с золотом показывают, что практически во всех случаях происходит адгезионный перенос золота на поверхность другого материала. В зависимости от структуры золотого покрытия его адгезионное взаимодействие с поверхностью другого материала также изменяется [3].

Цель работы – исследовать изменение структуры золотого покрытия слабых контактов токосъемников гироскопических приборов в процессе их эксплуатации.

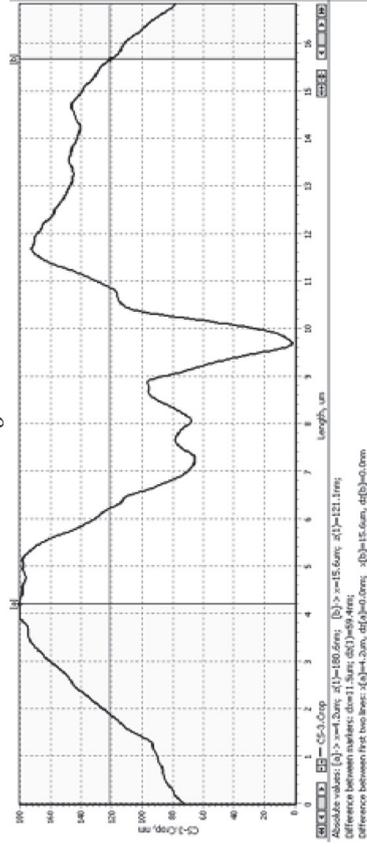
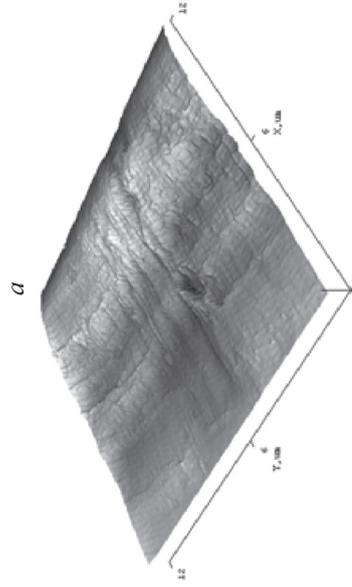
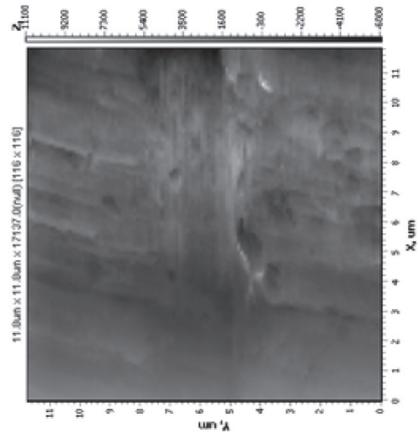
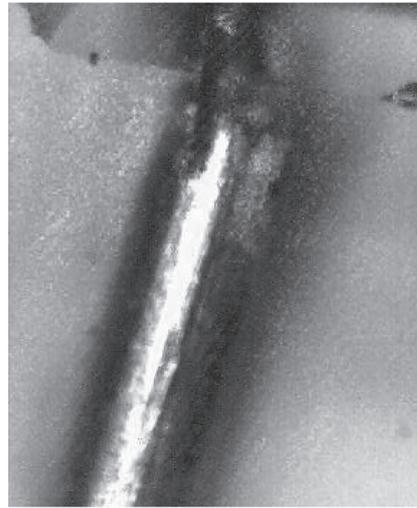
Материалы и методы исследования. Покрытие наносилось электрохимическим способом на коллекторные кольца токосъемника из латуни Л62 (ГОСТ 17711-93) из электролитического раствора, который состоял из дицианоаурата калия, лимоннокислого калия и лимонной кислоты. При этом концентрация дицианоаурата калия в электролите составляла 8,4, 23,0 и 41,5 г/л⁻¹. Плотность тока изменяли от 0,01 до 1,00 А/дм⁻², а период нанесения составлял от 2,5 до 6,0 ч.

Экспериментальные исследования рабочих поверхностей коллекторных колец токосъемника с нанесенным золотым покрытием и щеток типа «мухолапки» проводились методом АСМ на приборе модели «NT-206» (фирма-изготовитель – ОДО «Микротестмашины», г. Гомель, Беларусь) с использованием в качестве измерительного инструмента кремниевого зонда CSC-12. Измерения проводились в контактном (статическом) режиме при нагрузке на зонд 8 нН. При этом исследовались участки поверхности коллектора и щеток размером 13 × 13 мкм после нанесения покрытия и после их эксплуатации в течение 250 ч при усилии взаимодействия 0,1 мг, которое определяли методом граммометрии (рис. 1–4).

Для визуализации исследуемого участка атомно-силовой микроскоп оснащен системой телевизуализации на основе длиннофокусирующего микроскопа Logitech, позволяющей проводить предварительное изучение и выбор участка сканирования с увеличением в 150–200 раз [4].

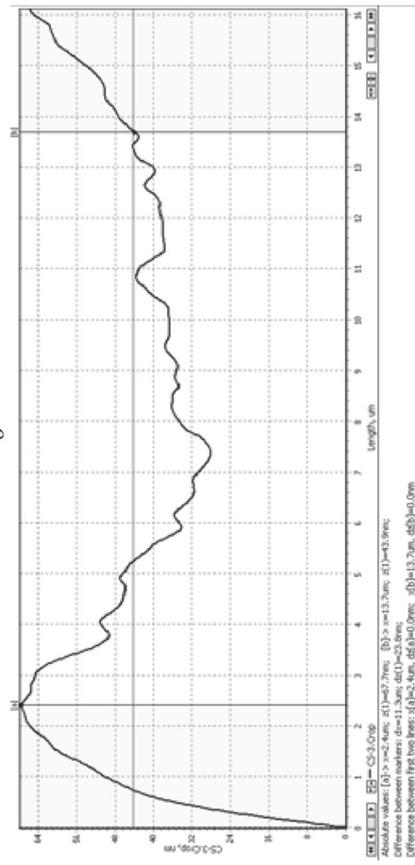
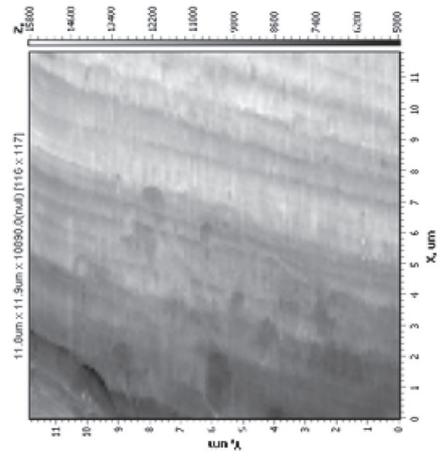
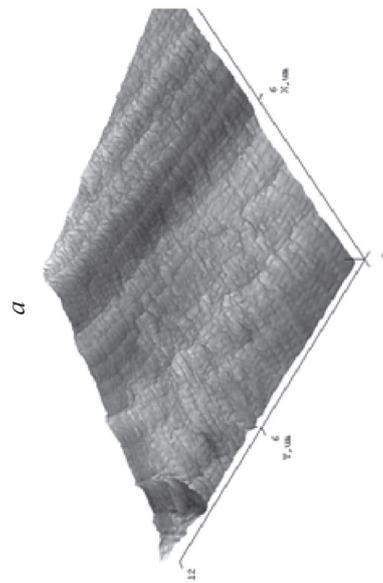
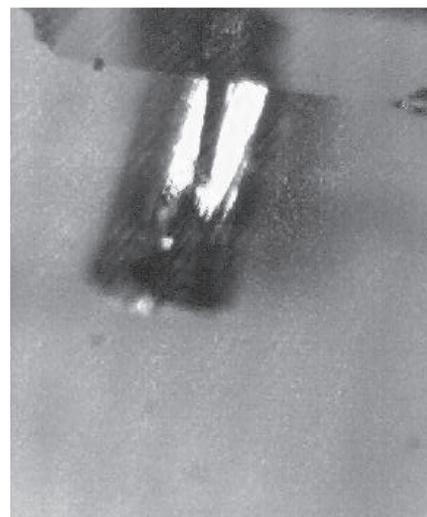
Результаты и их обсуждение. Результаты исследования места контакта «мухолапок» с коллекторными кольцами токосъемника, полученные с применением метода атомно-силовой микроскопии и приведенные на рис. 1 и 2 и позволили установить следующее.

Микронеровности участков поверхностей токосъемника, находившихся в силовом взаимодействии при усилии 0,1 мг на протяжении 250 ч, составили $Ra = 3...12$ нм (для «мухолапок») и $Ra = 9...27$ нм (для коллекторных колец), тогда как макрогеометрия поверхности данных участков составляла порядка 160...200 мкм и 240...450 нм соответственно. Однако на исследуемых участках четко просматриваются места выработки (рис. 1) шириной 7 мкм и глубиной в 180...320 нм. Местами также просматриваются выколки и микротрещины



2

Рис. 1. Микрофотография (а), топограмма (б), восстановленное трехмерное изображение (в) и профиль (г) исследуемого участка (13×13 мкм) поверхности «мухолапки» в процессе его эксплуатации в течение 250 ч при усилении взаимодействия 0,1 мг (использован метод граммометрии)



а

б

Рис. 3. Микрофотография (а), топограмма (б), восстановленное трехмерное изображение (в) и профиль (г) участка (13 × 13 мкм) поверхности «мухолапки», который не подвергался силовому взаимодействию

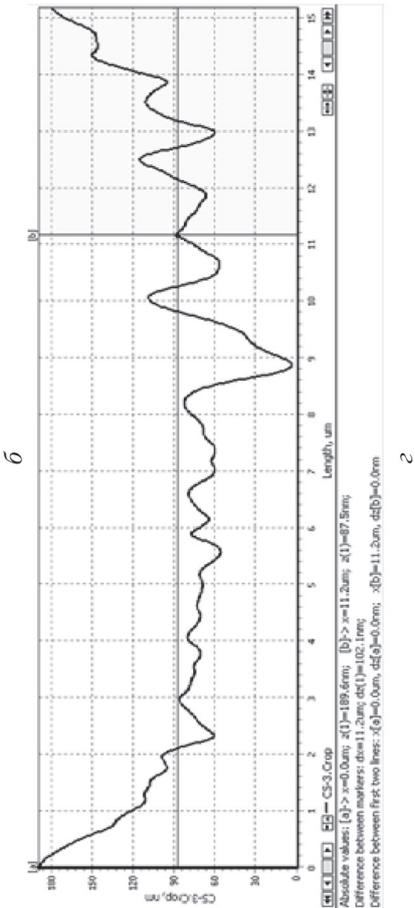
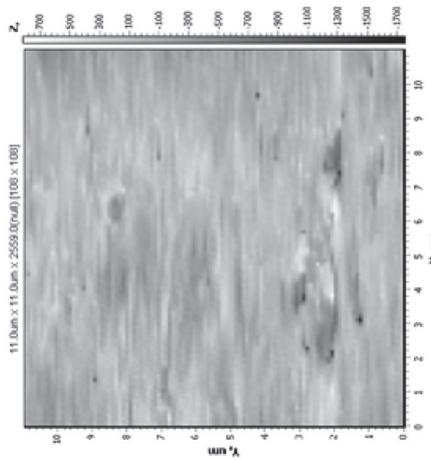
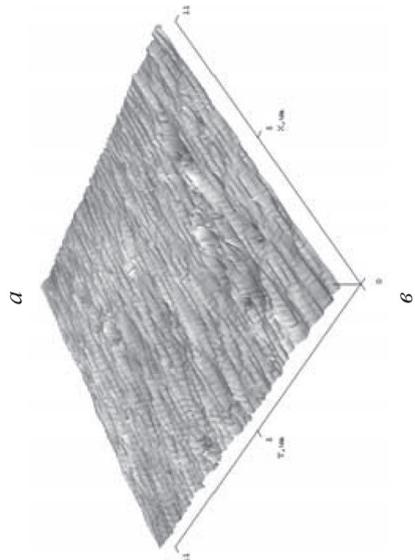
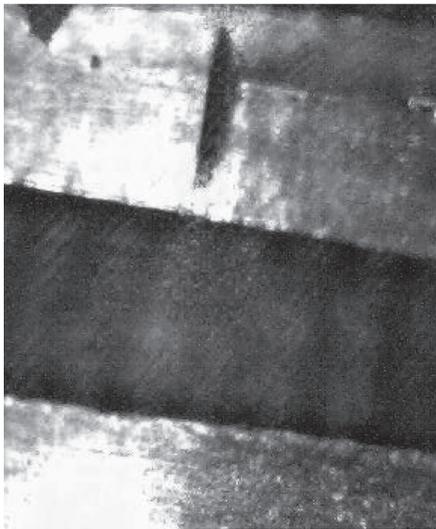


Рис. 4. Микрофотография (а), топограмма (б), восстановленное трехмерное изображение (в) и профиль (г) участка (13 × 13 мкм) поверхности коллекторного кольца токосъемника, который не подвергался силовому взаимодействию

(рис. 2), образование которых, по мнению авторов данной статьи, связано с наличием твердых включений в трущихся поверхностях. Появление таких включений связано с нарушением технологического процесса нанесения покрытия либо с попаданием абразивных частиц извне, т. е. в процессе эксплуатации устройства.

Как видно из рис. 3 и 4, участки поверхности токосъемника, которые не находились в силовом взаимодействии (обратная сторона «мухолапки» и участок коллекторного кольца, не контактировавшего с «мухолапкой») имеют значительно более развитую поверхность с микронеровностями порядка $Ra = 38 \dots 180$ нм (для «мухолапок») и $Ra = 49 \dots 55$ нм (для коллекторных колец), тогда как макронеровности поверхности данных участков не превышают 60 мкм и 200 нм соответственно.

При этом на поверхностях полностью отсутствуют места выработки, разрушения покрытия и микротрещины, а приведенные значения микрогеометрии участков поверхности полностью соответствуют размерам и структуре образовавшихся в процессе осаждения золота кристаллитов.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования изменения структуры рабочей поверхности золотого покрытия, наносимого электрохимическим способом на коллекторные кольца и щетки токосъемника гироскопических приборов, показали, что:

– микронеровности участков поверхностей токосъемника, находившихся в силовом взаимодействии при усилии 0,1 мг на протяжении 250 ч, составили $Ra = 3 \dots 12$ нм (для «мухолапок») и $Ra = 9 \dots 27$ нм (для коллекторных колец), тогда как поверхности токосъемника, не находившиеся в силовом взаимодействии (обратная сторона «мухолапки» и участок коллекторного кольца, не контактировавший с «мухолапкой») имеют значительно более развитую поверхность с микронеровностями порядка $Ra = 38 \dots 180$ нм (для «мухолапок») и $Ra = 49 \dots 55$ нм (для коллекторных колец);

– на исследуемых участках поверхностей токосъемника, которые находились в силовом взаимодействии, четко просматриваются места выработки, выколки и микротрещины, образование которых, по мнению авторов данной статьи, связано с наличием твердых включений в трущихся поверхностях, тогда как на участках, не подлежащих силовому взаимодействию, полностью отсутствуют места выработки, разрушения покрытия и микротрещины, а значения микрогеометрии участков поверхности полностью соответствуют размерам и структуре образовавшихся в процессе осаждения золота кристаллитов.

Список использованных источников

1. Кончиц, В. В. Триботехника электрических контактов [Текст] / В. В. Кончиц, В. В. Мешков, Н. К. Мышкин. – Минск : Наука и техника, 1986. – 255 с.
2. Бондаренко, М. А. Изучение механизма образования переходной зоны в поверхностном слое пьезокерамических изделий нанотехники / М. А. Бондаренко, В. С. Антонюк, В. А. Ващенко [и др.] // Наноинженерия. – М. : Машиностроение, 2011. – № 6. – С. 25–29.

3. Декабрун, И. Е. Причины отказов контактов, коммутирующих слаботочные цепи / И. Е. Декабрун, Т. К. Штремберг // Электрические контакты. – М. : Наука. 1975. – С. 113–134.

4. Бондаренко, М. А. Исследование влияния состояния поверхности кремниевых зондов для атомно-силовой микроскопии на точность и качество получаемых топограмм / М. А. Бондаренко, Ю. Ю. Бондаренко, С. А. Шелестовская // Электроника и связь. – К. : НТУУ «КПИ», 2011. – № 2. – С. 14–17.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ МЕМБРАН ДО И ПОСЛЕ ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРА КАЗЕИНА

Н. А. Курилёнок¹, И. В. Парибок²

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

²*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Введение. В современном мире актуальной является разработка адекватных методов исследования пленочных покрытий, определения их физико-механических свойств на наноуровне. На практике для этой цели применяют методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). В режиме статической силовой спектроскопии АСМ можно получить данные об изгибе консоли зонда при сближении с поверхностью образца. Радиус изгиба зависит от глубины вдавливания и упругости покрытия, а соответствующий сигнал регистрируется на фотодетекторе.

Традиционно интерпретация данных силовой спектроскопии для определения модуля упругости проводится с использованием теории Герца об упругом деформировании сферических тел. Однако изучение упругих свойств покрытий малой толщины требует учета влияния подложки, обладающей отличающимся от образца модулем упругости. Такой подход реализуется с помощью контактного деформирования слоистых систем [1].

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали мембраны «Владипор» типа МФАС-ОС-1, которые представляют собой микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,22 мкм и общей пористостью 80–85% с различными модифицирующими покрытиями. С помощью АСМ было показано (рис. 1, а), что в структуре исходной мембраны присутствуют поры и значительно большего размера (~ 1 мкм в диаметре). В связи с этим была предпринята попытка уменьшить проницаемость мембраны, модифицировав ее поверхность монослоем из плотно упакованных сферических частиц диоксида кремния (рис. 1, б). Исследование адгезионных свойств мембран проводили до и после фильтрации раствора казеина. Характеристики покрытий до проведения фильтрации, представлены в табл. 1.

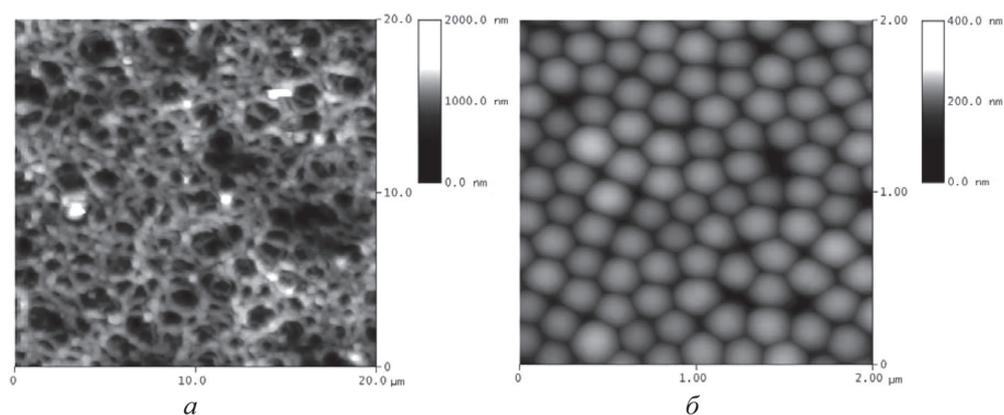


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности мембраны «Владипор» типа МФАС-ОС-1 (а) и монослоя наносфер SiO₂ (б)

Таблица 1. Характеристики покрытий

Тип покрытия	Качественный состав покрытия
SiO ₂	Монослой наносфер SiO ₂
SiO ₂ + (ПММА/ПЭИ/ГД) ₁	Монослой наносфер SiO ₂ + 1 бислой Y-типа полиметилметакрилат/полиэтиленимин/2,4-генэйкозандион
SiO ₂ + (ПВП) ₁	Монослой наносфер SiO ₂ + 1 бислой Y-типа поливинилпиридина

Сканирование контрольного немодифицированного образца и модифицированных мембран до и после фильтрации, а также индентирование поверхностей мембран проводили в статическом режиме микрозондом NSC 11 (MikroMash, Эстония). Каждый образец сканировали в трех различных точках поверхности с различным разрешением (5×5 мкм² и 14×14 мкм²) и на каждом участке снимали по пять кривых «подвода–отвода». С помощью программы «SurfaceXplorer» обрабатывали полученные кривые и объединяли их в один текстовый файл. Затем рассчитывали модуль упругости и силу адгезии в MS Excel, полученные данные сводили в таблицу и на их основании делали вывод об адгезионных свойствах покрытий и устойчивости пленок к фильтрации.

Результаты и их обсуждение. Адгезионные характеристики поверхностей мембран, в частности значения модуля упругости и силы адгезии, представлены в табл. 2, из которой видно, что значения модуля упругости поверхности мембран после модификации отличаются и зависят от типа модифицирующего покрытия. Так, после нанесения на исходную мембрану монослоя наносфер SiO₂ модуль упругости уменьшился на 30%, а для комбинации монослоя наносфер SiO₂ и бислоя ПВП – на 26,7%. В то же время для образца с покрытием SiO₂ + (ПММА/ПЭИ/ГД)₁ модуль упругости остался на том же уровне, что и для контрольного образца. Однако в результате исследования адгезионных характеристик мембран после фильтрации раствора казеина были выявлены некоторые особенности. Для мембраны с монослоем наносфер SiO₂ модуль

упругости приблизился к значению для контрольного образца, что может свидетельствовать о том, что наносферы SiO_2 частично перешли в раствор, а, следовательно, данное покрытие не устойчиво к фильтрации. Для образца $\text{SiO}_2 + (\text{ПММА/ПЭИ/ГД})_1$ модуль упругости после фильтрации стал соизмерим со значением для мембраны с покрытием из наносфер SiO_2 до фильтрации. Можно предположить, что поверхностный слой пленки из трех компонентов (ПММА/ПЭИ/ГД) также переходит в раствор, и, следовательно, покрытие является не устойчивым к фильтрации. Для третьего образца с качественным составом $\text{SiO}_2 + (\text{ПВП})_1$ модуль упругости, практически не изменился, что свидетельствует о наибольшей стабильности среди всех исследуемых покрытий (рис. 2).

Таблица 2. Модуль упругости и сила адгезии для исследуемых мембран до и после проведения фильтрации

Показатель	Немодифицированная мембрана	Тип модифицирующего покрытия		
		SiO_2	$\text{SiO}_2 + (\text{ПММА/ПЭИ/ГД})_1$	$\text{SiO}_2 + (\text{ПВП})_1$
<i>До проведения фильтрации</i>				
Модуль упругости, МПа	123,00	86,10	111,00	90,20
Сила адгезии, нН	36,38	23,40	33,99	33,16
<i>После проведения фильтрации</i>				
Модуль упругости, МПа	–	105,00	83,20	98,70
Сила адгезии, нН	–	27,25	19,86	25,17

Уменьшение силы адгезии является показателем работоспособности мембраны. Так, в процессе фильтрации мембрана присоединяет к себе молекулы белка, что способствует снижению значения указанного параметра. Следует отметить, что после нанесения на поверхность исходной мембраны монослоя наносфер SiO_2 сила адгезии уменьшилась на 35,7%, а после фильтрации увеличилась на 16,5%. Для других образцов, содержащих помимо наносфер SiO_2 полимерные пленки, сила адгезии после фильтрации уменьшилась: для мембраны с покрытием $\text{SiO}_2 + (\text{ПММА/ПЭИ/ГД})_1$ – на 41,6% и для мембраны с покрытием состава $\text{SiO}_2 + (\text{ПВП})_1$ – на 24%, что может свидетельствовать о лучшей работоспособности мембран, содержащих на поверхности наносферы SiO_2 и пленки Ленгмюра–Блоджетт.

Закключение. Проведены испытания адгезионных свойств исходной мембраны «Владипор», а также модифицированных мембран с покрытиями на основе наносфер SiO_2 и пленок Ленгмюра–Блоджетт (полиметилметакрилат/полиэтиленмин/2,4-генэйкозандион, поливинилпиридин) до и после фильтрации раствора казеина и определены значения модуля упругости и силы адгезии для каждого образца. Критерием работоспособности мембран считали снижение силы адгезии за счет связывания мембраной молекул казеина,

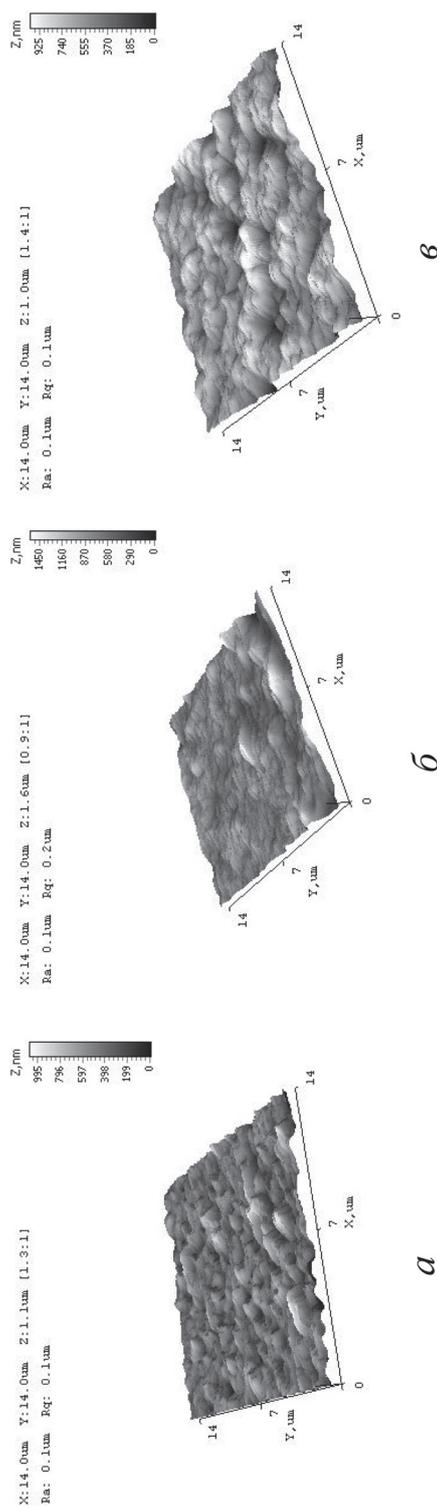


Рис. 2. АСМ-изображения исходной мембраны «Владипор» (*a*) и мембраны, модифицированной $\text{SiO}_2 + (\text{ПММА/ПЭИ/ГД})_1$, до (*б*) и после (*в*) фильтрации раствора казеина

а критерием механической устойчивости мембран – величину модуля упругости.

Исследования показали, что наибольшей механической устойчивостью к фильтрации обладает мембрана с составом покрытия «монослой наносфер SiO_2 + 1 бислоем Y-типа поливинилпиридина», модуль упругости которой остался на уровне 90,2–98,7 МПа. Для мембраны с покрытием «монослой наносфер SiO_2 + 1 бислоем Y-типа полиметилметакрилат/полиэтиленмин/2,4-генэйкозандион» модуль упругости уменьшился на 25%.

Исходя из данных, полученных при исследовании силы адгезии, можно сделать вывод о том, что лучшей работоспособностью обладают мембраны, модифицированные монослоем наносфер SiO_2 в комбинации с пленками Ленгмюра–Блоджетт. Для них значения силы адгезии уменьшились после фильтрации: для мембраны с составом покрытия «монослой наносфер SiO_2 + 1 бислоем Y-типа поливинилпиридина» – на 24%, а с составом покрытия «монослой наносфер SiO_2 + 1 бислоем Y-типа полиметилметакрилат/полиэтиленмин/2,4-генэйкозандион» – на 42%.

Учитывая критерии работоспособности и механической устойчивости в процессах фильтрации, установили, что по совокупности характеристик оптимальной для использования является мембрана с составом покрытия «монослой наносфер SiO_2 + 1 бислоем Y-типа поливинилпиридина».

Список использованных источников

1. Погоцкая, И. В. Определение модуля упругости нанопокровтий методом атомно-силовой спектроскопии / И. В. Погоцкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик // Механика машин, механизмов и материалов. – 2011. – № 3(16). – С. 43–45.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ АЛЮМИНИЯ И ЕГО БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

С. М. Барайшук¹, И. И. Ташлыкова-Бушкевич², Ю. С. Яковенко¹

¹Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

Введение. Управление свойствами поверхности изделий из алюминия и его сплавов играет важную роль в целом ряде прикладных технологических процессов в различных отраслях промышленности, радиотехники. В данной работе рассматривается влияние композиционного состава на топографию поверхности быстрозатвердевших алюминиевых фольг. Рассмотрены поверхностные свойства быстрозатвердевших фольг чистого алюминия, промышленного алюминия, а также бинарных сплавов Al–0,8 ат.% Cr, Al–6,0 ат.% Zn и Al–0,7 ат.% In.

Результаты и их обсуждение. Метод высокоскоростного затвердевания расплава представляет собой современный способ получения сплавов алюминия с улучшенными свойствами. Актуальность изучения поверхностных свойств промышленных материалов на основе алюминия обусловлена высокой долей их производства и использования в аэрокосмической и автомобильной промышленности [1].

Шероховатость является одной из основных геометрических характеристик качества поверхности деталей и оказывает влияние на эксплуатационные показатели [2]. Она оценивается по неровностям профиля. Анализ топографии поверхности и определение ее шероховатости был проведен с применением атомно-силового микроскопа NT-206. Для оценки значений шероховатости исследуемых образцов были выбраны площадки размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ [3].

На рис. 1 представлена морфология обеих, исследованных в данной работе, поверхностей микрокристаллических фольг чистого алюминия. Хорошо заметно, что на поверхностях представленного образца присутствует ячеистая структура. У фольг чистого алюминия, полученных при помощи метода центробежной закалки [4], поверхность, контактирующая с воздухом в процессе получения фольги (рис. 1, *а*), обладает большей шероховатостью и размерами ячеек, нежели поверхность (рис. 1, *б*), контактирующая с цилиндром, как и для большинства исследованных в работе образцов. Наблюдаемое различие в шероховатости не дает возможности говорить о принципиально разной картине топографии: даже при условии отличия в 4–10 раз площади ячеек их высота примерно одинакова. Отдельно необходимо отметить наличие на поверхности ячеек стороны (рис. 1, *а*) более мелких структур, приводящих к увеличению шероховатости.

На рис. 2 приведены типичные 3D-изображения поверхностей фольг, полученных из используемого в промышленности алюминия. В отличие от чистого, на поверхностях представленного образца ячеистая структура не просматривается (рис. 2, *а*) или деградирована (рис. 2, *б*) объединением крупных ячеек в цельные кластеры. На поверхности (рис. 2, *б*) наличие ячеистой струк-

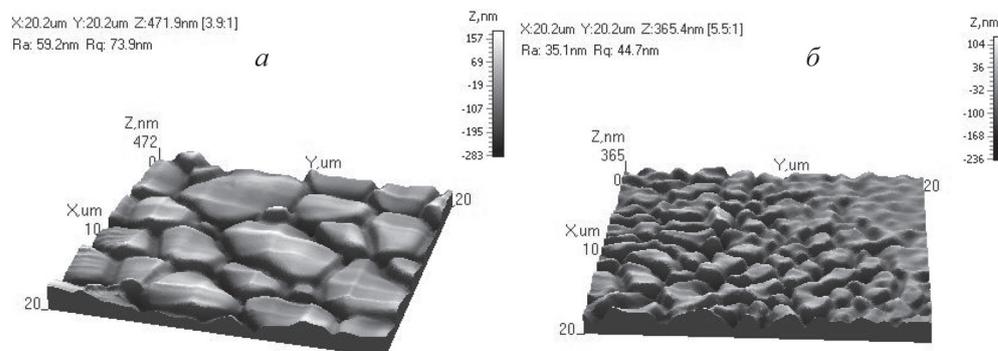


Рис. 1. 3D-изображение топографии поверхностей чистого алюминия, контактирующих: *а* – с воздухом; *б* – с цилиндром

туры определяется только в области между большими ровными кластерами, причем размер неоднородностей значительно меньше, чем у соответствующей поверхности образцов чистого алюминия. На поверхности, контактирующей с воздухом, наблюдается наличие множества мелких неоднородностей, и не просматривается сколько-нибудь значительного упорядочения. Средняя шероховатость поверхностей при анализе достаточного количества различных экспериментальных площадок отличается в пределах 4–6%, что является наименьшим отличием для различных поверхностей одного материала из всех исследованных нами систем на основе алюминия.

У фольг, полученных из расплавов на основе алюминия, наблюдается сходная картина изменения топографии поверхности. На рис. 3, который представляет собой 3D-изображения поверхностей исследованных образцов, видно, что рельеф поверхностей *a* и *б* имеет качественное различие между противоположными поверхностями фольг. Во всех системах поверхность, контактирующая с барабаном в момент застывания, имеет ячеистую структуру с несколько различной степенью выраженности кластеров, все изображения стороны *б* хорошо демонстрируют границы зерен. К особенностям можно отнести наличие помимо «основных» элементов поверхности для систем Al–In мелких кристаллических структур вблизи границ ячеек. Именно эта система в отличие от остальных имеет большую шероховатость поверхности, контактирующей с барабаном, по сравнению с противоположной. Такие различия в рельефе исследованных образцов объясняются отличием скорости кристаллизации для поверхностей *a* и *б* (отвод тепла от поверхности осуществляется интенсивнее нежели от поверхности *a*). В связи с этим оказывается, что поверхности одного и того же сплава имеют различный состав и морфологию, а, значит, и свойства, что принципиально важно в рамках промышленного использования.

Экспериментальные результаты анализа шероховатости поверхности исходных и разработанных бинарных систем приведены в таблице, измерения шероховатости поверхности образцов проведены для площадок размером 20×20 мкм.

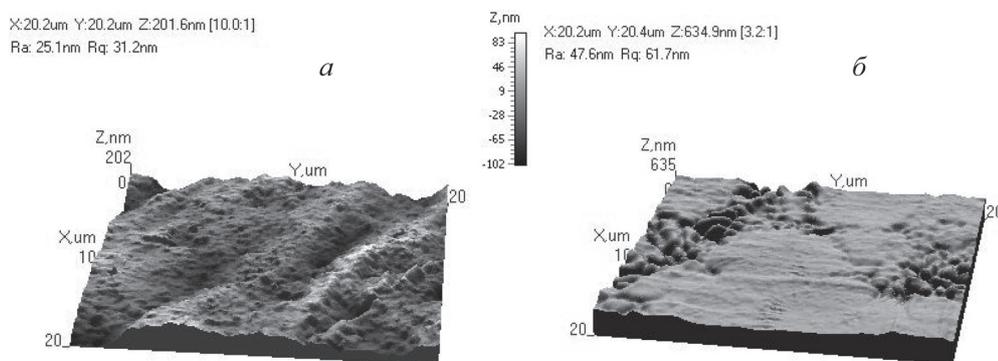


Рис. 2. 3D-изображение топографии поверхностей промышленного алюминия, на которых ячеистая структура: *a* – не просматривается; *б* – деградирована

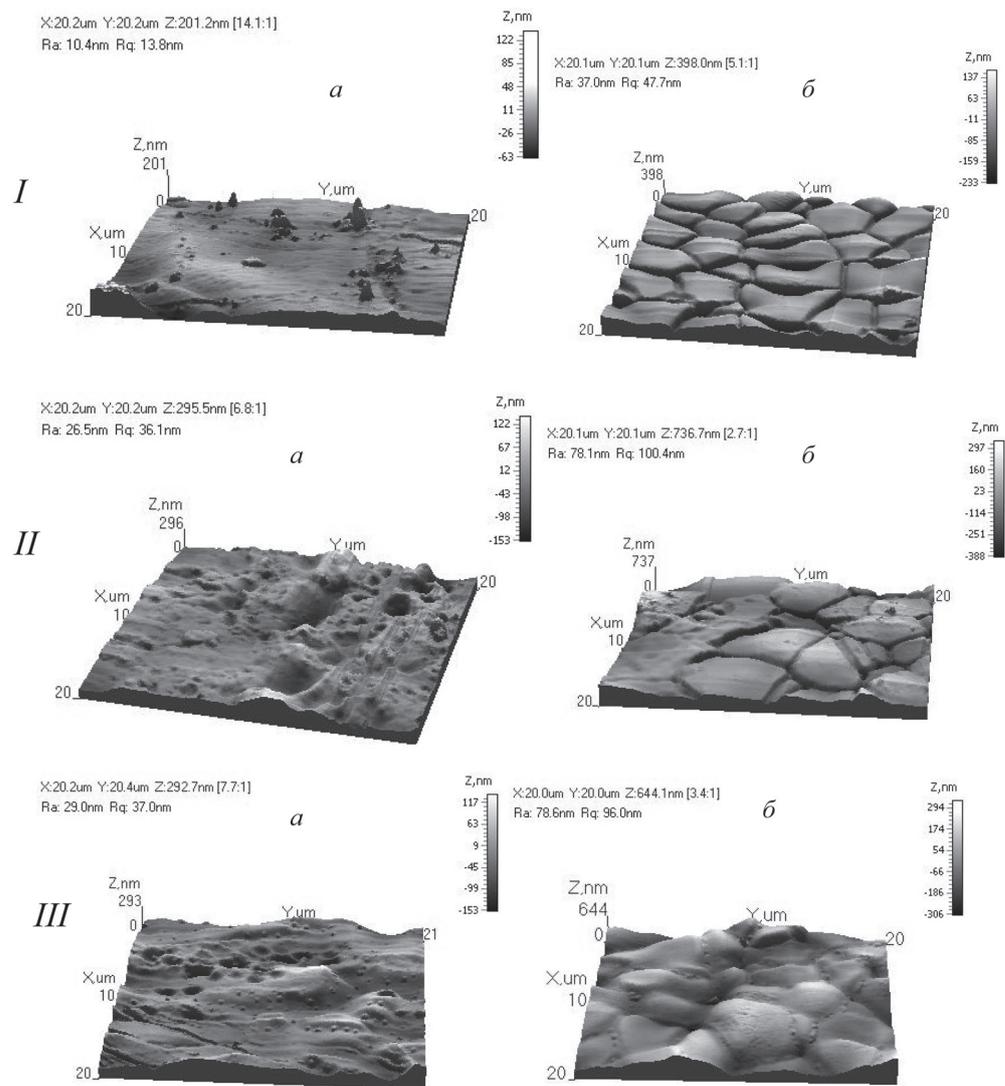


Рис. 3. 3D-изображение топографии поверхностей (а) и (б) быстрозакаленных фольг бинарных сплавов: I – Al–Cr; II – Al–Zn; III – Al–In

В ранее проведенных исследованиях была показана принципиальная важность изменения топографии, и, в частности, шероховатости на растекании контактирующей жидкости по исследуемым поверхностям. Анализ полученных экспериментальных результатов по изменению шероховатости поверхности систем позволяет сделать вывод о возможности управления такими свойствами, как смачиваемость поверхности алюминиевых материалов, полученных сверхбыстрой закалкой путем введения легирующих добавок в сплавы алюминия и формированием требуемой морфологии поверхности [5].

**Результаты измерения шероховатости поверхностей
быстро затвердевших образцов**

Образец	Поверхность	Шероховатость, нм
Чистый алюминий (Al 99,98%)	<i>a</i>	39,0
	<i>б</i>	25,7
Al 9 ч	<i>a</i>	48,9
	<i>б</i>	45,9
Al-0,8 ат.% Cr	<i>a</i>	29,4
	<i>б</i>	26,9
Al-6,0 ат.% Zn	<i>a</i>	79,7
	<i>б</i>	31,6
Al-0,7 ат.% In	<i>a</i>	14,5
	<i>б</i>	25,8

Заключение. Изучение вопросов изменения свойств поверхности алюминиевых материалов представляет практический интерес в силу большой доли производства изделий из алюминиевых сплавов. Полученные результаты демонстрируют возможность управления смачиваемостью поверхности фольг алюминия путем введения легирующих примесей. Продолжение данных исследований является перспективным направлением дальнейшего развития инженерии поверхности.

Список использованных источников

1. Das, S. Aluminum fabrication industry / S. Das, W. Yin // Journal of Materials. – 2007. – Vol. 59. – P. 83–87.
2. Состав, структура и смачиваемость поверхности изделий, модифицированных ионно-ассистированным нанесением покрытий / И. С. Ташлыков [и др.] // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation : proc. IV int. conf. Zakopane, Poland, 21–24 June, 2005 / Lublin univ. of technol. ; ed. P.Wegierek [et al.]. – Lublin, 2005. – P. 171–174.
3. Использование программного пакета «Surfacexplorer» для обработки и визуализации АСМ-изображений / А. А. Суслов, Д. И. Шашолко // Методологич. аспекты АСМ VII междунар. семинара, Минск, 1–3 ноября 2006 г. – Минск, 2006. – С. 195–202.
4. Tashlykova-Bushkevich, I. I. Hydrogen depth-profiling and desorption kinetics in rapidly solidified Al-Fe alloys / I. I. Tashlykova-Bushkevich, G. Itoh // Aluminum alloys: Proc. 13 Int. Conf. ICAA13, Pittsburgh, June 3–7, 2012, USA / Carnegie Mellon Univ., TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) ; ed. H. Weiland [et al.]. – Pittsburgh, 2012. – P. 49–54.
5. Влияние композиционного состава поверхности на смачиваемость быстрозатвердевших фольг алюминия / И. И. Ташлыкова-Бушкевич [и др.] // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами : тез. докл. XLII Междунар. Тулиновской конф., Москва, 29–31 мая 2012 г. / МГУ ; редкол.: Ю. А. Ермаков [и др.]. – М., 2012. – С. 167.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА ПМ И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А. Н. Бугров¹, М. Э. Вылегжанина¹, Т. Е. Суханова¹,
О. В. Альмяшева², В. М. Светличный¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Введение. В последние годы интенсивно ведутся исследования по разработке новых типов полимер-неорганических композиционных материалов, в которых уровень дисперсности неорганической фазы лежит в нанометровом диапазоне, что позволяет «управлять» их структурой посредством перехода от простых объемно наполненных систем к системам с заданной надмолекулярной архитектурой и пространственным распределением наноразмерного наполнителя [1, 2].

Одной из основных проблем, возникающих при синтезе полимер-неорганических нанокomпозитов, является неравномерность распределения наполнителя в полимерной матрице, обусловленная тем, что высокая поверхностная энергия и химическая активность наночастиц приводят к образованию агрегатов в мономерной среде задолго до начала процесса поликонденсации. Вследствие этого происходит не только потеря индивидуальных свойств наночастиц в объеме полимера, но и снижение эксплуатационных, технологических и других специфических характеристик самого нанокomпозита [3, 4].

В данной работе для обеспечения хорошей межфазной адгезии и лучшего распределения неорганических наночастиц в полимерной матрице использован кремнийорганический модификатор. Особенности микроструктуры и топографии поверхности полимерных нанокomпозитов оценивали методами атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии.

Цель работы – провести АСМ-исследование влияния введения наночастиц диоксида циркония (ZrO_2), как не обработанных, так и предварительно модифицированных, на морфологию поверхности полиимидных нанокomпозитов, на характер их распределения в полимере и степень адгезии на границе раздела полимер–наночастица.

Известно, что полиимиды (ПИ) обладают высокими термомеханическими и электрофизическими характеристиками, что делает эти материалы незаменимыми в аэрокосмической промышленности, судостроении и микроэлектронике. Оксидные наночастицы, в частности ZrO_2 , благодаря химической инертности, высокому коэффициенту теплового расширения, низкой теплопроводности и ряду других свойств являются идеальным наполнителем для большинства полимерных матриц [5–7]. Полагаем, что сочетание в композиционном материале термостойкой полиимидной матрицы и наночастиц ZrO_2 позволит получить принципиально новую систему с улучшенным комплек-

сом свойств, например повышенной устойчивостью к воздействию атомарного кислорода (процессам эрозии) и коронного разряда [8, 9].

Материалы и методы исследования. Наночастицы ZrO_2 получали дегидратацией $ZrO(OH)_2$ в гидротермальных условиях по методике, описанной в работе [10].

Поверхностную обработку наночастиц ZrO_2 проводили γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9). Образование ковалентных связей между гидролизированным кремнийорганическим соединением и наночастицами ZrO_2 фиксировали методами термогравиметрии, ИК- и твердотельной ЯМР ^{13}C и ^{29}Si спектроскопии [11].

Размер наночастиц ZrO_2 , определенный по уширению линий рентгеновской дифракции образцов с использованием формулы Шеррера, а также с помощью анализа данных, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, составил 20 ± 5 нм [12].

В качестве полимерной матрицы в работе использовали термостойкий полимер из класса полиимидов – поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимид (ПИПМ) [13]. Пленки ПИПМ получали двухстадийным методом [14] из раствора форполимера – поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллит амидокислоты (ПАК) в N,N-диметилацетамиде. Введение в ПИПМ наночастиц ZrO_2 как не обработанных, так и модифицированных АГМ-9, осуществляли на стадии синтеза ПАК. ПИ пленки, содержащие 1 мас.% наночастиц ZrO_2 , формовали либо нанесением капли раствора на стеклянную подложку (капельный способ – I), либо методом полива через фильеру с регулируемым зазором (способ II). Для изучения влияния способа формования пленочных нанокомпозитов на их структуру и морфологию поверхности способом I были приготовлены пленки ПИПМ толщиной 80 и 50 мкм, а также способом II – пленки толщиной 50 мкм, что позволило с помощью метода АСМ выбрать оптимальную технологию приготовления образцов.

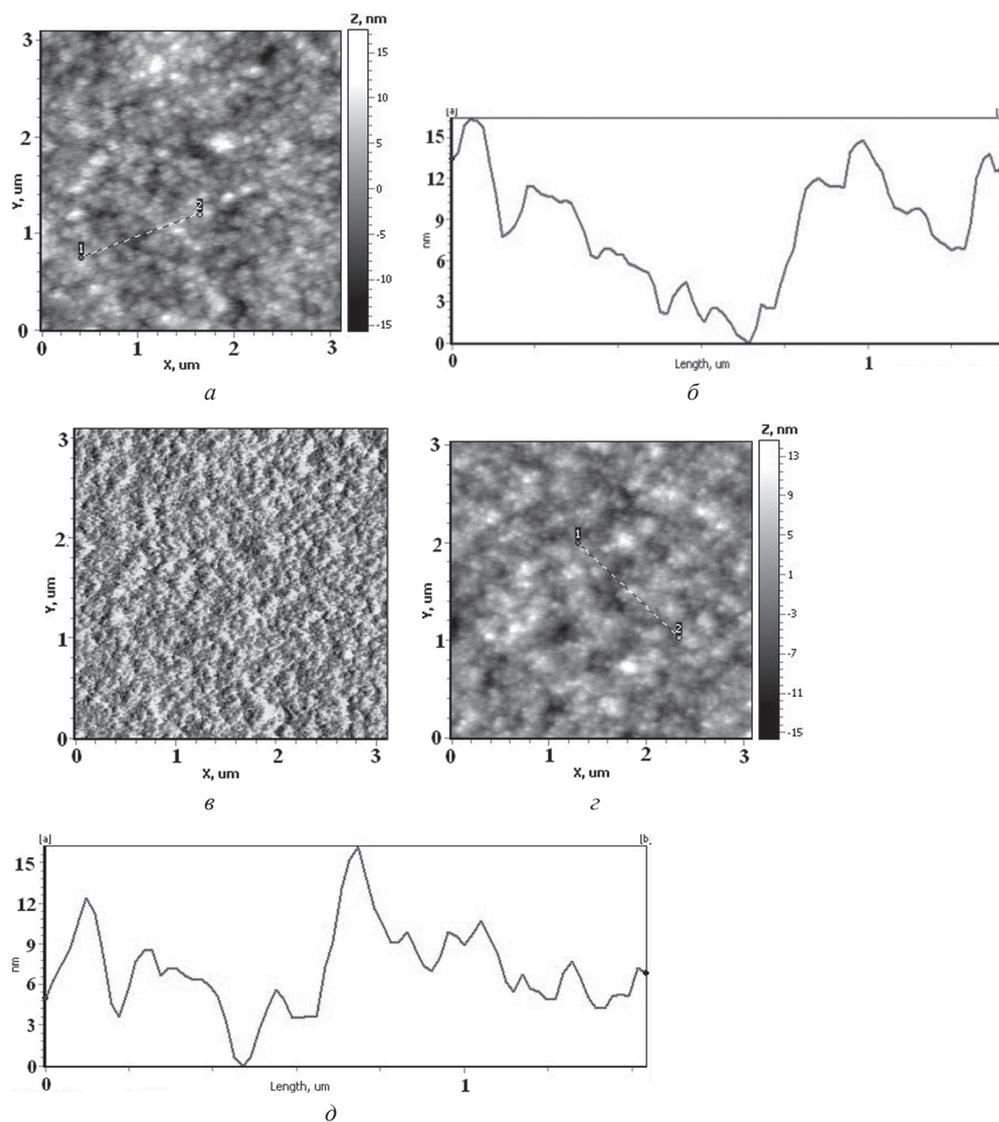
Морфологию пленок ПИПМ, полученных разными способами, а также пленочных нанокомпозитов ПИПМ/ ZrO_2 , исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Измерения проводили в контактном и полуконтактном режимах в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов CSC38 и NSC11. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программы Surface Explorer.

Распределение наночастиц в объеме полимерной матрицы изучали как методом АСМ, так и с помощью РЭМ на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Zeiss SUPRA 55VP, фирмы Carl Zeiss AG (Германия).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены АСМ-изображения и профили поверхности пленок полиимида ПМ, полученных разными способами. Сравнение топографии поверхности образцов (рис. 1, а, г, ж) показывает, что все исследованные пленки ПИПМ имеют зернистую морфологию с размерами зерен $50 \div 130$ нм, и развитую пористость с нано- и мезопорами в диапазоне от 30 до 400 нм. Хорошо видна разница в размерах зерен образцов, полученных по способам I и II, а также в степени их агрегации и пористости приповерхностного слоя. Оценка средних размеров зерен по изображениям

в режиме ТОПО и профилям фрагментов поверхности для пленок, приготовленных капельным способом, толщиной 80 нм дает значения 75 ± 5 нм, а для пленок толщиной 50 нм – 100 ± 3 нм. Согласно оценке профиля фрагментов поверхности пленок ПИПМ, глубина пор изменяется от 4 до 12 нм, а высота рельефа составляет 17 ± 2 нм (рис. 1, б, д).

Известно, что зернистая морфология поверхности полиимида ПМ зависит от технологии приготовления образцов – условий удаления амидного растворителя, режима термической имидизации ПАК и конечной температуры термообработки. Сравнение АСМ-изображений поверхности образцов ПИПМ в режиме постоянной амплитуды (рис. 1, в, е, и) показывает, что при капель-



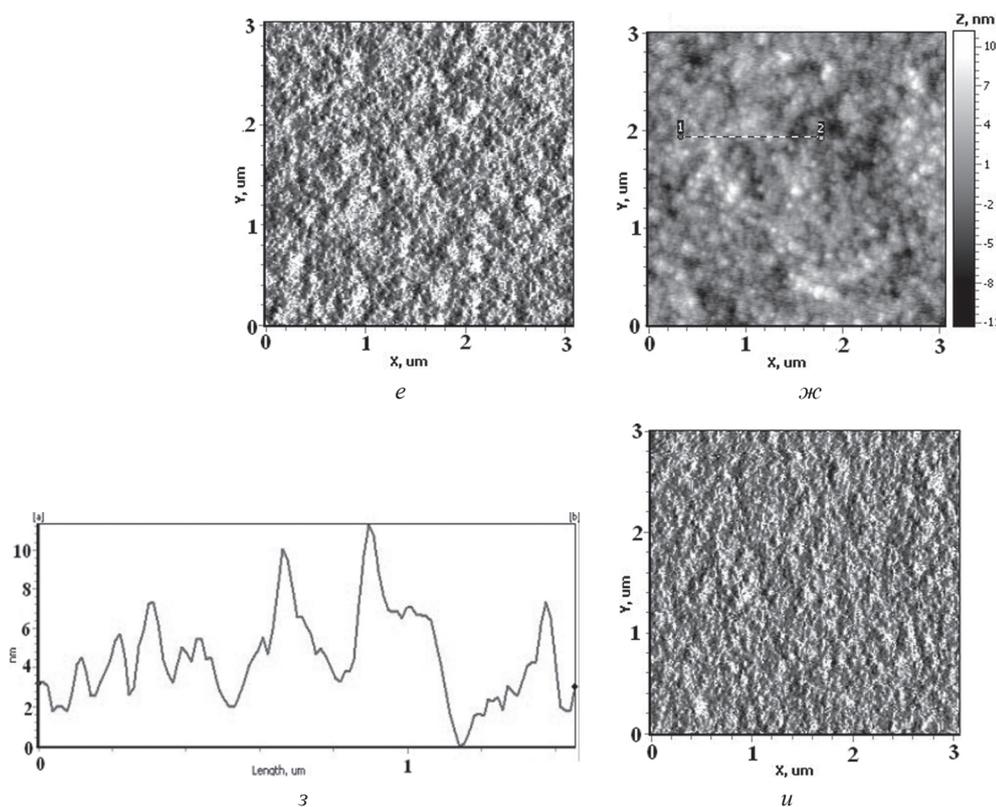


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности тонких пленок, нанесенных из растворов: капельным способом – пленки толщиной 80 мкм (*а–в*), 50 мкм (*з–е*); методом полива через фильеру с регулируемым зазором толщиной 50 мкм (*ж–и*); *а, з, ж* – топография поверхности; *б, д, е* – профили выделенного участка; *в, е, и* – изображения в режиме постоянной амплитуды

ном способе формируются пленки с развитым рельефом поверхности и высокой пористостью, а уменьшение толщины пленки с 80 до 50 мкм приводит к увеличению степени агрегации зерен (рис. 1, *з–е*). При формировании пленок нанокompозитов по способу II (рис. 1, *ж–и*) глубина пор, размер зерен и степень их агрегации снижаются.

Таким образом, анализ АСМ-изображений поверхности пленок ПИПМ позволил выбрать оптимальный способ получения пленочных нанокompозитов ПИПМ/ ZrO_2 , основанный на нанесении тонкого слоя дисперсии наночастиц в форполимере на стеклянную подложку с помощью фильеры с регулируемым зазором для получения образцов нужной толщины.

В результате введения 1 мас.% наночастиц ZrO_2 (рис. 2, *а, б*) наблюдается сглаживание рельефа поверхности, уменьшение количества пор и их размеров с 400 нм для исходной матрицы ПИПМ до 60 нм, в случае ее наполнения частицами ZrO_2 . При этом наночастицы образуют агрегаты со средними размерами порядка ~ 100 нм.

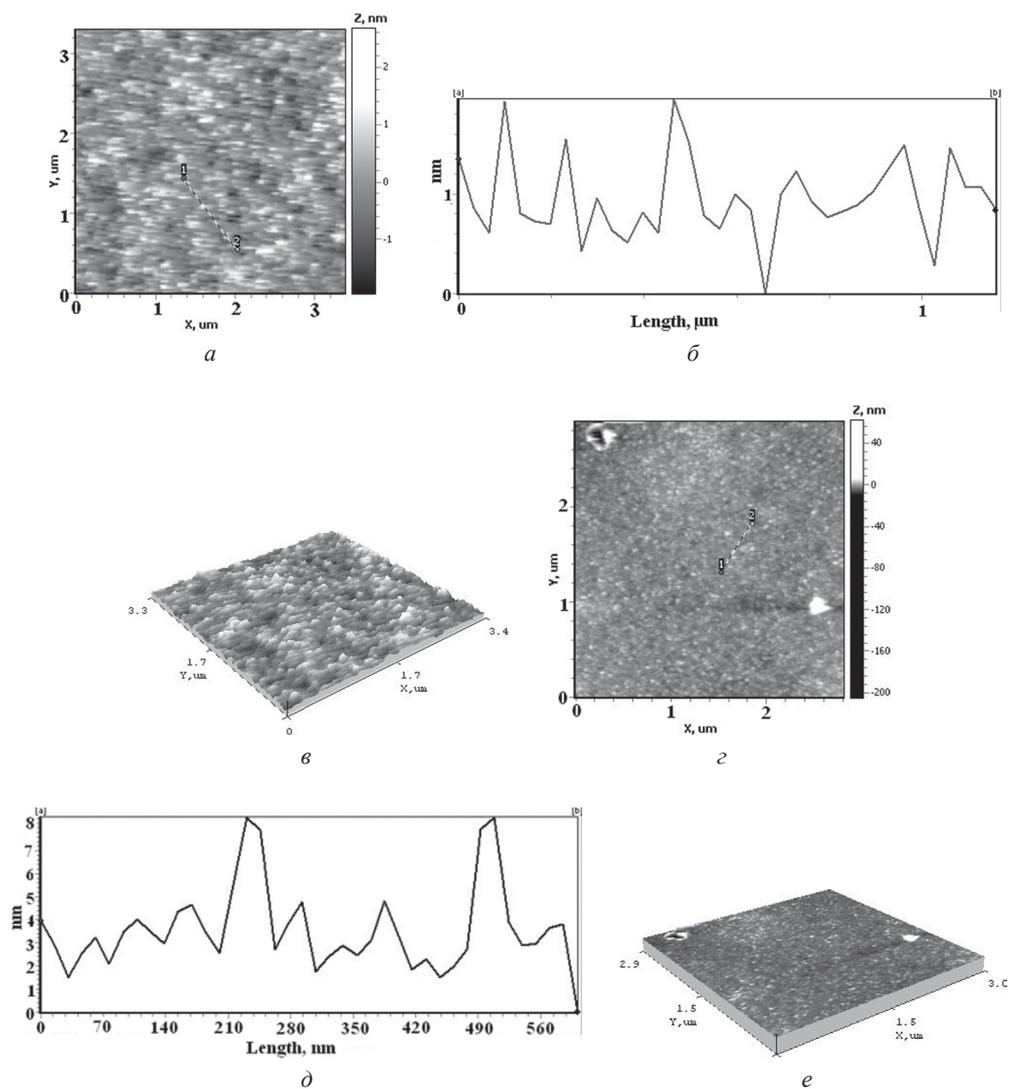


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленочных нанокомпозитов ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 (а-в), и ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 , обработанных АГМ-9 (г-е); а, г – топография поверхности; б, д – профили выделенных участков; в, е – 3D-изображения

Использование АГМ-9 в качестве кремнийорганического модификатора для обработки поверхности наночастиц ZrO_2 , способствует более равномерному распределению их в ПИ матрице, а также препятствует агрегации частиц (рис. 2, г-е), вероятно, за счет взаимодействия функциональных аминогрупп поверхностного модификатора наночастиц с концевыми ангидридными группами олигомеров, образующихся в процессе реакции поликонденсации. По АСМ-изображениям (рис. 1, г) и данным РЭМ (рис. 3, а, б) установлено, что размер наночастиц ZrO_2 , обработанных АГМ-9, в матрице ПИПМ корре-

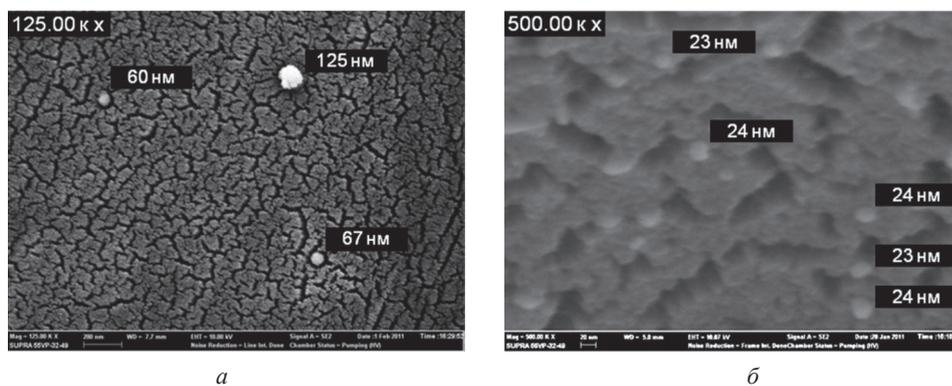


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии поверхности сколов нанокompозитов ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 (а) и ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 , обработанных АГМ-9 (б)

лирует с размерами частиц, определенными с помощью методов порошковой дифрактометрии и ПЭМ. Введение наночастиц ZrO_2 (АГМ-9) способствует сглаживанию рельефа поверхности пленки полиимида ПМ и образованию переходных зон на границе раздела фаз частица–полимер.

Закключение. Методом АСМ исследовано влияние способа получения и толщины пленок ПИПМ на морфологию и пористость приповерхностного слоя. Установлено, что для всех образцов характерна зернистая морфология, причем при капельном способе получения уменьшение толщины пленок приводит к увеличению размеров образующихся зерен и степени их агрегации, по-видимому, вследствие изменения кинетики удаления растворителя из матрицы ПИПМ. Показано, что оптимальным способом формования пленок на основе ПИПМ является метод полива через фильеру с регулируемым зазором, поскольку в данном случае по сравнению с капельным методом формируется более однородная морфология и уменьшается размер зерен (с 100 до 50 нм), степень их агрегации и глубина пор (с 12 до 4 нм).

Показано, что введение необработанных наночастиц ZrO_2 приводит к их агрегации и сглаживанию рельефа поверхности пленочного нанокompозита, а также к уменьшению количества пор и их размеров.

Обработка поверхности наночастиц ZrO_2 кремнийорганическим модификатором АГМ-9 улучшает структурно-морфологические параметры формирующихся нанокompозитов: наблюдается более равномерное распределение наночастиц в объеме ПИ матрицы и отсутствие их агрегатов.

Список использованных источников

1. Помогайло, А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты / А. Д. Помогайло // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 60–89.
2. Синтез и управление молекулярными параметрами сверхразветвленных кремнийсодержащих полимеров и полимерных нанокompозитов на их основе / А. В. Быстрова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 5–6. – С. 46–50.

3. Kumar, S. K. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties / S. K. Kumar, R. Krishnamoorti // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* – 2010. – Vol. 1. – P. 37–58.
4. Rong, M. Z. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites : a review / M. Z. Rong, M. Q. Zhang, W. H. Ruan // *Materials Science and Technology.* – 2006. – Vol. 22, N 7. – P. 787–796.
5. Garnweitner, G. Zirconia Nanomaterials: Synthesis and Biomedical Application / G. Garnweitner ; ed. by C. Kumar. – Weinheim : Wiley-VCH. – 2009.
6. Альмяшева, О. В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$: дис. ... канд. хим. наук / О. В. Альмяшева. – СПб. : ИХС РАН, 2007.
7. Piticescu, R. Hydrothermal synthesis of nanostructured zirconia materials: present state and future prospects / R. Piticescu, C. Monty, D. Millers // *Sensors and Actuators B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 102–106.
8. Xiao, F. Atomic oxygen erosion resistance of polyimide/ ZrO_2 hybrid films / F. Xiao, K. Wang, M. Zhan // *Applied Surface Science.* – 2010. – Vol. 256. – P. 7384–7388.
9. The influence of TiO_2 nanoparticle incorporation on surface potential decay of corona-resistant polyimide nanocomposite films / J. Zha [et al.] // *Journal of Electrostatics.* – 2011. – Vol. 69. – P. 255–260.
10. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония / О. В. Пожидаева [и др.] // *Журн. общей химии.* – 1999. – Т. 69, № 8. – С. 1265–1269.
11. Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида / А. Н. Бугров [и др.] // *Высокомолекуляр. соед. Сер. Б.* – 2012. – № 10.
12. Бугров, А. Н. Полиимидные композиционные материалы, включающие наночастицы ZrO_2 различной морфологии / А. Н. Бугров, В. М. Светличный, О. В. Альмяшева // *Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты : Вторая всерос. школа-конф. для молодых ученых, Москва, 24–29 окт. 2010 г. – М., 2010. – С. 114.*
13. Светличный, В. М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев // *Высокомолекуляр. соед. Сер. Б.* – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 984–1036.
14. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Л. : Наука, 1983.

МОРФОЛОГИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СИСТЕМЫ Mo/СТЕКЛЯННАЯ ПОДЛОЖКА, ФОРМИРУЕМОЙ МЕТОДОМ SIAD

А. И. Туровец, И. С. Ташлыков

Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», Минск, Беларусь

Введение. Наиболее общепринятая конструкция солнечных элементов (СЭ) на основе $CuInSe_2$ и $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ пленок следующая: 1) подложка; 2) тыльный контакт; 3) поглощающий слой; 4) буферный слой; 5) лицевой контакт; 6) антиотражающее покрытие. Лучшие СЭ получают на подложках из натрийсодержащего стекла, боросиликатного стекла и Al_2O_3 -подложках [1]. Следует отметить, что, с одной стороны, по ряду причин стекло не является идеальным материалом для подложки промышленных образцов СЭ, а с другой – стекло идеально подходит как подложка для изготовления лабораторных об-

разцов [2]. В качестве тыльного контакта применяются различные материалы [3]. Выбор молибдена (Mo) в этом качестве основан на следующих критериях: хорошая адгезия к поглощающему слою; возможность омического контакта с поглощающим слоем p -типа проводимости; низкое удельное сопротивление; температура плавления должна быть настолько высокой, чтобы избежать смешивания с поглотителем в периоды термической обработки; химическая устойчивость к наносимым веществам. Мо-пленка создает центры роста зерен поглощающего слоя [4].

В работе приведены предварительные результаты изучения Mo-покрытия, осаждаемого в качестве тыльного контакта тонкопленочных солнечных элементов на стеклянную подложку методом ионно-ассистированного нанесения покрытия в условиях самооблучения (SIAD), которое обеспечивает перемешивание атомов подложки и атомов покрытия без введения примесей благородных газов, позволяет создать плавный переход между осажденной пленкой и материалом подложки, а также получать пленки с меньшим количеством дефектов, чем это достижимо с помощью других методов. Данный метод влияет на кристаллическую структуру, плотность упаковки, адгезию, гладкость поверхности получаемой пленки, что позволит повысить качество тонкопленочных устройств [5].

Материалы и методы исследования. Покрытия на основе Mo наносили на стекло методом SIAD [6] с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, облучение прекращалось при достижении интегральных потоков ионов $1,2 \cdot 10^{16}$, $3,2 \cdot 10^{16}$, $5,2 \cdot 10^{16}$, $8,1 \cdot 10^{16}$, $1,1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Морфологию поверхности систем изучали, используя атомно-силовую микроскопию в контактном режиме (атомно-силовой микроскоп NT-206, зонды CSC21). Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы «Surface Explorer».

Данные о гидрофильности поверхности образцов получали, измеряя равновесный краевой угол смачивания (РКУС) на установке, представленной в работе [7]. В качестве смачивающей жидкости применялась бидистиллированная вода (объем капли ~ 15 мкл). Ошибка в измерении РКУС составляет $\pm 1\%$.

Результаты и их обсуждение. При изучении поверхности исходного стекла и стекла с нанесенным Mo-покрытием, были получены данные о топографии и шероховатости поверхности. Топография поверхности изображена на рис. 1, а ее характеристики представлены в таблице.

Как видим, используемые в данном эксперименте интегральные потоки не позволяют получить равномерное и сплошное покрытие (рис. 1). Согласно данным качественного описания эволюции тонких пленок, синтезированных на аморфных и поликристаллических подложках [8], мы наблюдаем следующие шаги в процессе роста пленки: появление островков роста, столкновение и слияние островков, развитие непрерывной структуры. Построив в программе SX

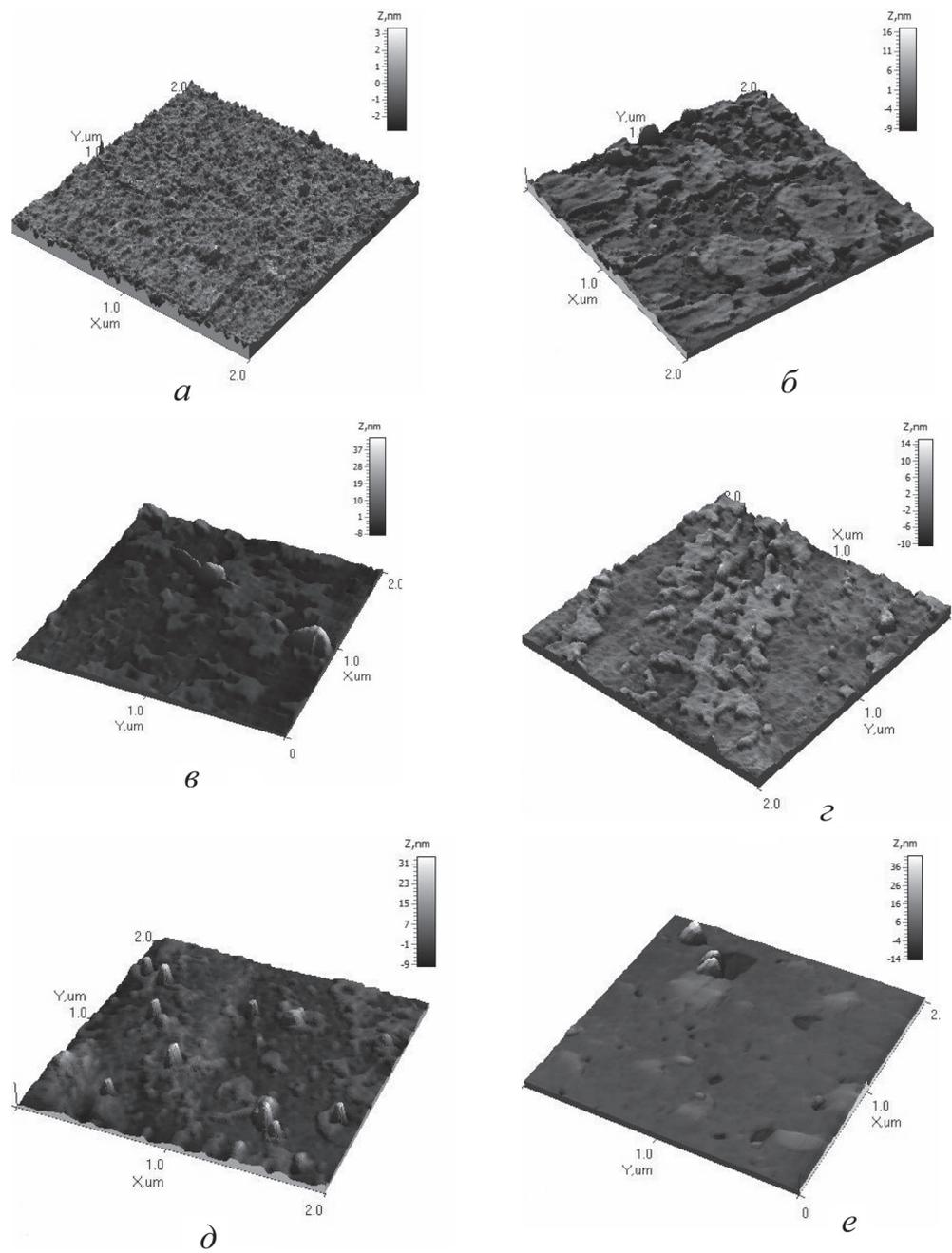


Рис. 1. Двух- и трехмерные изображения топографии поверхности исходного стекла (а); стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов, $\text{ион}/\text{см}^2$: $1,2 \cdot 10^{16}$ (б); $3,2 \cdot 10^{16}$ (в); $5,2 \cdot 10^{16}$ (г); $8,1 \cdot 10^{16}$ (д); $1,1 \cdot 10^{17}$ (е)

гистограммы распределения высот и сечения 2D-рисунков топографии на наиболее часто встречаемых высотах, мы найдем, насколько сплошным является покрытие и его толщину. Кроме того, из полученных в режиме Torsion снимков видно, что наносимое покрытие более твердое, чем подложка (рис. 2).

Параметры морфологии и смачиваемости

Показатель	Исходное стекло	Интегральный поток F , ат/см ²				
		$1,2 \cdot 10^{16}$	$3,2 \cdot 10^{16}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	$8,1 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{17}$
Ra , нм	2,2	1,8	2,0	2,7	2,3	2,3
Z_{mean} , у. е.	221,7	245,9	280,6	273,3	282,0	279,8
% образования покрытия	–	56,9	33,6	34,5	48,1	96,5
Разность высот, нм	–	7,2	6,0	4,6	3,0	3,0
$\Theta_{ш}$, °	25,1	62,8	67,4	69,7	60,8	56,7

Интересная особенность обнаружена для образцов, полученных при интегральном потоке ионов более $5,2 \cdot 10^{16}$ ион/см². На поверхности встречаются редкие столбики высотой 22 нм и диаметром 0,1 мкм, обладающие по сравнению с нанесенным покрытием пониженным сопротивлением к механическому воздействию. Это, а также то, что условиями эксперимента было исключено осаждение крупных кластеров наносимого покрытия, позволяет нам предположить, что это столбики из стекла, переосажденные на формируемое покрытие.

Оценивая процент образования покрытия, можно заметить странное снижение с 56,9 до 33,6% на начальном этапе формирования покрытия. Это возможно лишь в случае, когда наблюдаемая разноуровневая поверхность на АСМ-снимках отображает не поверхность покрытия и подложки, а только поверхность покрытия, осаждаемого неравномерно на различных участках поверхности на начальном этапе формирования покрытия. А возможно это только в случае, если на АСМ-снимках видна не поверхность подложки (более

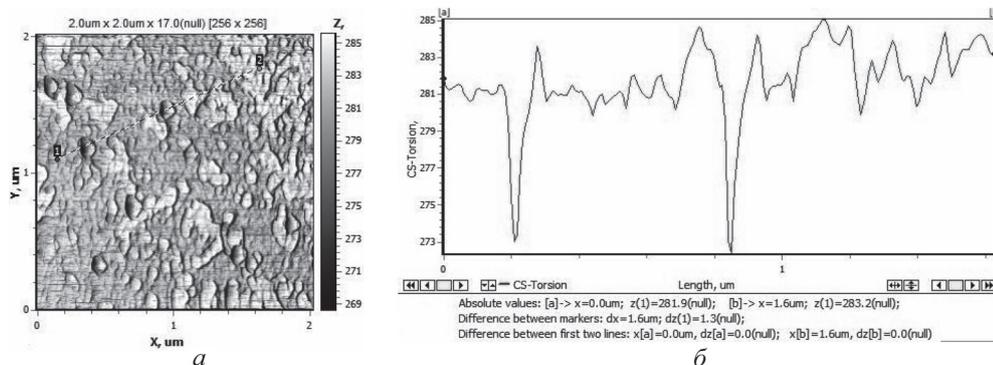


Рис. 2. 2D АСМ-изображение в режиме «Torsion» (а) и профиль поперечного сечения (б) стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов $8,1 \cdot 10^{16}$ ион/см²

низкий уровень), а поверхность ранее осажденного покрытия. Об этом свидетельствует, в частности, снижение разности высот с 7,2 до 3,0 нм при увеличении интегрального потока и, соответственно, времени нанесения покрытия.

Средняя шероховатость (Ra) стекла незначительна и составляет 2,2 нм. Наблюдаемая при этом картина рельефа поверхности представляет собой ансамбль «холмов» схожей высоты (рис. 3).

Зависимость Ra от величины интегрального потока имеет вид, схожий с ранее полученными результатами исследования: влияние облучения графита ионами He^+ на структуру, элементный состав, топографию поверхности образцов, их смачиваемость [9].

После нанесения покрытия характер топографии поверхности заметно меняется. В отличие от исходного образца значительно снижается количество небольших неоднородностей, поверхность подложки становится более гладкой. Рост шероховатости с увеличением интегрального потока обусловлен разностью высот покрытия и подложки, а также большой численностью островков зарождения покрытия, достигая максимума в 2,71 нм при интегральном потоком ионов $5,2 \cdot 10^{16}$ ион/см² (рис. 4). При дальнейшем увеличении времени нанесения, а значит, увеличении интегрального потока ионов, площадь покрытия растет, заполняя всю поверхность стекла, что приводит к снижению шероховатости до 2,3 нм.

Измерения равновесного краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности исходного стекла ($25,1^\circ$) и стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо ($56,7^\circ$ – $67,4^\circ$), выявили значительное влияние модифицирования и меньшее влияние интегрального потока на значение РКУС. Следовательно, нанесением Мо-содержащего покрытия на стекло с разными интегральными потоками можно управлять смачиваемостью его поверхности водой.

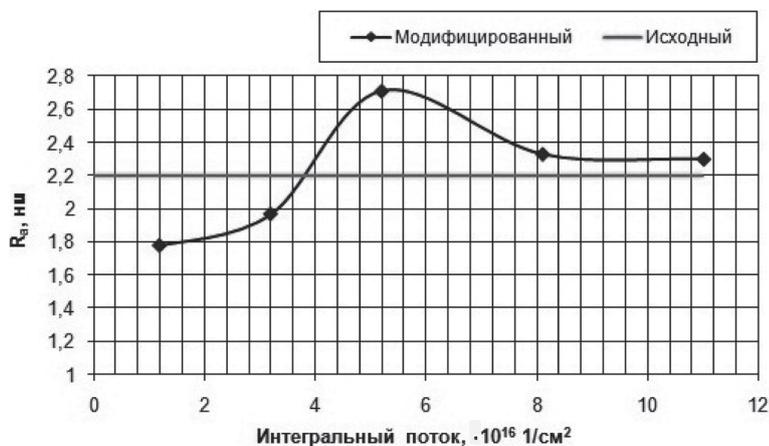


Рис. 3. Зависимость средней шероховатости поверхности образцов от интегрального потока ионов

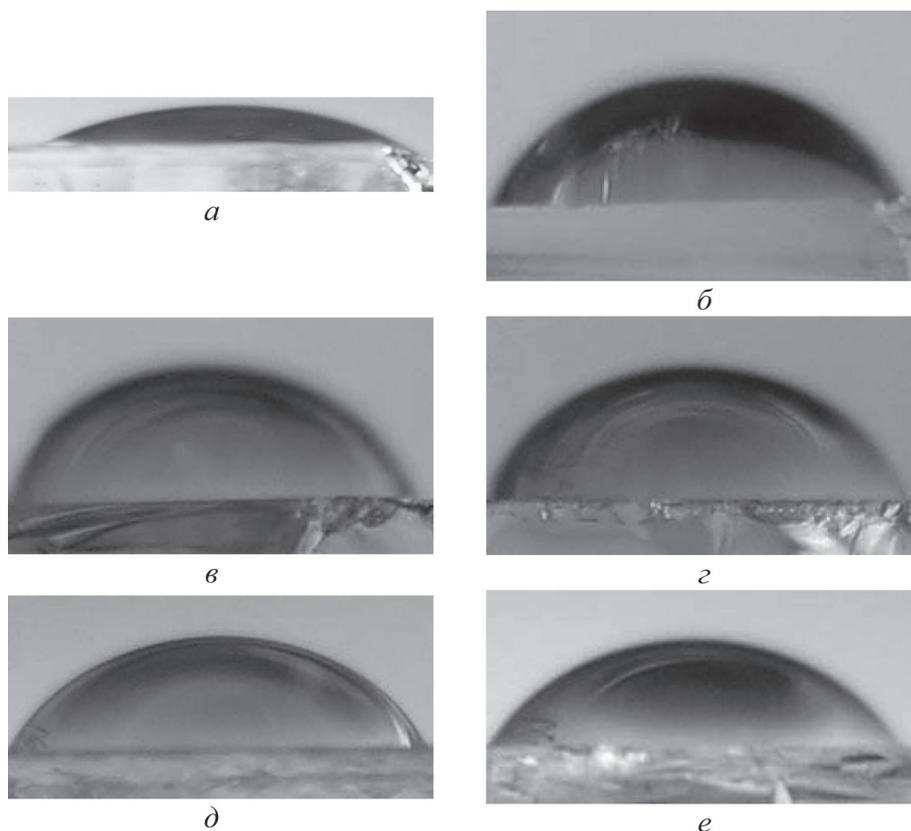


Рис. 4. Капля на поверхности образцов исходного стекла (а) и стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов, ион/см²: 1,2·10¹⁶ (б); 3,2·10¹⁶ (в); 5,2·10¹⁶ (г); 8,1·10¹⁶ (д); 1,1·10¹⁷ (е)

Изменение величины РКУС с ростом интегрального потока, как это прослеживается по изменению формы капли воды на поверхности образцов, имеет зависимость, качественно подобную дозовой зависимости величины шероховатости (рис. 5, см. таблицу).

Очевидно, что три фактора влияют на смачиваемость поверхности в этом случае: химический состав материала (осаждение Мо-пленки), гетерогенность состава поверхности (% образования покрытия) и морфологии поверхности (шероховатость поверхности).

Заключение. Проведено исследование влияния осаждения Мо-покрытия методом SIAD на стекло на топографию и смачиваемость поверхности. Установлено, что используемые в данном эксперименте интегральные потоки не позволяют получить равномерное и сплошное покрытие. В данном случае наблюдали первоначальные этапы формирования тонкой пленки тыльного контакта на стекле.

Установлено значение порогового интегрального потока ионов ($5,2 \cdot 10^{16}$ см⁻²), превышение которого ведет к снижению степени шероховатости поверхности.

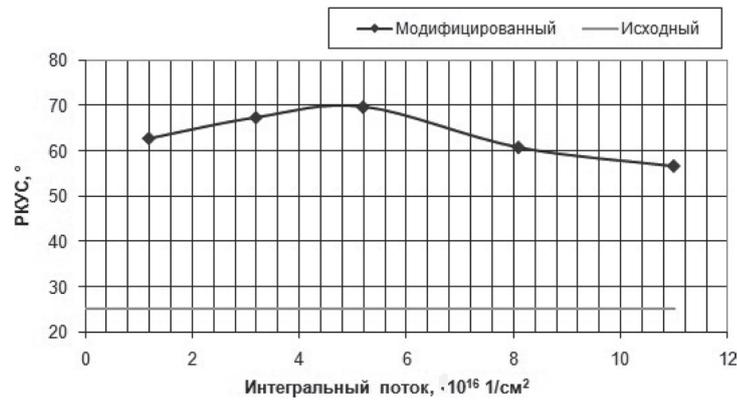


Рис. 5. Зависимость РКУС поверхности образцов от интегрального потока ионов

Было также качественно установлено, что покрытие является более твердым, чем подложка.

При выполнении измерений равновесного краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности образцов обнаружено, что нанесение Мо-содержащего покрытия делает поверхность менее гидрофильной. Наблюдается увеличение РКУС в 2,45–2,77 раза при нанесении Мо тонкой пленки на стекло. Изменение величины РКУС имеет качественно подобную зависимость с изменением величины шероховатости. Модификация поверхности стекла нанесением Мо-содержащего покрытия с различными интегральными потоками позволяет управлять смачиваемостью его поверхности водой.

Список использованных источников

1. Rau, U. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells / U. Rau, H. W. Schock // Series on Photo-conversion of Solar Energy. – 2001. – Vol. 1. – P. 277–345.
2. Гременок, В. Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В. Ф. Гременок, М. С. Тиванов, В. Б. Залесский. – Минск : Издат. центр БГУ, 2007. – 221 с.
3. Matson, R. J. Metal contacts to CuInSe₂ / R. J. Matson [et al.] // Solar Cells. – 1984. – Vol. 11. – P. 301–306.
4. Orgassa, K. Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells / K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 431–432. – P. 387–391.
5. Tashlykov, I. S. Elastomer surface modification by means of SIAD of metal-based layers / I. S. Tashlykov, A. V. Kasperovich, G. Wolf // Surf. Coat. Techn. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 498–502.
6. Способ нанесения покрытий : пат. 1 С1 ВУ, МКИ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/16 / И. С. Ташлыков, И. М. Белый. – № 2324 ; заявл. 30.03.1994 ; зарег. 16.03.1998 // Афіц. бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – № 1. – С. 30.
7. Ташлыков, И. С. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением покрытий / И. С. Ташлыков, С. М. Барайшук // Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 1. – С. 30–35.
8. Petrov, I. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – A 21.5. – P. 117–128.
9. Tashlykov, I. S. Influence of Xe⁺ Irradiation on Topography and Wettability of Graphite Surface / I. S. Tashlykov, A. I. Turavets, P. Zukowski // Acta Physica Polonica A. – 2011. – N 1. – P. 115–117.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ДИСТАНЦИОННОЙ СИСТЕМЕ ОБРАЗОВАНИЯ

**Ю. Ю. Бондаренко, В. А. Андриенко, М. А. Бондаренко,
С. В. Маслянык**

Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

Изучение и использование новых технологий в таких секторах науки и техники, как инженерия, микро- и нанoeлектроника, компьютерные и информационные технологии, медицина, материаловедение и прочих, предъявляет все новые требования к квалификации, интеллекту и мобильности современных инженеров, что, в свою очередь, должно закладываться в основу программы обучения будущего специалиста с университетской скамьи, а также в программы переподготовки действующих специалистов.

Высокий спрос на образовательные услуги на Украине привел к созданию в Черкасском государственном техническом университете (ЧГТУ) системы дистанционного образования. Накопленный мировой опыт организации учебного процесса по дистанционной форме [1–5] показывает, что благодаря значительным возможностям, которые предоставляют информационно-коммуникационные технологии (ИКТ) при использовании локальных и сетевых образовательных ресурсов, процесс обучения большинству гуманитарных дисциплин может быть вполне эффективным и успешным. Более сложной оказывается ситуация с обучением студентов дистанционной формы таким предметам, как физика, электротехника, электроника, и другим естественным, научным и техническим дисциплинам, которые тесно связаны с использованием реального научно-технического оборудования.

Специфика инженерного образования такова, что для формирования необходимых специалисту знаний и, главное, умений недостаточно читать литературу, выполнять письменные работы и даже использовать электронные учебные пособия. По этой причине учебный процесс по дистанционной форме обучения должен носить комбинированный характер. Часть занятий, прежде всего связанных с лабораторным практикумом, должна проходить в аудиторной форме, что по технологиям очень схоже с заочной формой обучения, когда для студентов проводятся так называемые установочные сессии. Что же касается новаций в организации учебного процесса в дистанционной системе, то они связаны прежде всего с использованием ИКТ и допускают четко спланированную работу студентов с локальными и сетевыми цифровыми образовательными ресурсами.

Цель работы – исследовать феномен проведения нанометрических исследований при дистанционной системе образования, определить модели его развития, описать методологические аспекты его проведения в ЧГТУ.

Сегодня существуют разнообразные платформы разработки для поддержки курсов дистанционного образования [1–4]. В ЧДТУ за основу системы дистанционного обучения была выбрана оболочка MOODLE (<http://moodle.org>) – открытая, бесплатная, сертифицированная и регулярно обновляемая разработка, которая предоставляет довольно широкие возможности для организации учебного процесса (рис. 1).

В ней Веб-страницы учебных дисциплин имеют в меню первого уровня внешний вид календарного плана работы студента дистанционной формы. Благодаря этой структуре, которая является последовательностью недельных тематических блоков, выполняется функция организации и регламентации процесса обучения. Благодаря этой же структуре для слушателя дисциплины обеспечивается ряд возможностей, таких, как:

- использование различных информационных ресурсов, как внутренних для сайта дистанционного обучения, так и внешних (текстовых, графических и программных);
- участие в online- и offline-семинарах и консультациях (средствами телеконференций, текстовых и мультимедийных чатов, форумов, электронной почты);
- участие в опросах, получении индивидуальных заданий и отправлении результатов их выполнения преподавателю, а также в обеспечении процесса обратной связи (получении результатов проверки заданий и рекомендаций);
- прохождение тематических и заключительных тестов;
- доступ к сопровождающей курс информации (программам, спискам экзаменационных вопросов, правилам работы в системе, методическим рекомендациям), а также к электронной доске объявлений и т. д.

Непосредственно система дистанционного обучения в оболочке MOODLE не приспособлена к высокоинтерактивным режимам учебной деятельности

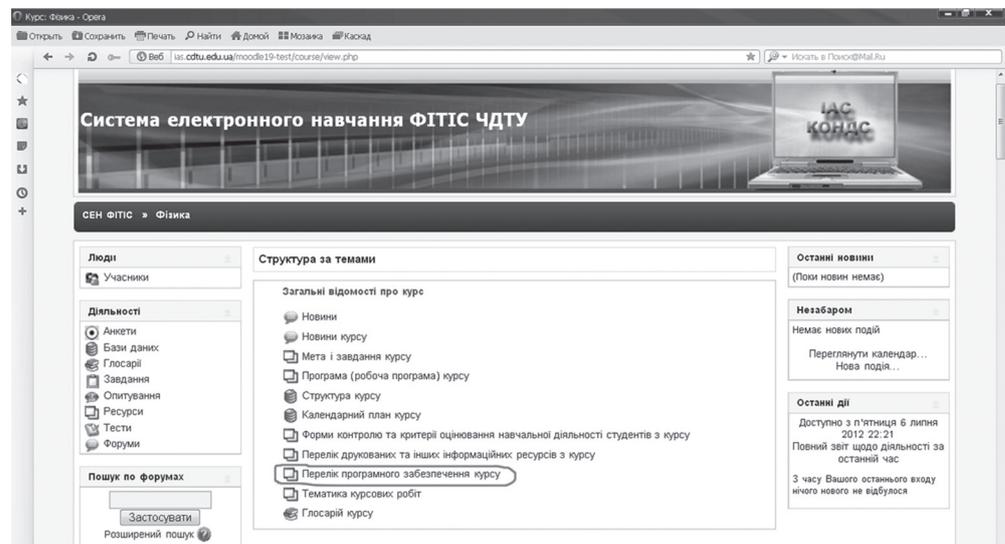


Рис. 1. Реализация системы дистанционного обучения ЧДТУ на основе оболочки MOODLE

студента, к работе с интерактивными моделями, интерактивными заданиями и тренажерами, однако она может служить средством доставки на локальные компьютеры соответствующих учебных модулей. В качестве среды разработки этих модулей по техническим курсам выступает инструментальная система визуального проектирования и математического моделирования. Этим обеспечивается, в частности, выполнение студентами виртуальных лабораторных работ и прохождения практикума по решению конкретных задач.

В работе [6] была описана работа виртуальной лаборатории (ВЛ) атомно-силовой микроскопии и нанометрических исследований, созданной на базе Международного учебно-научного Центра «Микронанотехнологии и оборудование» (МУНЦ МНТО), организованного при кафедре физики Черкасского государственного технологического университета (Украина). Эта виртуальная лаборатория относится к новому поколению гибридных систем накопления, анализа и представления знаний и объединяет в себе процедурную и декларативную модели систем искусственного интеллекта. Одна из основных целей этой ВЛ обеспечить интерактивную связь между существующим наукоемким оборудованием, которым обладает МУНЦ МНТО и пользователями, дистанционно отдаленными от оборудования.

Практика подготовки специалистов показывает, что реальный эксперимент очень нежелательно заменять в учебном процессе компьютерным аналогом, однако специфика дистанционного образования такова, что возможности аудиторного общения со студентами крайне ограничены. Поэтому виртуальный эксперимент при наличии продуманной методики может служить дополнительным инструментом обучающего воздействия, что позволит отрабатывать умения и навыки, в том числе связанные с экспериментальной деятельностью, и даже формировать отдельные элементы эмпирического мышления.

Структура созданной в МУНЦ МНТО виртуальной лаборатории представлена в работе [6].

Напомним, что лаборатория оснащена атомно-силовым микроскопом NT-206 (изготовитель: ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с нанометрическим измерительным комплексом и системой управления.

Предусмотрено, что полученная непосредственно на оборудовании лаборатории информация об исследуемом объекте поступает в центральную управляющую систему, основное назначение которой – обработка полученной информации. В состав базы данных 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. Обработанные таким образом данные через сервер обмена данных могут быть доступны в качестве рабочего материала, как образец при проведении новых исследований студентами.

П р и м е р р е а л и з а ц и и. Первый этап – получение первичной информации об исследуемом объекте. На этом этапе оператор производит необходи-

мые манипуляции для получения первичной информации. При этом процесс съема информации может быть заранее зафиксирован при помощи видеокамеры и размещен в качестве обучающего ролика для просмотра студентами дистанционной формы, а может фиксироваться при помощи веб-камеры, и процедура обучения в этом случае будет происходить в он-лайн режиме. О такой возможности студенты дистанционной формы могут быть уведомлены путем размещения соответствующего объявления на электронной доске объявлений, а также/или по электронной почте. Возможен вариант проведения совместных работ со студентами дневной формы обучения, т. е. проведение комплексной работы в аудитории для студентов стационара и в он-лайн режиме для студентов дистанционной формы, при котором студенты разных форм обучения могут вступать в двусторонний диалог между собой, а также в диалог с оператором и преподавателем для получения исчерпывающей информации о процессе получения и фиксирования информации об исследуемом объекте.

Например, одно из практических занятий студентов-магистрантов специальности «Приборы и системы точной механики» посвящено исследованию при помощи АСМ качества нанесенного в вакууме покрытия. Предварительно на одном из предыдущих занятий в лаборатории вакуумной техники на поверхность стекла К8 наносится покрытие сложной конфигурации, например как на рис. 2.

Цель практической части работы – исследовать с помощью АСМ следующие участки: 1) непосредственно стекло, на которое наносилось покрытие; 2) границу стекло–покрытие; 3) наконец, само нанесенное покрытие.

Выбор необходимого участка на поверхности образца при исследовании микрогеометрии поверхностей следует произвести при помощи системы микропозиционирования и встроенного оптического длиннофокусирующего микроскопа Logitech (изготовитель: «Logitech Inc», США), которые входят в состав прибора NT-206.

В процессе исследования получена следующая первичная информация (рис. 3).

Следующий этап – это обработка первичной информации в зависимости от заданий, которые ставятся преподавателем. Этот этап 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 ВЛ, поиск похожих структур, интерактивные консультации).

Например, в результате обработки данных, приведенных на рис. 3 была получена следующая информация: толщина покрытия равна $\sim 9,3$ нм, ширина границы перехода

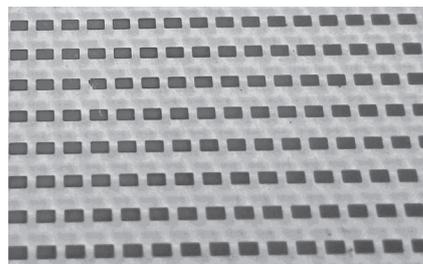
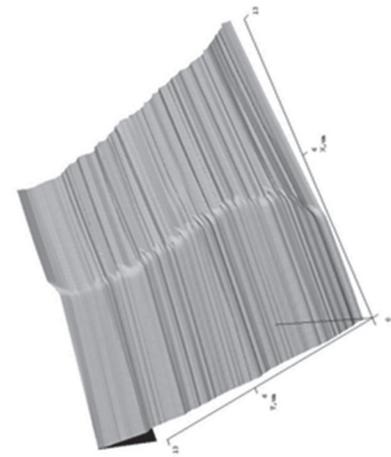
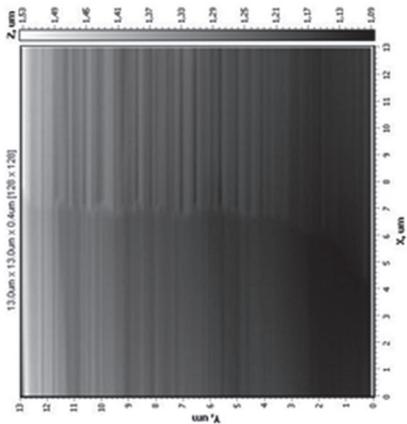


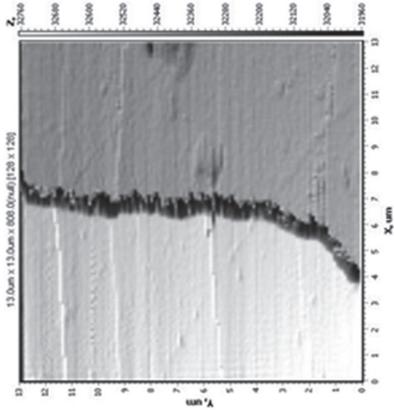
Рис. 2. Покрытие из меди на оптическом стекле К8 (расчетная толщина покрытия 17,2 нм). Покрытие нанесено на установке ВУП-5



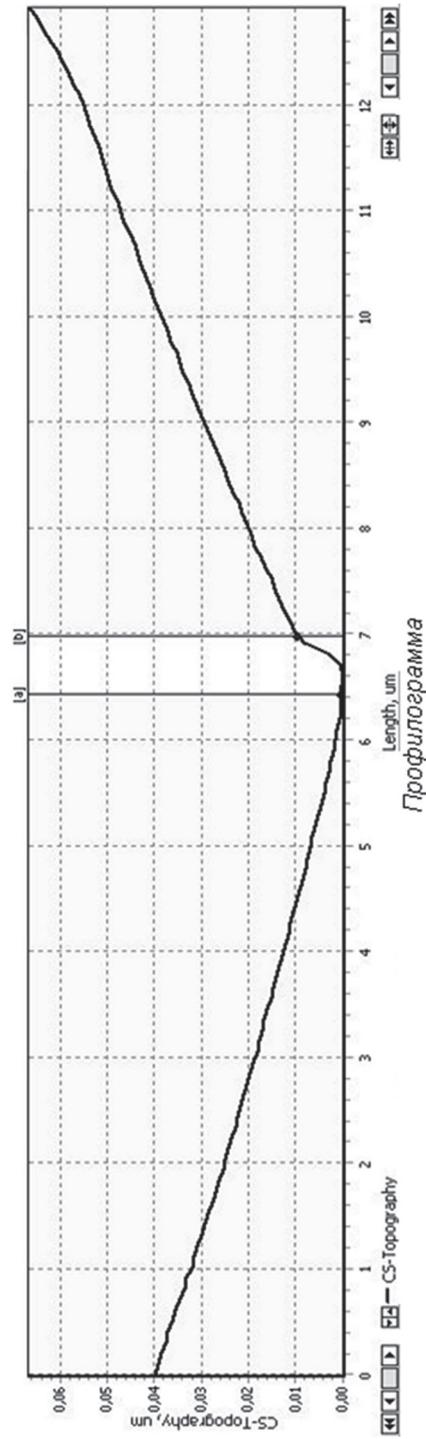
Аксонометрия участка поверхности



Топограмма участка поверхности



Визуализация рельефа в режиме лазерного отклонения



Профиллограмма

Рис. 3. Результаты исследования микрогеометрии поверхности образца (граница основа–покрытие), полученные на приборе NT-206V (изготовитель: ОДО «Микротестмашинь», Беларусь). Используются кремниевые зонды «Ultrasaph CSC12» (изготовитель: «Mikromasch», Германия)

основа–пленка – 0,549 мкм, средние значения микронеровностей на участке – $Ra = 73,58$ нм, $Rq = 89,74$ нм. Полученные данные хорошо коррелируют с данными микроскопических исследований, а также параметрами рассчитанных режимов нанесения покрытия (например, толщина покрытия, полученная интерферометрическим методом в процессе его нанесения, составляла $10 \pm 0,2$ нм). Эти данные просты в получении и обработке и могут быть легко обработаны программным модулем контроля знаний студента.

Таким образом, исследован феномен проведения нанометрических исследований при дистанционной системе образования, определены модели его развития и описаны методологические аспекты его осуществления в Черкасском государственном технологическом университете.

Список использованных источников

1. Средства дистанционного образования. Методика, технология, инструментарий / С. В. Агапонов [и др.] ; под ред. З. О. Джалишвили. – СПб. : БХВ-Петербург, 2003. – 336 с.
2. Анищенко, Н. Г. Компьютерный практикум в системе дистанционного обучения / Н. Г. Анищенко, П. М. Васильев, И. М. Граменицкий // Физическое образование в ВУЗе. – 2005. – Т. 11, № 1. – С. 90–97.
3. Домненко, В. М. Принципы построения и перспективы развития системы дистанционного обучения в СПбГИТМО(ТУ) / В. М. Домненко, Д. Г. Николаев, А. Е. Гусев // Физическое образование в ВУЗе. – 2000. – Т. 6, № 1. – С. 115–122.
4. Мухін, О. І. Система дистанційної освіти «Віртуальна школа» / О. І. Мухін, Л. А. Мильніков // Інформатика і освіта. – 1999. – № 4. – С. 65–70.
5. Медведєв, С. П. Особливості електронних курсів при дистанційному навчанні інженерним спеціальностям / С. П. Медведєв, Р. М. Печерська // Фізична освіта у ВНЗ. – 2004. – Т. 10, № 3. – С. 73–84.
6. Виртуальная лаборатория атомно-силовой микроскопии и нанометрических исследований в современном технологическом университете / М. А. Бондаренко [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 136–141.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ И МАГНИТНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. Ю. Краснобородько¹, В. И. Шевяков²

¹ЗАО «Инструменты нанотехнологии», Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

Введение. Одной из перспективных для исследования свойств твердотельных структур является сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), обеспечивающая возможность: регистрации с нанометровым разрешением объектов на поверхности и в приповерхностной области структур; измерения с высокой точностью их размеров, исследования и модификации их физических свойств [1].

К основным методам СЗМ относятся сканирующая электропроводящая (СЭПМ) и магнитная силовая микроскопия (МСМ), в которых применяют микромеханические зонды (кантилеверы) с проводящим или ферромагнитным покрытием [2, 3]. Интерес к данным методам обусловлен их уникальными возможностями, позволяющими обеспечивать исследование и модификацию электрических и магнитных свойств поверхности с высоким разрешением. В частности, СЭПМ позволяет обеспечить локальную модификацию электрофизических свойств потенциально окисляющегося материала посредством локального зондового окисления, а МСМ при высокой чувствительности к магнитному потоку (на уровне 10^{-4} Тл) – получить рекордное пространственное разрешение магнитных нанобъектов.

Однако широкое использование данных методов сдерживается рядом существующих проблем. Одним из ключевых элементов в них является кантилевер с функциональным покрытием, от характеристик которого в значительной степени зависят результаты измерений. Однако технологические варианты создания таких кантилеверов, существующие в настоящее время конструктивно, не всегда позволяют создать образцы, в полной мере удовлетворяющие возрастающие требования исследователей. Требуют развития и методики проведения измерений.

Результаты и их обсуждение. Исходя из детального анализа исследовательских задач, связанных с применением проводящих кантилеверов в СЭПМ, нами были сформулированы следующие основные требования к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов:

- высокая проводимость покрытия кантилеверов;
- повышенная твердость, износостойкость покрытия;
- высокая электромиграционная стойкость;
- сплошность покрытия при его толщине от единиц нм;
- отсутствие естественного окисла на поверхности проводящего покрытия и на границе раздела покрытие–кремний;
- высокая адгезионная способность материала покрытия к Si и Si_3N_4 ;
- химическая инертность покрытия;
- малый уровень встроенных механических напряжений в двухслойной структуре тонкопленочное покрытие–кремниевая балка;
- малый радиус кривизны острия иглы кантилевера.

Как известно, повышенной твердостью обладают карбиды, нитриды, оксиды и силициды тугоплавких металлов. Известно также, что электромиграционная стойкость металлов пропорциональна их температурам плавления, следовательно, тугоплавкие материалы потенциально обладают повышенной электромиграционной стойкостью.

В качестве потенциальных материалов для создания на их основе проводящих покрытий кантилеверов нами выбраны W_2C и TiO_{2-x} , TiN как материалы, которые в наибольшей степени удовлетворяют сформулированным выше требованиям и характеризуются относительно простой технологией создания тонких пленок на их основе.

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты исследования свойств (топографии поверхности выбранного участка образца и картины растекания по нему электрического тока) поверхности сверхтонких (~ 5 нм) пленок TiO_{2-x} , нанесенных на кремниевую подложку.

Как следует из приведенных данных, поверхность пленки имеет однородную структуру с явно выраженным локальным участком возвышенности. На «токовом изображении» на участке, соответствующем возвышенности, наблюдается нулевое значение тока. Вероятнее всего, имеет место адсорбированная из внешней среды на поверхность пленки диэлектрическая наночастица. Кроме того, из сравнительного анализа изображений следует, что картина растекания тока в отличие от топографической несет в себе более полную информацию о структуре поверхности пленки, так как на ней отчетливо видны зерна размером 30–50 нм.

На рис. 2 приведена схема осуществления модификации проводимости сверхтонкой пленки металла с использованием процесса локального зондового окисления.

Технологические параметры этого метода, такие, как разрешающая способность и производительность, зависят от относительной влажности окружающей среды, параметров подаваемого напряжения, конструктивных параметров проводящего кантилевера (радиуса кривизны острия иглы, материала проводящего покрытия), положения иглы зонда относительно окисляемой металлической поверхности, определяемого величиной усилия ее прижатия, величины общего сопротивления системы проводящий кантилевер–окисляемая поверхность, что было наглядно продемонстрировано в работе [4].

На основе теоретического представления о процессе и экспериментальных результатов нами показано, что скорость процесса модифицирования исходной пленки металла зависит от электрических режимов окисления и от физико-химических свойств рассматриваемой системы, таких, как удельное

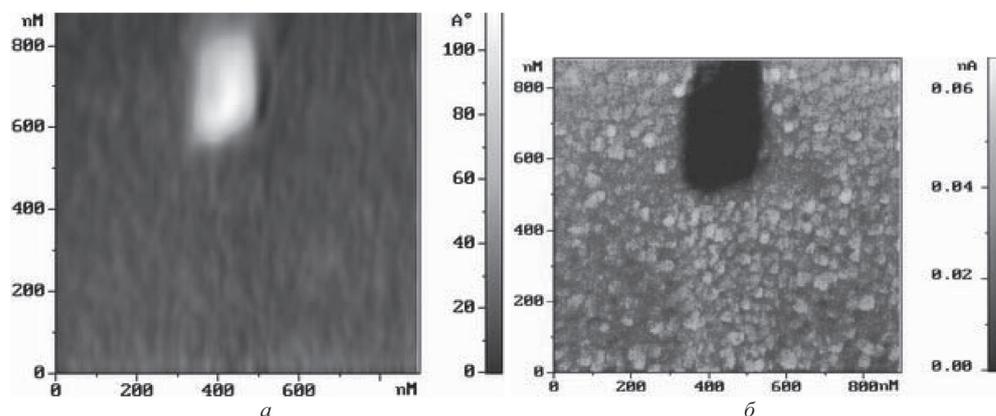


Рис. 1. АСМ-изображения: *a* – поверхности пленки TiO_{2-x} ; *b* – картины растекания тока на том же участке поверхности

сопротивление металла, соотношение удельных плотностей металла и оксида, напряженность электрического поля в растущем оксиде и электрохимическая константа процесса окисления. Это позволяет осуществить выбор материалов, обеспечивающих максимальную скорость окисления, а, следовательно, повышенную производительность метода.

Для исследования влияния конструктивных параметров кантилеверов на чувствительность к магнитному полю были подготовлены кремниевые микрозонды, содержащие пленку FeCoNi толщиной от 20 до 130 нм.

Для исследования влияния жесткости балки кантилевера на чувствительность метода МСМ формировали микрозонды с различной длиной балки, а, следовательно, с различной ее жесткостью в диапазоне от 0,05 до 1,7 Н/м. Перед измерениями все кантилеверы помещали в постоянное магнитное поле величиной 1 Тл, направленное параллельно оси игл кантилеверов. В качестве исследуемых образцов использовали специально подготовленные тестовые структуры, содержащие наночастицы железа. Для количественной интерпретации МСМ-изображений регистрировали фазовый сдвиг между колебаниями пьезоэлектрического излучателя и балкой кантилевера ($\Delta\phi$).

На рис. 3, а, б приведены зависимости чувствительности МСМ от конструктивных параметров кантилеверов. Зависимость от толщины имеет линейный характер на участке от 30 до 75 нм. При дальнейшем увеличении толщины магнитного покрытия рост величины $\Delta\phi$ незначительный. Значит, использование магнитных покрытий с большей толщиной не целесообразно. С одной стороны, оно не дает выигрыша в чувствительности метода, а с другой – приводит к снижению разрешающей способности (при исследовании топографии)

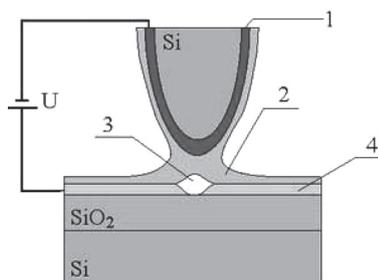


Рис. 2. Электрохимическая ячейка (схема): 1 – проводящее покрытие; 2 – слой адсорбата; 3 – анодный оксид; 4 – окисляемая пленка металла

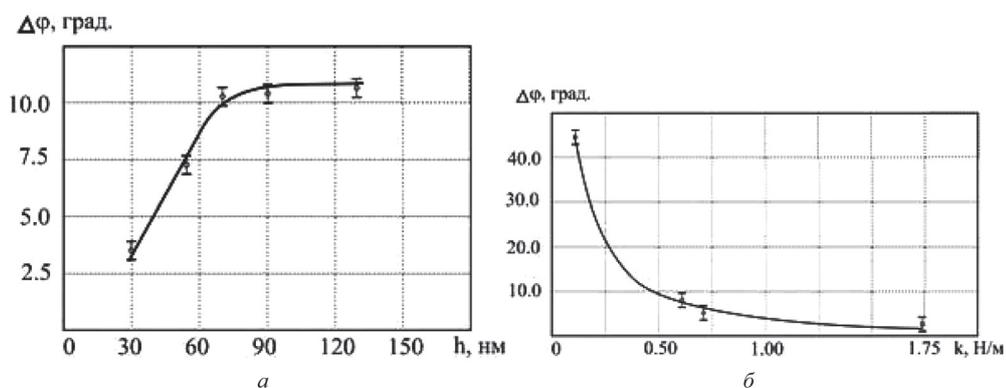


Рис. 3. Чувствительность МСМ в зависимости: а – от толщины FeCoNi покрытия; б – от жесткости балки магнитного кантилевера

за счет существенного повышения радиуса кривизны острия игл и проявляющегося эффекта конволюции изображения, когда изображение исследуемого объекта представляет собой свертку изображений объекта и острия иглы кантилевера. Кроме того, при значительной толщине магнитного покрытия проявляется нежелательный эффект снижения разрешающей способности при получении магнитных изображений за счет паразитного вклада магнитного поля в получаемую картину от удаленных магнитных объектов, расположенных на исследуемой поверхности.

Из приведенных результатов следует, что константа жесткости балки кантилевера также оказывает влияние на чувствительность метода к магнитному полю образца. Чувствительность метода МСМ растет с уменьшением величины жесткости балки кантилевера. Как показали результаты проведенных исследований, наиболее оптимальными являются балки кантилеверов со значением жесткости, лежащей в диапазоне от 0,1 до 1,0 Н/м.

С использованием кантилеверов, имеющих оптимальную толщину магнитного покрытия и жесткость балки на основе МСМ, были исследованы тестовые структуры, содержащие на подложках локально расположенные ферромагнитные наночастицы.

На рис. 4 приведены АСМ- и МСМ-изображения наночастиц железа в масштабе $0,5 \times 0,5$ мкм. Как следует из приведенных результатов, удалось зарегистрировать однодоменные частицы железа размером ~ 50 нм с расстоянием между ними ~ 80 нм.

Описана методика трехпроходных измерений в магнитной силовой микроскопии, обеспечивающая получение уточненных магнитных изображений нано- и микрообъектов, исключая возможное паразитное действие при получении магнитного изображения далекодействующих электростатиче-

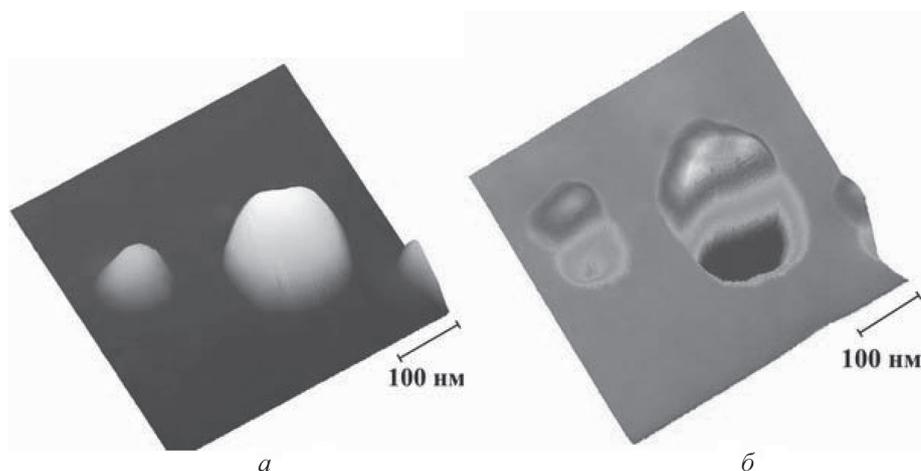


Рис. 4. АСМ- (а) и МСМ-изображения (б) наночастиц железа на кремниевой подложке, покрытой углеродной пленкой

ских сил [3]. Как и в случае с известной методикой двухпроходных измерений, на первом проходе измеряем топографию поверхности. На втором проходе, отводя кантилевер на расстояние, соответствующее таковому для МСМ-измерения, методом зонда Кельвина определяем распределение электрического потенциала на поверхности тестовой структуры. На третьем проходе методики измерений, отводя кантилевер на требуемое расстояние, аналогично второму проходу, проводим сканирование зондом тестовой структуры, повторяя ее рельеф. При этом на зонд непрерывно подаем напряжение смещения, величину которого варьируем в различных участках тестовой структуры в соответствии с выявленным ранее распределением электрического потенциала по поверхности тестовой структуры. Тем самым обеспечиваем компенсацию действия электрического поля тестовой структуры на кантилевер при получении МСМ-изображения. Представлены результаты экспериментального исследования предложенной методики на тестовой структуре.

Заключение. На основе СЗМ с использованием проводящих кантилеверов возможно осуществление ряда эффективных методов исследования и модификации электрических свойств поверхности с высоким разрешением. Перспективным является метод СЗМ с проводящими кантилеверами, использующий режим АСМ в контактной моде, обеспечивающий одновременное исследование топографии поверхности и картины растекания электрического тока на том же участке поверхности. Важное практическое значение имеет метод СЗМ с проводящими кантилеверами, использующий режим АСМ в полуконтактной моде, позволяющий обеспечить локальную модификацию электрофизических свойств поверхности посредством ее локального зондового окисления.

Для получения магнитного контраста с повышенной чувствительностью при исследовании магнитных нанообъектов необходимо использовать кантилеверы с оптимальными конструктивными параметрами (толщиной покрытия и жесткостью балки).

Продемонстрирована методика трехпроходных измерений микропровода, через который пропускали электрический ток, которая потенциально может быть пригодна для получения уточненных магнитных изображений нано- и микрообъектов, учитывающая возможное наличие и паразитное действие дальнедействующих электростатических сил.

Список использованных источников

1. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. – М. : Техносфера, 2005. – 448 с.
2. Shevyakov, V. Conductive SPM probes of base Ti or W refractory compounds / V. Shevyakov, S. Lemeshko, V. Roschin // *Nanotechnology*. – 1998. – N 9. – P. 352–355.
3. Peculiarities of Three_Passage Measurements in Magnetic Force Microscopy / A. M. Alekseev [et al.] // *Russian Microelectronics*. – 2011. – Vol. 40, N 7. – P. 93–96.
4. Investigation of tip-induced ultra thin Ti film oxidation kinetics / S. Lemeshko [et al.] // *Nanotechnology*. – 2001. – Vol. 12, N 3. – P. 273–276.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ АТОМНО-СИЛОВОЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО- МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Д. Б. Боргеков¹, А. Т. Жумажанова¹, М. М. Сайфулин¹,
А. Ю. Антонов¹, Е. Г. Горин^{1,2}, А. А. Машенцева^{1,2}, М. В. Здоровец^{1,2}

¹Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Астанинский филиал Института ядерной физики НЯЦ РК, Астана, Казахстан

В данной работе проводится сравнительный анализ методов атомно-силовой и электронной микроскопии в контексте контроля качества радиационного модифицирования полимерных пленок на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ): исследуются параметры плотности и диаметра пор трековых мембран (ТМ), полученных на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60. В качестве образцов сравнения использованы коммерчески доступные ПЭТФ ТМ. Показаны преимущества и недостатки каждой из методик СЗМ.

Введение. В настоящее время в арсенале исследователей насчитывается значительное количество инструментальных методов анализа, применяемых для изучения свойств пористых наноразмерных полимерных мембран (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые группы методов исследования пористой структуры трековых мембран

Группа методов	Некоторые техники исследования	Определяемые параметры
Методы микроскопии	Оптическая, РЭМ, СТМ, АСМ, ПЭМ	Геометрия и диаметр пор, распределение пор по размерам, плотность пор
Потоковые методы	Порометрия: газовая, ртутная, жидкостная	Геометрия и диаметр пор, распределение пор по размерам, объем и площадь поверхности сквозных и слепых (ртутная) пор
Кондуктометрия	Удельная проводимость	Диаметр пор
Дифракционные методы	Small-angle X-ray scattering	Геометрия и диаметр пор
Адсорбционно-структурные методы	Газовая адсорбция	Геометрия и диаметр пор, распределение пор по размерам, плотность пор, объем и площадь поверхности сквозных пор

Такое разнообразие обусловлено не только специфичностью методик, но и сложной природой образующихся в результате облучения в полимере дефектов. Обычно различные методы дают схожие результаты, и радиусы пор, определенные с их помощью, например методом ртутной порометрии, совпадают с реальным геометрическим размером пор. Однако в некоторых случаях результаты исследования различными методами сильно различаются между

собой и отличны от результатов, полученных прямым методом. Такие условия могут возникать при стохастическом движении молекул газа в пористой среде, когда распределение молекул по направлениям движения неізотропно [1, с. 229]. В этих условиях некоторые методы косвенного определения параметров пористой среды дают систематические ошибки. Например, адсорбционно-структурные и потоковые методы определения параметров невозможно применить из-за отсутствия устоявшихся моделей сорбции и проницаемости в слоях мембраны со стохастическим движением газа.

В современном материаловедении применение трековых мембран давно уже вышло за рамки простой механической сепарации и очистки: возможность управлять геометрией и размерностью треков, проводить их направленную химическую модификацию определило их широкое применение в медицине и биотехнологии, катализе, сенсорике, синтезе наноструктур и создании стимул-отзывчивых материалов (рис. 1). Уменьшение размерности пор ТМ до 10–50 нм повышает требования к точности и воспроизводимости методов их облучения и оценки. Особо актуальным является проведение точного контроля качества облучения ТМ с высокой плотностью пор.

Материалы и методы исследования. В данной работе объектом исследования служила ПЭТФ пленка марки Hostaphan® RNK-23,0 производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 23,01 мкм, плотность материала – 1,4 г/см³, что соответствует 54% кристалличности. Образцы ПЭТФ пленок облучали ионами ⁸⁴Kr¹⁵⁺ с энергией

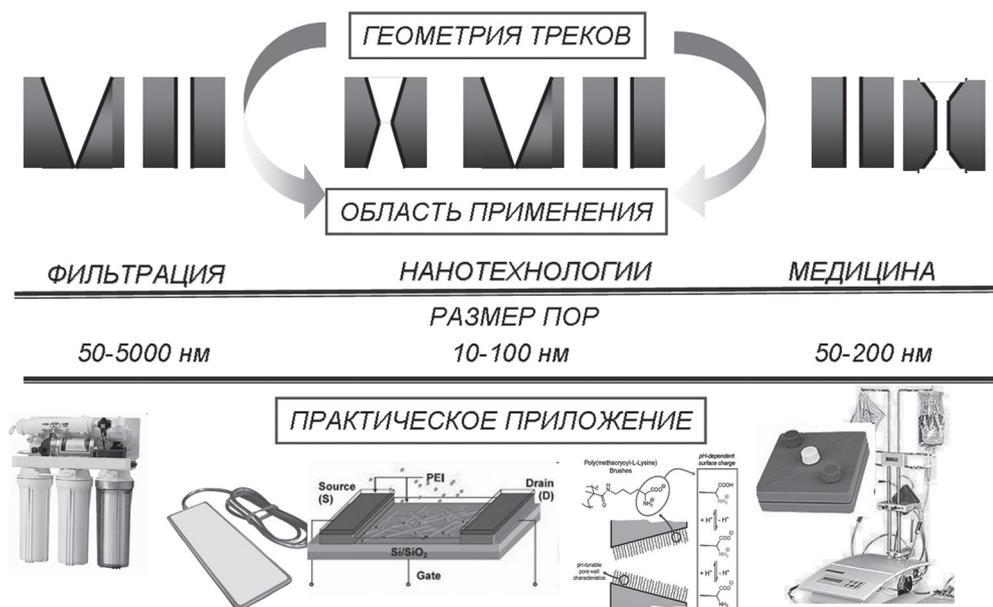


Рис. 1. Разнообразие практических применений трековых мембран с различной геометрией треков

1,75 МэВ/нуклон, с ожидаемой плотностью треков $5,0 \cdot 10^8$ пор/см². После облучения образцы хранили на воздухе при комнатной температуре. Предварительную сенсбилизацию образцов осуществляли в течение 30 мин с каждой стороны в УФ-ртутной лампе ЛЭ-30, имеющей максимум излучения в интервале длин волн 310–320 нм. Образец ТМ размером 30 × 5 см травил в стационарном режиме при температуре 85 °С в течение 100 с в 2,2 М NaOH. Данные условия химической обработки были выбраны на основании отработанных ранее экспериментов.

В связи с высокой ожидаемой плотностью пор был выбран высокотемпературный режим химического травления слабоконцентрированным раствором гидроксида натрия. В качестве стоп-агента использовали слабоконцентрированный раствор уксусной кислоты, окончательную промывку образцов выполняли в деионизированной воде. Параметры плотности и диаметров пор мембран изучали методами поточной порометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Пробоподготовку для электронного микроскопа JEOL JSM-7500F выполняли на магнетроне JEOL JFC-1600 Auto Fine Coater: напыляли слой платины толщиной 8–12 нм. Для каждого из пяти образцов делали пять снимков на РЭМ и по три снимка на АСМ, как для лицевой, так и для изнаночной сторон мембраны.

Морфологию поверхности изучали, используя атомно-силовую микроскопию (NT-206, ОДО «Микротестмашины») в контактном режиме со стандартным кремниевым кантилевером типа CSG10 (NT-MDT, Россия) с радиусом закругления 10 нм в статическом режиме. Радиус закругления контролировали по тестовым решеткам TGT1 (NT-MDT, Россия) и применяя программу SurfaceXplorer для получения двух- и трехмерных изображений поверхности.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2, а, б приведены изображения поверхности ПЭТФ ТМ, полученные методами АСМ и РЭМ соответственно.

Сканирование АСМ проводили в контактном режиме с расширением 512 × 384, цифровую обработку микрофотографий пористых мембран выполняли в программе Marker-12, а статистическую обработку данных – в программе Excel-2003. В табл. 2 приведены результаты расчета плотности пор на единицу площади ТМ.

Сильный разброс полученных в результате обработки изображений данных, вероятнее всего, обусловлен высокой чувствительностью контактного метода АСМ: топография поверхности ПЭТФ трековой мембраны имеет значительные морфологические дефекты, возникающие после химического травления в щелочных растворах [2, с. 67–101].

Возникновение таких побочных шумов затрудняет обработку АСМ результатов сканирования для образцов, имеющих размеры не менее 9 × 12 мкм и диаметр пор менее 100 нм. Кроме того, значительные помехи вносит отрицательный заряд поверхности ТМ [3, с. 48–49].

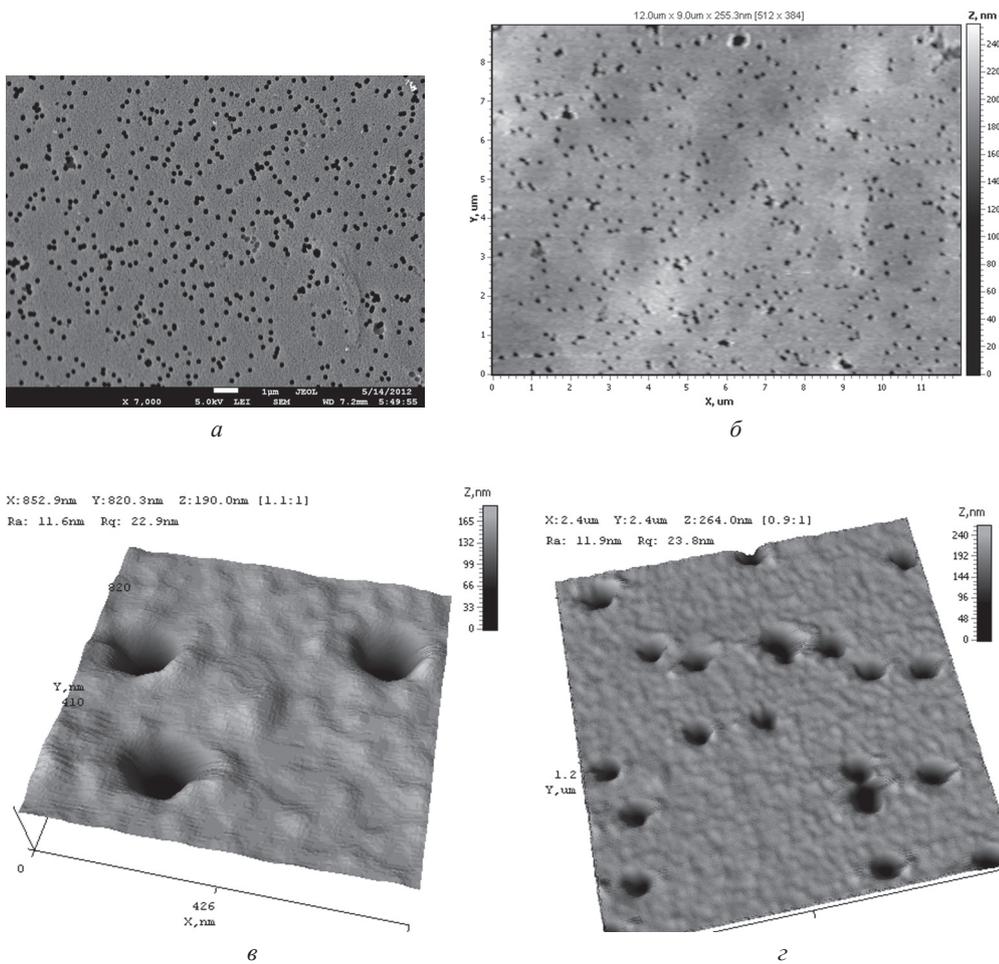


Рис. 2. Микрофотографии поверхности трековых мембран, полученные: *a* – на растровом электронном микроскопе; *б-г* – на атомно-силовом микроскопе

Таблица 2. Сравнительные данные расчета плотности пор ПЭТФ ТМ

Номер образца	Плотность пор в образцах, E+08			
	РЭМ		АСМ	
	Лицевая сторона	Изнаночная сторона	Лицевая сторона	Изнаночная сторона
1	5,73±0,30	5,23±0,14	4,80±0,41	4,18±0,80
2	5,14±0,25	5,03±0,89	4,72±0,75	4,28±0,75
3	5,53±0,39	5,19±0,28	4,80±0,64	4,20±0,97
4	5,51±0,99	4,90±0,30	–	–
5	5,32±0,11	5,23±0,51	–	–
Среднее значение плотности в образцах	5,45±0,23	5,08±0,42	4,78±0,06	4,22±0,05

Тем не менее исследование ТМ методом АСМ позволяет провести первичный скрининг геометрии треков, оценить степень деформации поверхности после травления.

Относительно определения размерности пор разными методиками СЗМ было измерено порядка 100 значений для лицевой и изнаночной сторон. Анализ данных проводили путем построения гистограмм нормального распределения, более объективную оценку корректности микроскопических методик выполняли сравнением с данными метода проточной порометрии.

Сравнение полученных гистограмм (рис. 3) показало, что наиболее действенным методом определения диаметров пор является метод порометрии, так как он наиболее точно отражает действительную картину реальных процессов фильтрации, поскольку учитывает деформацию и расширение пор при протекании жидкости и наложении избыточного давления, тогда как использование микроскопических методов для определения размерности заранее предполагает отклонение полученных результатов от реальных значений. Ошибка связана с тем, что, во-первых, измерения проводятся в отсутствие перепада давления над мембраной, во-вторых, исследуются сухие образцы (коэффициент усадки полимерных пленок 1,3–2,0), которые к тому же деформируются в условиях глубокого вакуума и облучения (электронная микроскопия) [4, стр. 73–74].

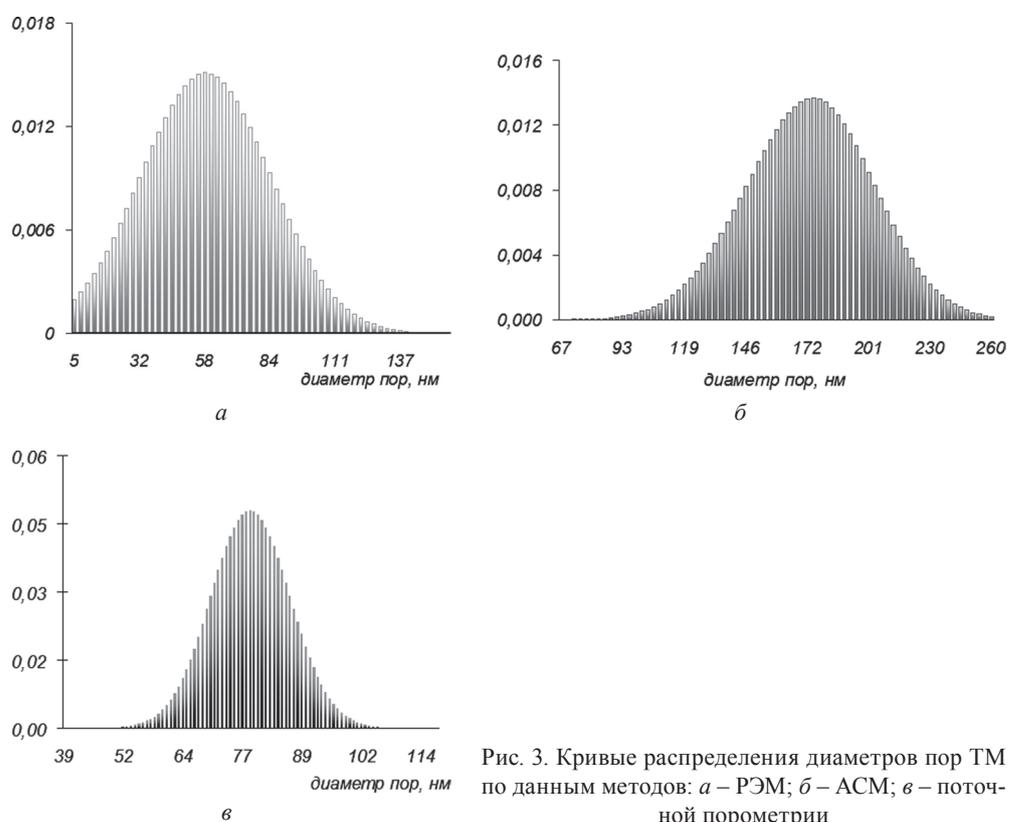


Рис. 3. Кривые распределения диаметров пор ТМ по данным методов: а – РЭМ; б – АСМ; в – поточной порометрии

Заключение. Таким образом, оценку плотности пор радиационно-модифицированного ПЭТФ, так же как и первичную оценку их размерности, удобнее проводить методами РЭМ. Метод АСМ весьма удобен при исследовании степени их деформации при химическом травлении, а также для экспресс-оценки геометрии треков. Для определения размерности пор наиболее достоверной можно считать комбинацию методов поточной порометрии и метода растровой микроскопии.

Работа подготовлена при финансовой поддержке Национального инновационного фонда Республики Казахстан в рамках проекта «Разработка технологии и создание опытно-промышленного производства трековых мембран с различными функциональными характеристиками».

Список использованных источников

1. Akshaya, J. Characterization of pore structure of filtration media / J. Akshaya, K. Gupta // Fluid Particle Separation Journal. – 2002. – Vol. 4 (3). – P. 227–241.
2. Волков, В. В. Мембраны и нанотехнологии / В. В. Волков, Б. В. Мчедlishvili, В. И. Ролдугин // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11–12. – С. 67–101.
3. Специфика исследований поверхности диэлектриков методом атомно-силовой микроскопии / А. Л. Толстихина [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 9. – С. 48–52.
4. Колзунова, Л. Г. Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы / Л. Г. Колзунова // Вестн. ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 65–76.

НАБЛЮДЕНИЕ КИНЕТИКИ ЗАРЯДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУРАХ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ КЕЛЬВИН-ЗОНД МИКРОСКОПИИ

П. А. Дементьев, М. С. Дунаевский, А. Н. Алешин, А. Н. Титков

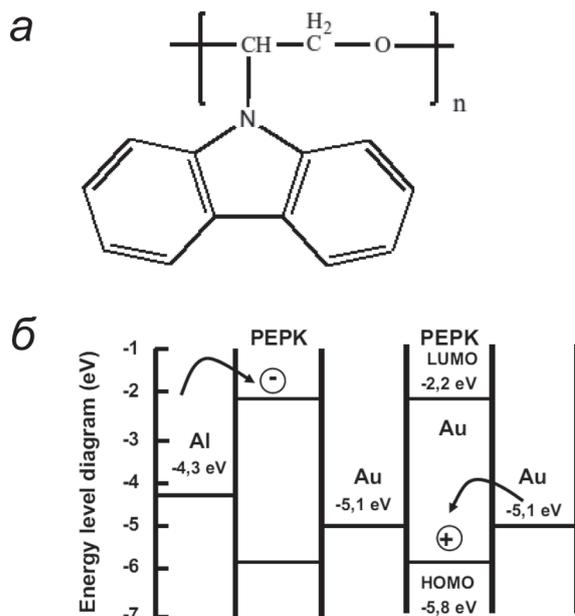
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН», г. Санкт-Петербург, Россия

Введение. Для приборов органической электроники необходимо наличие элементов памяти на основе органических материалов. Резистивная память первого поколения была реализована на основе эффекта переключения между высоко- и низкопроводящими состояниями органических материалов, которые сопровождаются изменением величины сопротивления на несколько порядков [1–3]. Другим видом памяти является память на основе органических полевых транзисторов (ОПТ, organic field-effect transistors – OFETs) [4], важным преимуществом которой является возможность прямого интегрирования в стандартные логические электронные схемы. Электрическое поле, прикладываемое между затвором и стоком-истоком ОПТ, позволяет модулировать распределение носителей заряда в канале транзистора, определяя состояния

«1» или «0». В качестве активных слоев обоих видов органической памяти особое внимание в последнее время привлекают композиты на основе полимеров и введенных в них неорганических наночастиц. Введение в диэлектрический слой ОПТ наночастиц металла (золота), обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению эффектов памяти, которые выражаются в гистерезисе вольт-амперных характеристик (ВАХ) и переходных характеристик ОПТ [5, 6]. Характерной особенностью таких композитных ОПТ наряду с эффектами памяти является значительное возрастание подвижности носителей, наблюдавшееся с ростом концентрации полупроводниковых или металлических наночастиц в композитном активном слое [7, 8]. Однако кинетика релаксации носителей заряда в канале полевых транзисторных структур с активным слоем на основе композитных пленок полимер–наночастицы металла до настоящего времени изучена слабо. В этой связи современная методика кельвин-зонд микроскопии является эффективным инструментом для таких исследований [9].

Цель работы – исследовать кинетику релаксации носителей заряда в полевых транзисторных структурах с активным слоем на основе композитных пленок полупроводникового полимера – производного карбазола и наночастиц золота методом кельвин-зонд микроскопии.

Материалы и методы исследования. В работе исследованы электрофизические свойства пленок композитов карбазолсодержащего полимера – полиэпоксипропилкарбазола – РЕПК (молекулярная масса $M_M = 3 \cdot 10^3$, ширина



запрещенной зоны $E_g \sim 3,6$ эВ) и наночастиц золота (Au) диаметром 50–70 нм. Структура молекулы исследованного полимера приведена на рис. 1, а. Наночастицы Au, используемые в исследовании, приобретены в компании Sigma-Aldrich и использованы без дополнительной обработки. Для изготовления полевых транзисторных структур РЕПК растворяли в хлороформе, в котором также приготавливали коллоидный раствор Au наночастиц.

Полученные растворы смешивали и после обработки ультразвуком в течение 8–10 мин ($f \sim 22$ кГц) наносили на кремниевые подложки (Si со слоем SiO_2 толщиной ~ 200 нм) с тер-

Рис. 1. Химическая структура полимера (а) и электронная структура композита полимер-наночастицы Au (б)

мически напыленными Au и Al электродами. Расстояние между электродами составляло ~ 7 мкм, ширина электродов – ~ 1 мм. Схема образца представлена на рис. 2. Слои наносили из 20% раствора полимера и наночастиц Au в хлороформе и затем высушивали при 80°C в течение 10 мин. Толщину слоев оценивали с помощью атомно-силового микроскопа. Она составила $\sim 0,6$ мкм, а содержание частиц Au в композитах – ~ 5 – 10 мас. %.

Наблюдения кинетики зарядов проводили на атомно-силовом микроскопе NTEGRA–Aura производства компании НТ-МДТ (г. Зеленоград). Исследования осуществляли в атмосферных условиях при помощи сканирующей головки Smena с длиной волны лазера детектирующей системы $1,3$ мкм. Использовали стандартные зонды DCP11 с алмазным покрытием с радиусом закругления 40 нм.

Результаты и их обсуждение. На несимметричных контактах (Au–Al) изучали кинетику поведения зарядов в зависимости как от потенциала на затворе, так и от тянущего поля сток–исток. При этом тянущее поле прикладывали таким образом, чтобы на Al электроде был отрицательный потенциал.

При приложении напряжения к затвору структуры наблюдали возникновение потенциала φ_{charge} , связанного с появлением в слое зарядов того же знака, что и приложенное напряжение (рис. 3). Затем происходила медленная релаксация потенциала φ_{charge} за счет инжекции зарядов противоположного знака из металлических электродов. После снятия напряжения с затвора область полимера между электродами оказывалась перекомпенсированной, что проявлялось в появлении избыточного заряда, который, в свою очередь, начинал растекаться по направлению к электродам. Распределение потенциала и динамика этих процессов для случая приложения на затвор -10 В показана на рис. 3. Схожая картина получалась и для положительного напряжения на затворе.

При приложении тянущего поля между электродами можно было наблюдать другую картину. Распределение потенциала при приложении тянущего поля $U_{DS} = 2$ В и после снятия этого напряжения приведено на рис. 4. Первона-

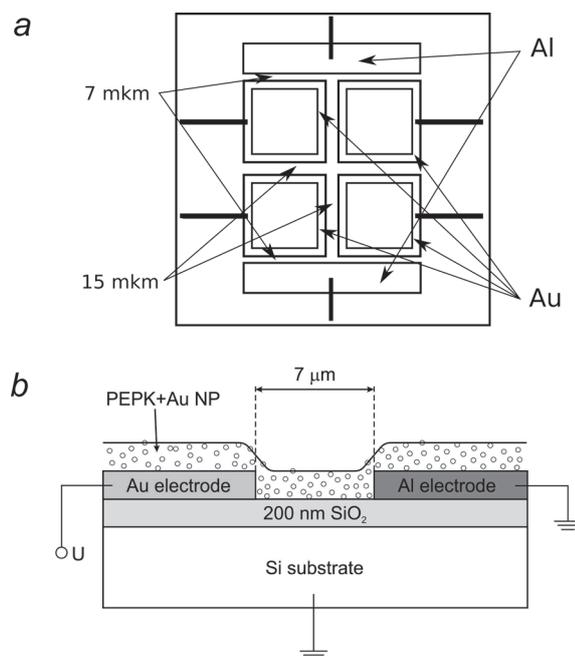


Рис. 2. Образец: *a* – схема расположения электродов; *б* – схематический срез структуры в области несимметричных (Al–Au) электродов

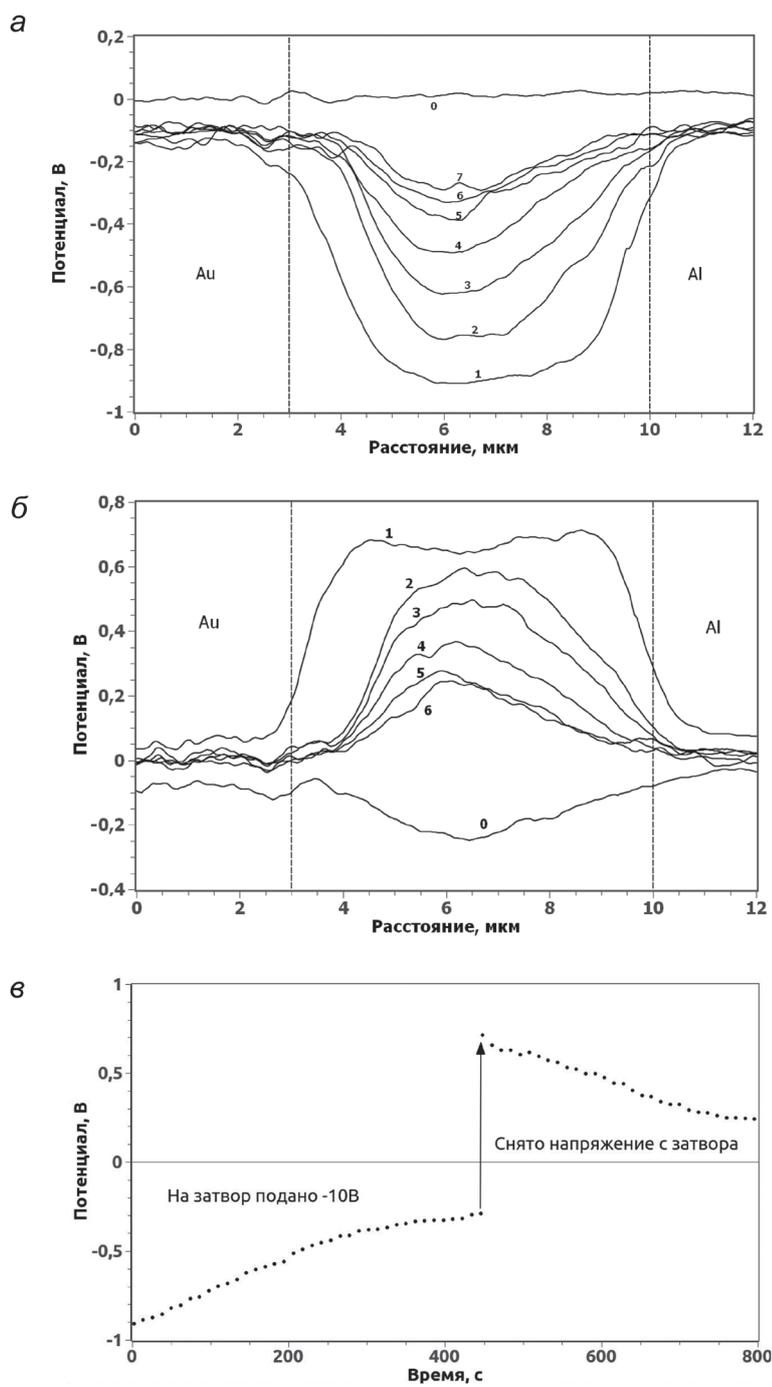


Рис. 3. Распределение потенциала при приложении напряжения к затвору: *а* – динамика компенсации зарядов в слое; *б* – диссипация избыточного заряда в слое композита; *в* – временная зависимость потенциала в течение эксперимента. Пунктиром показаны границы металлических электродов

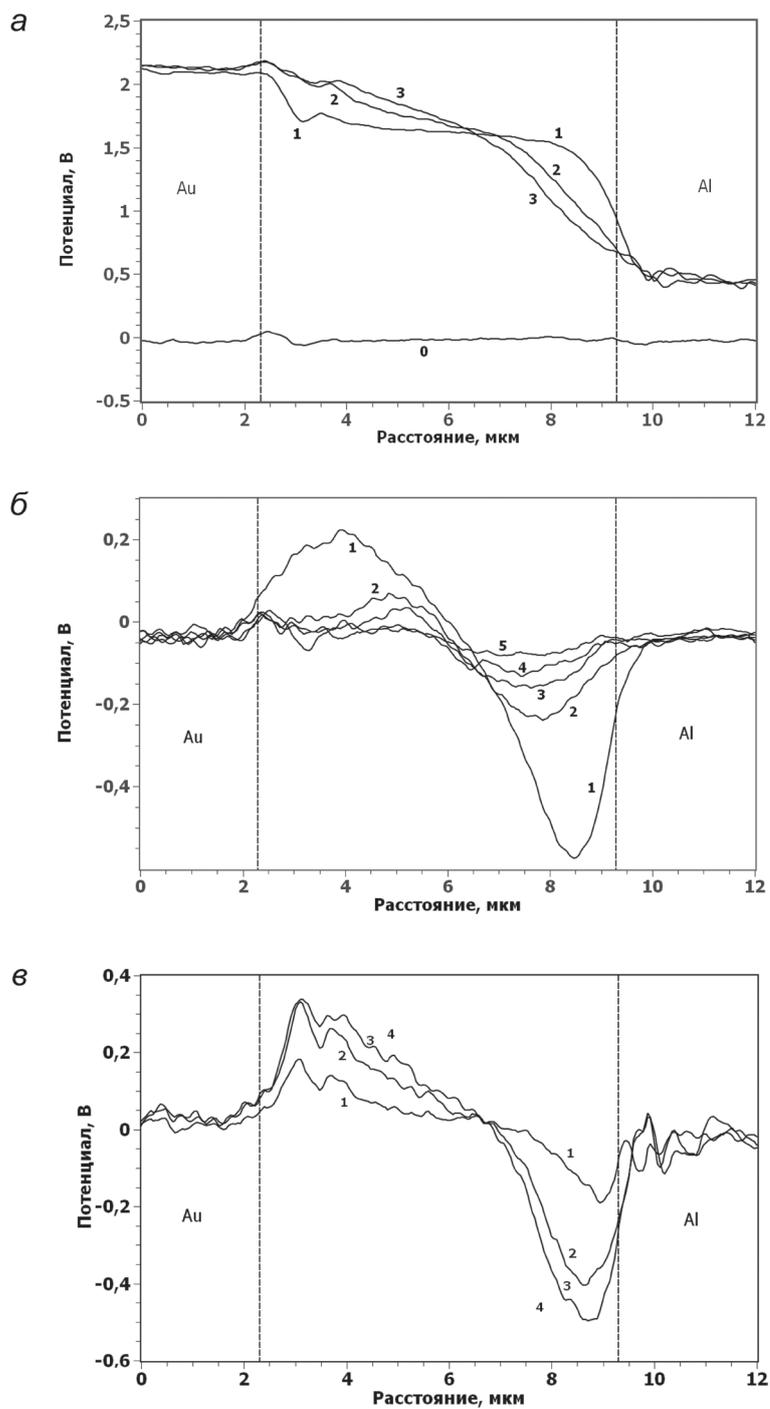


Рис. 4. Распределение потенциала при приложении тянущего поля $U_{DS} = 2$ В: *a* – динамика профиля падения напряжения; *б* – визуализация диссипации накопленных зарядов; *в* – динамика изменения профиля падения потенциала. Пунктиром показаны границы металлических электродов

начально при приложении U_{DS} напряжение в зазоре между электродами было распределено неравномерно, что указывало на наличие барьеров между электродами и слоем композита. Впоследствии в областях этих барьеров происходило накопление зарядов, которые компенсировали возникающее поле и приводили к сглаживанию профиля падения напряжения. Визуализированные при снятии тянущего поля заряды и динамика их диссипации показаны на рис. 4, б. Следует отметить, что величина зарядов, наблюдаемых в первый момент после снятия тянущего поля, совпадает с величиной изменения профиля падения напряжения на структуре (рис. 4, в). На рисунке показана динамика изменения профиля падения напряжения, полученная вычитанием соответствующего профиля из конечного. Заметно, что отрицательные заряды накапливаются сильнее, чем положительные. Одно из возможных объяснений – различная подвижность отрицательных и положительных зарядов в слое полимера. Однако эксперимент, проведенный на симметричных (Au–Au) электродах, показал полностью симметричные эффекты. Профили зарядов, накопленных после приложения к структуре 2 В тянущего поля, показаны на рис. 5.

Таким образом, можно сделать вывод, что асимметрия накопления зарядов связана с электронной структурой системы Al–электрод – композит полимер–наночастицы Au – Au–электрод (рис. 1, б).

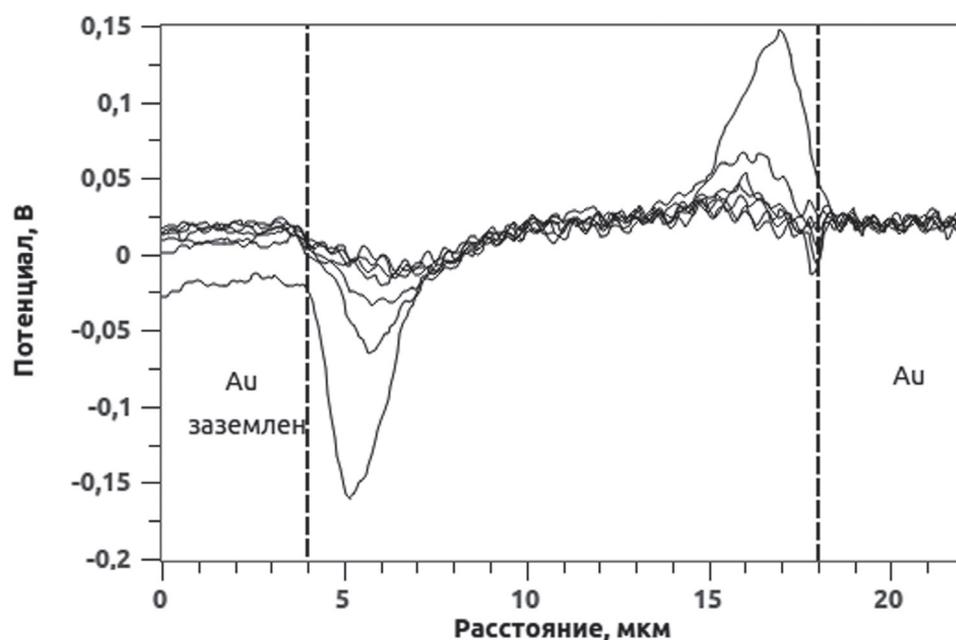


Рис. 5. Диссипация зарядов в слое между симметричными электродами. Пунктиром показаны границы металлических электродов

Заключение. В данной работе впервые обнаружены эффекты перераспределения зарядов в слое композита при приложении напряжения к затвору, а также накопления и диссипации зарядов в слое композита вблизи контактов при приложении тянущего поля сток–исток.

Проведенные наблюдения динамики зарядов открывают путь к пониманию механизмов накопления и релаксации зарядов в приборных структурах, содержащих композит полимер–наночастицы Au. Так, например, можно предположить, что ранее наблюдавшиеся гистерезисы ВАХ [7] связаны с эффектом перераспределения зарядов в слое композита.

Список использованных источников

1. Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices / Y. Yang [et al.] // *Adv. Func. Mater.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1001–1014.
2. Scott, J. C. Nonvolatile memory elements based on organic materials / J. C. Scott, L. D. Bozano // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 1452–1463.
3. Лебедев, Э. А. Неустойчивость тока с S-образной вольт-амперной характеристикой в тонких пленках композитов на основе полимеров и неорганических частиц / Э. А. Лебедев, Е. Л. Александрова, А. Н. Алешин // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51, вып. 1. – С. 195–197.
4. High-performance organic transistor memory elements with steep flanks of hysteresis / W. Wu [et al.] // *Adv. Func. Mater.* – 2008. – Vol. 18. – P. 2593–2601.
5. Gold nanoparticle-pentacene memory transistors / C. November [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 103314.
6. A pentacene-based organic thin film memory transistor / M. F. Mabrook [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 173302.
7. Алешин, А. Н. Эффекты памяти в полевых транзисторных структурах на основе композитных пленок полиэпоксипропилкарбазола с наночастицами золота / А. Н. Алешин, Ф. С. Федичкин, П. Е. Гусаков // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53, вып. 11. – С. 2251–2255.
8. Aleshin, A. N. A light-emitting field-effect transistor based on a polyfluorene–ZnO nanoparticles film / A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43, N 31. – P. 315104.
9. Kelvin probe force gradient microscopy of charge dissipation in nano thin dielectric layers / M. S. Dunaevskiy [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – P. 084304.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОДУЛЯЦИИ СИЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ЖЕСТКОСТИ ПЛЕНОК ХРОМ–ФУЛЛЕРИТ–ХРОМ

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Введение. Прогресс в микро- и оптоэлектронике, оптике и других областях техники связан с развитием тонкопленочных технологий. Современный уровень развития науки и техники предъявляет высокие требования к качеству пленок, однородности их структуры и физико-механических свойств. В настоящее время для контроля качества изготовления новых устройств микрон-

ных размеров широко используются сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ). С помощью СЗМ можно исследовать не только рельеф изучаемого материала, но и электрические, магнитные, механические и другие свойства поверхности.

Цель работы – исследовать методами атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования структурно-фазового состояния и механических свойств пленок хром–фуллерит–хром (Cr–C₆₀–Cr), подвергнутых термическому воздействию.

Материалы и методы исследования. Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-5М получены трехслойные пленочные структуры хром–фуллерит–хром. В качестве исходных компонентов использовали фуллереновый порошок C₆₀ чистоты 99,9 % и хром химической чистоты, в качестве подложек – окисленный монокристаллический кремний с ориентацией поверхности (111). Давление остаточных паров газа в вакуумной камере при получении образцов не превышало значения $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки при температуре 870 К. Толщина нижнего слоя хрома составила 200 нм, пленки фуллерита – 300, верхнего слоя хрома – 100 нм. Полученные пленки отжигали в вакуумной малоинерционной печи при температуре 570 К.

Метод атомно-силовой микроскопии использовали для исследования топографии поверхности и локальных механических свойств пленок хром–фуллерит–хром. Измерения проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro.

Для изучения локальной жесткости использовали метод модуляции силы [1]. В процессе сканирования в контактном режиме на Z-секцию сканера подавали дополнительное модулированное напряжение, совершающее вертикальные периодические колебания сканера. В соответствии с локальной жесткостью поверхности образца изменялись величина продавливания образца и изгиб кантилевера. На жестких участках поверхности величина прогибов поверхности от зонда маленькая, а величина изгиба кантилевера большая. На мягких же участках глубина прогибов поверхности увеличивалась, а величина изгиба кантилевера уменьшалась (рис. 1). Отслеживание рельефа поверхности образца проводили с использованием усредненного изгиба кантилевера в системе обратной связи.

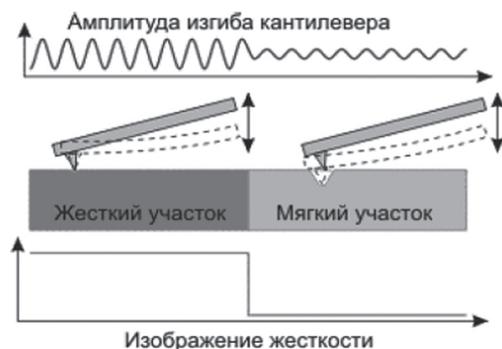


Рис. 1. Формирование изображения жесткости

ности образца проводили с использованием усредненного изгиба кантилевера в системе обратной связи.

При проведении измерений в качестве зондовых датчиков использовали стандартные кантилеверы для контактных методов (тип CSG10, резонансная частота – 28 кГц, изгибная жесткость – 0,2 Н/м).

Фазовый состав пленок контролировали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифракто-

метре ДРОН–4.13. Динамическую твердость [2] определяли с помощью ультразвукометра Shimadzu DUN–202.

Результаты и их обсуждение. При конденсации пленок хрома и фуллерита на подложки из окисленного монокристаллического кремния формируется гранулированная структура. Средний латеральный размер гранул хрома составляет 30 нм, размер структурных элементов фуллеритового слоя – 80 нм (рис. 2).

На спектрах рентгеновской дифракции трехслойных пленок хром–фуллерит–хром присутствуют все линии хрома в заданном интервале углов (рис. 3), что говорит о поликристаллической структуре пленок. При детальном анализе рентгеновских рефлексов обнаружено расщепление линии Cr(211) вследствие искажения кристаллической решетки хрома, обусловленного перемещением контактирующих слоев Cr и фуллерита уже на стадии получения

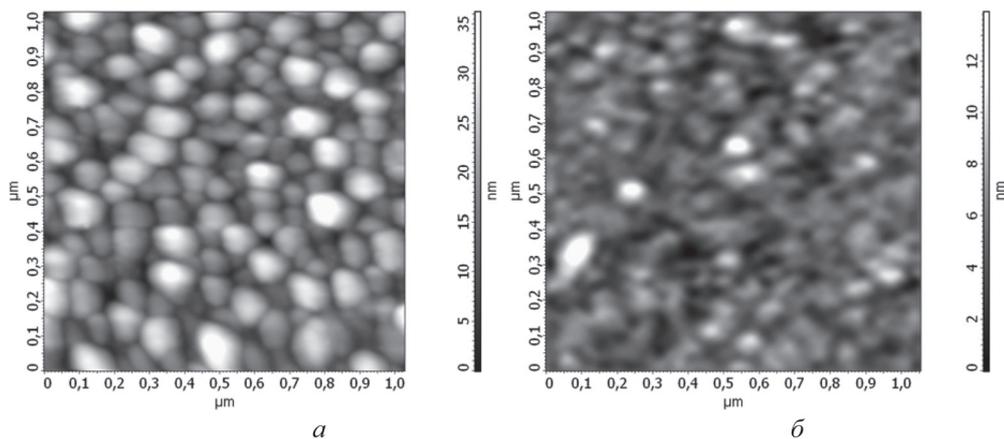


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности свежеконденсированных пленок:
а – C₆₀; б – Cr–C₆₀–Cr

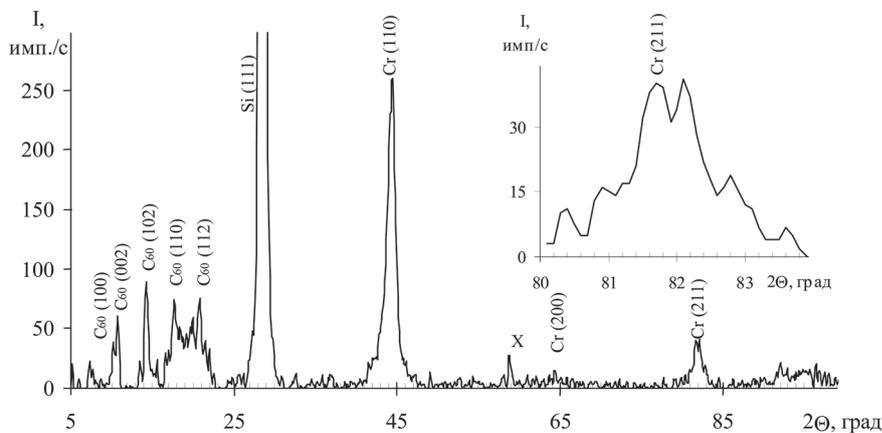


Рис. 3. Рентгенограмма свежеконденсированных пленок Cr–C₆₀–Cr

образцов. Однако центр тяжести рентгеновских максимумов (110) и (200) не смещен по сравнению с равновесным положением, что свидетельствует в пользу локальности возникновения внутренних механических напряжений на границе раздела пленок. Фуллеритовая фаза представлена набором узких линий, которые индицируются в гексагональной сингонии (пр. гр. $R\bar{6}[3]/mmc$, параметры решетки $a = 1,020$ нм, $c = 1,638$ нм), хотя используемый для сублимации порошок C_{60} имел гранецентрированную кубическую решетку, что обусловлено высокой скоростью напыления пленок [3].

Методом модуляции силы установлено, что локальная жесткость приповерхностных слоев неоднородна, о чем свидетельствует наличие контраста на АСМ-изображении сигнала, пропорционального локальной жесткости (рис. 4). Поскольку верхний слой хрома довольно пористый, то темные области на изображении соответствуют впадинам на изображениях структуры пленок, самые светлые области – хрому. Изображения, снятые в режиме фазового контраста, указывают на отсутствие фуллеритовой фазы на поверхности. Наличие темных областей на изображениях локальной жесткости можно объяснить уменьшением толщины пленки хрома в отдельных областях за счет его проникновения в слой фуллерита благодаря маленькому радиусу атомов хрома и большому размеру пор в кристаллической решетке фуллерита.

Взаимное перемешивание слоев хрома и фуллерита уже на стадии получения образцов подтверждают и результаты измерения динамической твердости пленок. Так, характер зависимости нагрузки от глубины проникновения индентора указывает на проникновение атомов хрома верхней пленки в фуллеритовый слой и наличие резкой границы между фуллеритом и нижней пленкой хрома (рис. 5).

Термический отжиг пленок хром–фуллерит–хром при температуре $T = 570$ К не привел к заметным изменениям структуры поверхностных слоев (рис. 6, а).

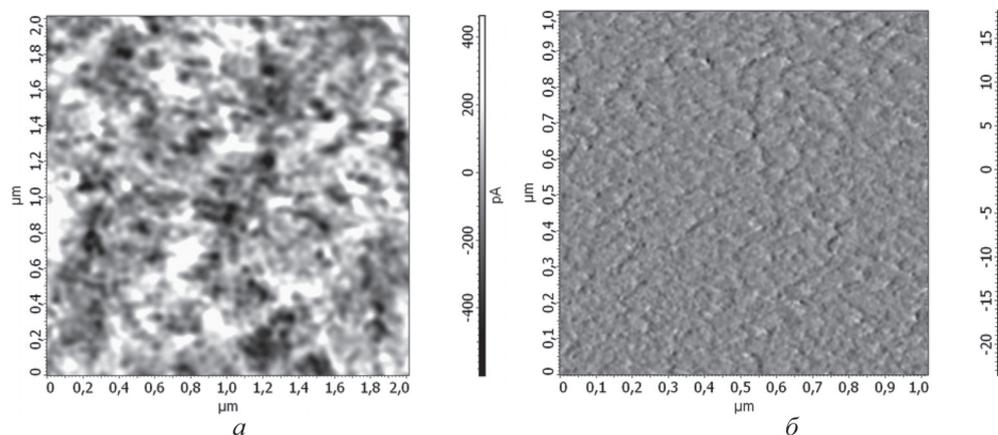


Рис. 4. АСМ-изображения свежеконденсированных пленок Cr– C_{60} –Cr: а – сигнал, пропорциональный локальной жесткости поверхности; б – фазовый контраст

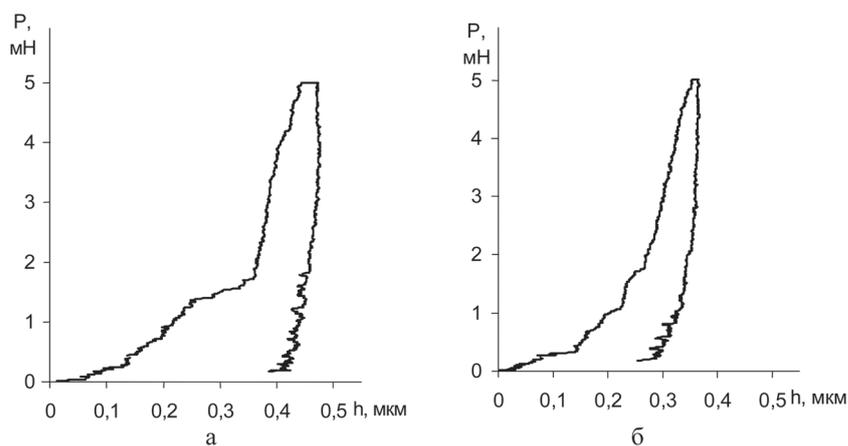


Рис. 5. Зависимость нагрузка–глубина проникновения индентора при нагружении и разгрузке, полученные в результате индентирования пленок Cr–C₆₀–Cr: *a* – свежесконденсированных; *б* – после отжига при $T = 570\text{ K}$ ($t = 2\text{ ч}$)

Однако в режиме модуляции силы изображение поверхности отожженных пленок более однородно по сравнению с неотожженными.

Анализ кривых нагрузка–глубина проникновения индентора при наноиндентировании отожженных пленок (рис. 6, *б*) свидетельствует об образовании новой фазы, твердость которой в 3 раза превышает твердость пленок Cr–C₆₀–Cr до отжига.

Подтверждением образования новой фазы являются и данные, полученные методом рентгеновской дифракции (рис. 7). Так, на рентгенограмме отожженных пленок увеличивается интенсивность линий в области малых углов ($2\theta \sim 10^\circ\text{--}25^\circ$) и уменьшается интенсивность линий хрома, что свидетельствует об образовании новой фазы Cr_xC₆₀.

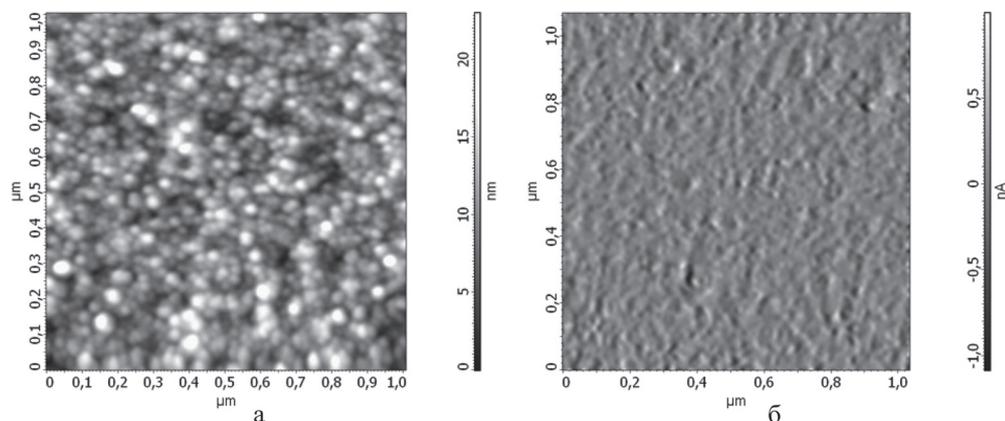


Рис. 6. АСМ-изображения пленок Cr–C₆₀–Cr после отжига при $T = 570\text{ K}$: *a* – структура поверхности; *б* – сигнал, пропорциональный жесткости поверхности

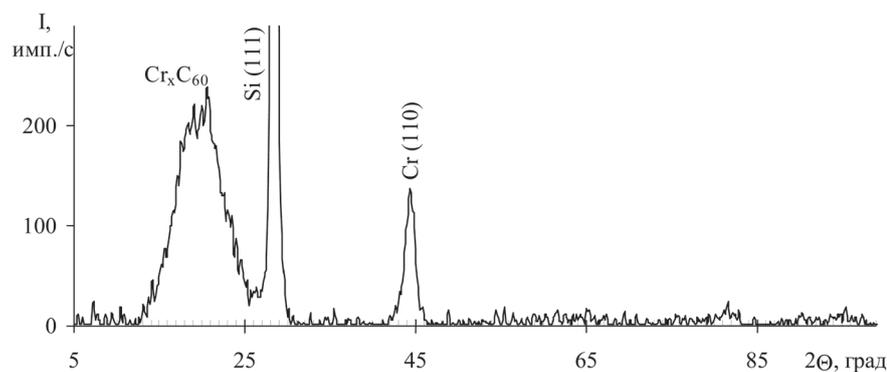


Рис. 7. Рентгенограмма пленок Cr-C₆₀-Cr после отжига при $T = 570$ К, $t = 2$ ч

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на подложки из окисленного монокристаллического кремния пленки хром-фуллерит-хром имеют гранулированную структуру.

Выявлено, что уже в процессе получения пленок происходит частичное перемешивание атомов металла и фуллеренов на границе раздела слоев, в результате чего механические свойства поверхности становятся неоднородными. Термический отжиг пленок в вакууме при $T = 570$ К приводит к образованию новой фазы Cr_xC₆₀, обладающей повышенными характеристиками механических свойств. Методом атомно-силовой микроскопии в режиме модуляции силы получено равномерное распределение сигнала, пропорционального локальной жесткости приповерхностных слоев отожженных пленок.

Список использованных источников

1. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.
2. Булычев, С. И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С. И. Булычев, В. П. Алехин. – М. : Машиностроение, 1990. – 224 с.
3. Baran, L. V. Spontaneous growth of single crystals of various shapes in tin-fullerite films / L. V. Baran // Crystallography Reports. – 2006. – Vol. 51, N 4. – P. 690–695.

**ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК:
ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН ЛИПОСОМ**

**Е. Г. Глуховской¹, Г. Б. Хомутов², И. А. Горбачев¹, А. В. Ермаков¹,
А. С. Чумаков¹, В. П. Ким¹**

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

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

Описано использование атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования морфологии объектов органической природы. Исследована морфология пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), состоящих из молекул арахидиновой кислоты и октилцианобифенила ($Arh : 8CB 1 : 1$ эквимольная смесь), для создания которых мономолекулярные ленгмюровские слои формировались на поверхности водных растворов хлорида никеля и затем однократно или многократно переносились на поверхность твердых подложек (слоды и стекла) в плотноупакованном состоянии. Так же получены и исследованы модифицированные ленгмюровские монослои, состоящие из молекул стеарилспермина (СС), которые формировались на поверхности водных растворов магнетита, где методами изотерм сжатия изучалось взаимодействие магнетита с монослоями СС. Слои СС в плотноупакованном состоянии переносились на поверхность твердых подложек и изучались методами АСМ, который подтвердил возможность модификации монослоев СС наночастицами магнетита и ДНК. Результаты АСМ коррелируют с результатами электронной просвечивающей микроскопии.

Введение. Получение наночастиц в двумерной органической матрице является перспективным направлением, имеющим широкие возможности практического применения в микроэлектронных приборах (в элементах памяти и устройствах обработки информации, в переключающих устройствах типа полевых транзисторов, в сенсорных устройствах), в материаловедении (создание нанокompозитных покрытий), в химической технологии (создание пассивирующих или каталитических покрытий), в медицине и биологии (для создания покрытий селективных мембран, для модификации поверхности липосом, контейнеров и микрокапсул для адресной доставки лекарств) и во многих других областях. Отработку технологии получения наночастиц невозможно представить без использования таких методов анализа наноразмерных объектов, как атомно-силовая и электронная микроскопия.

Технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет получать мономолекулярные слои (МС) различного состава. Метод основан на использовании амфифильных молекул или молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ),

имеющих в своем составе гидрофильную часть – группу –COOH или полярную «голову», и гидрофобную, или липофильную, часть – длинную углеводородную цепь C_nH_{2n+1} (иногда называемую неполярным «хвостом»). Такое специфическое строение молекул ПАВ позволяет создавать на их основе квазидвумерные ансамбли на границе раздела жидкой и газообразной фаз. Более того, такие ансамбли могут играть роль органической матрицы при создании неоднородных слоистых структур, в состав которых можно включать как отдельные молекулы (например, молекулы жидкокристаллических материалов), так и более крупные формирования (наночастицы, углеродные нанотрубки). Чтобы создать упорядоченные монослои из молекул неамфифильных веществ к ним также могут «пришиваться» липофильные фрагменты, благодаря которым молекулы остаются на поверхности водной субфазы.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе жирных кислот с наночастицами никеля. В работе представлены результаты исследования методами АСМ монослоев арахидиновой кислоты (Arh) и эквимольной смеси арахидиновой кислоты и октилцианобифенила (Arh : 8CB). МС выбранных веществ играли роль органической матрицы, под которой выращивались наночастицы никеля. Как показали исследования, в процессе роста наночастицы встраивались в органические матрицы и переносились вместе с ними на поверхности твердых подложек.

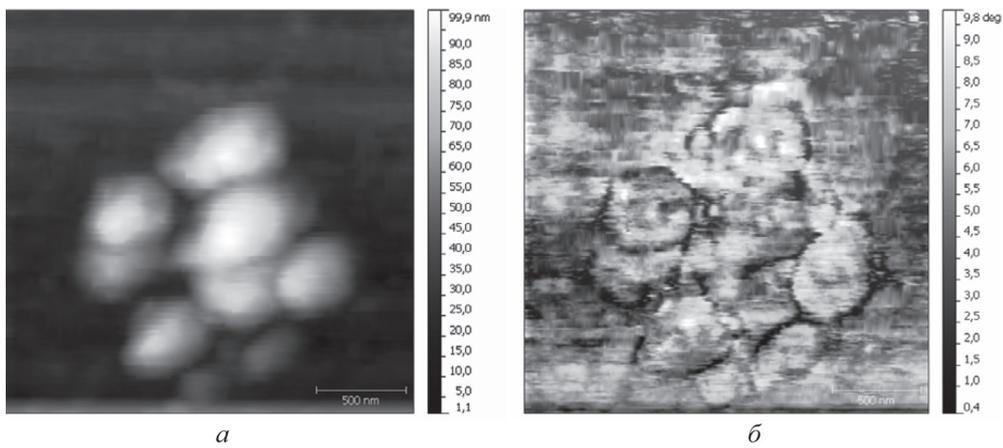
Для переноса монослоев использовалась установка KSV Nima LB Trough Medium KN 1003. Перенос МС Arh осуществлялся при поверхностном давлении равном 20 мН/м; МС смеси Arh : 8CB – при 7 мН/м. Скорость движения подложек при переносе составляла 3 мм/мин. В качестве твердотельных подложек использовали предметные стекла с размерами $22 \times 22 \times 1$ мм.

Исследования полученных шестислойных образцов (наносилось по три бислоя Y-типа) проводили на зондовой станции СЗМ NTEGRA Spectra. При сканировании использовали полуконтактный режим с записью изображения фазового контраста. Выбор полуконтактного режима сканирования был обусловлен спецификой исследуемых образцов: нанесенные на стекло органические пленки ЛБ со встроенными наночастицами могли быть легко повреждены при использовании контактного режима. Сканирование осуществляли путем прохода иглы в направлении слева–направо–снизу–вверх.

На рис. 1 и 2 показаны наночастицы, встроенные в органических матрицах Arh и Arh : 8CB соответственно.

Параметры сканирования для полученных изображений следующие. Для рис. 1: амплитуда колебаний кантилевера составила 5,56 нм, диаметр зонда – 10 нм, частота сканирования – 1 Гц, размер скана – $2,5 \times 2,5$ мкм. Для рис. 2: амплитуда колебаний кантилевера – 6,77 нм, диаметр зонда – 10 нм, частота сканирования – 1 Гц, размер скана – 5×5 мкм.

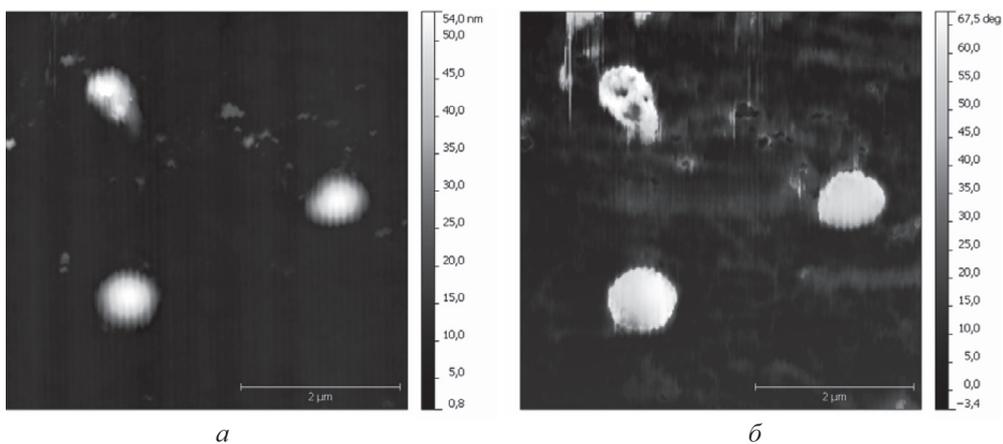
На полученных микроизображениях пленки ЛБ Arh (рис. 1) в режиме исследования рельефа наблюдается агрегирование частиц. Агрегаты, размеры которых достигают 1,5–2,0 мкм, состоят из нескольких частиц размером до



a

б

Рис. 1. Наночастицы никеля, встроенные в органическую матрицу состава Arh: *a* – изображение микрорельефа; *б* – изображение фазового контраста



a

б

Рис. 2. Наночастицы никеля, встроенные в органическую матрицу состава Arh : 8CB: *a* – изображение рельефа; *б* – изображение фазового контраста

500 нм. На изображениях фазового контраста отчетливо видны границы частиц, составляющих агрегаты, т. е. можно утверждать, что частицы на изображении рельефа – не артефакты и дефекты структуры пленки ЛБ, а наночастицы никеля, встроенные в ПЛБ.

На микроизображениях рельефа пленок ЛБ состава Arh : 8CB (рис. 2) агрегации наночастиц не наблюдается. Это же подтверждается изображениями, полученными в режиме фазового контраста.

На основании анализа тех частей изображений микрорельефа и фазового контраста, которые не покрыты наночастицами, можно сделать вывод об однородности структуры монослоя между наночастицами.

Таким образом, использование АСМ в полуконтактном режиме позволяет зарегистрировать не только встроенные наночастицы в структуру ПЛБ, но и контролировать однородность пленки ЛБ между частицами.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт стеарилспермина и мембраны липосом.

Как уже говорилось выше, для создания сложных структур в качестве органической матрицы можно использовать неамфифильные вещества, к которым пришивают углеводородный радикал. Авторами был исследован новый синтезированный полимер, полученный путем сшивания полиамина спермина с радикалом стеариновой кислоты – стеарилспермин, а также возможность связывания и модификация МС СС молекулами ДНК и наночастицами магнетита.

При формировании МС СС использовали водный раствор дезоксирибонуклеиновой кислоты лосося (ДНК) и водный раствор магнетита. Раствор СС в хлороформе (концентрация $C = 10^4$ М) впрыскивали на поверхность какого-либо из растворов, и после выветривания растворителя (время 15 мин) сжимали подвижными барьерами. После достижения монослоем плотноупакованного состояния его переносили на поверхность свежеприготовленного скола слюды ($8 \times 10 \times 0,3$ мм; величина толщины указана ориентировочно) методом Ленгмюра–Блоджетт, скорость движения подложки при нанесении составляла 5 мм/мин. В процессе однократного погружения на подложку наносили один бислой Y-типа.

На рис. 3 представлены АСМ-изображения пленки ЛБ стеарилспермина, МС которого сформирован и перенесен с поверхности водного раствора ДНК. Условия получения сканов: амплитуда колебаний кантилевера – 15 нм, диаметр зонда – 10 нм, частота сканирования – 1 Гц, размеры сканов – 40×40 и 10×10 мкм соответственно.

Как можно видеть, с помощью изображений фазового контраста покрытие поверхности молекулами ДНК имеет фрагментарный характер. Крупные скопления ДНК наблюдаются, но они отстоят на довольно больших расстояниях (более нескольких десятков микрометров). Значит, захват молекул ДНК из раствора происходит слабо. При этом также можно отметить достаточно однородную структуру поверхности пленки ЛБ СС, свободной от молекул ДНК.

На рис. 4 представлены АСМ-изображения монослоя стеарилспермина, сформированного и перенесенного с поверхности водного раствора магнетита. После переноса монослоев проводили модификацию поверхности полученной пленки путем иммобилизации на него молекул ДНК. Процесс иммобилизации состоял в погружении образца с нанесенными монослоями СС в раствор ДНК на 5 с, после чего образец высушивали при комнатной температуре и исследовали методом АСМ.

По характеру картин микрорельефа и изображений фазового контраста можно видеть, что пленки СС с включениями магнетита модифицируются молекулами ДНК более эффективно. Глобулы ДНК видны особенно отчетливо

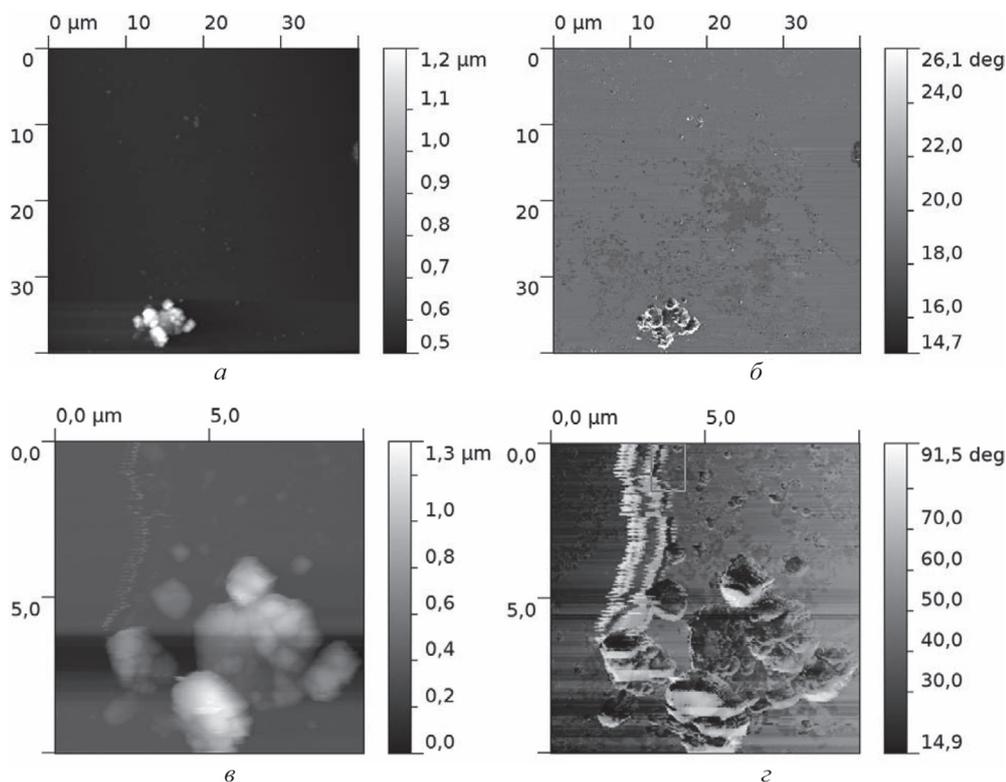


Рис. 3. Изображения образцов монослоя стеарилспермина, модифицированного путем иммобилизации в него молекул ДНК: *а, в* – изображение рельефа; *б, г* – изображение фазового контраста

на изображениях микрорельефа. На картинах микрорельефа и фазового контраста, полученных с большим увеличением, видно довольно плотное заполнение поверхности молекулами ДНК. Это позволяет сделать косвенный вывод о том, что в процессе нанесения слоя магнетита поверхность приобретает некоторый заряд, в результате чего повышается адгезия молекул ДНК с монослоями СС.

Наряду с модифицированными пленками ЛБ были исследованы такие сложные структуры, как липосомы, модифицированные наночастицами магнетита и ДНК. Характер изображений микрорельефа и фазового контраста поверхности пленок ЛБ, полученные методом АСМ, интересно было сопоставить с микроизображениями липосом, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии.

Микроизображения липосомных структур, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представлены на рис. 5. На снимках видны липосомы (большие объекты с формой, близкой к сферической, диаметром около 100—200 Å) с хорошо заметными темными вкраплениями –

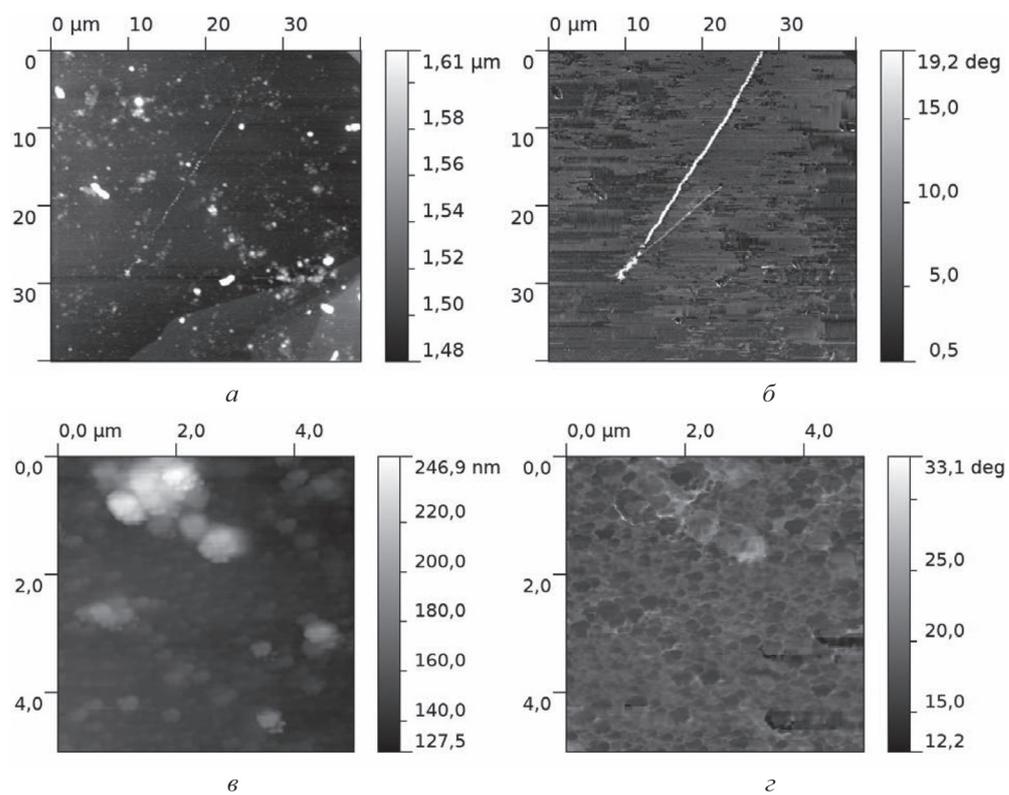


Рис. 4. Изображения образцов монослоя стеарилспермина, модифицированного путем иммобилизации на его поверхность молекул ДНК: *a, в* – изображение рельефа; *б, г* – изображение фазового контраста

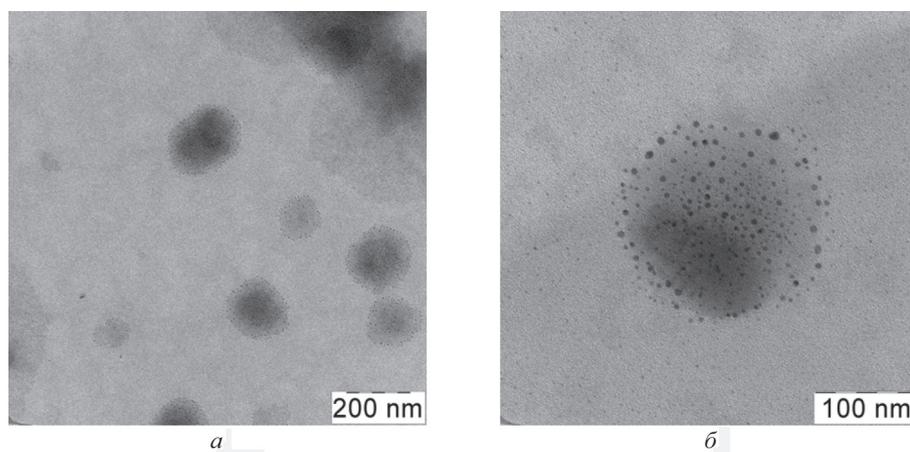


Рис. 5. Липосомы с мембранами, сформированными из стеарилспермина и модифицированными наночастицами магнетита: *a* – общий вид группы липосом; *б* – единичная липосома

наночастицами магнетита. Несмотря на большее разрешение, полученное методом электронной микроскопии, изображения самих липосом имеют слабый контраст, однако на их фоне хорошо видны более темные зерна магнетита.

Заключение. Метод ПЭМ так же, как и метод АСМ, подтвердил факт встраивания наночастиц магнетита в мембраны липосом. Результаты исследований, полученные методами АСМ и ПЭМ, хорошо коррелируют между собой и дополняют друг друга. Анализ этих результатов – изображений микрорельефа, фазового контраста, а также микроизображений, полученных методом ПЭМ, – позволил сделать вывод о возможности модификации поверхности пленок ЛБ и мембран липосом наночастицами магнетита и молекулами ДНК.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 11-08-00529-а и № 11-08-12058-офи-м-2011.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИСТЕМ ТИТАНОВОЕ ПОКРЫТИЕ–КРЕМНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ТИТАНА НА КРЕМНИЙ В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ СОБСТВЕННЫМИ ИОНАМИ

О. М. Михалкович, С. М. Барайшук, И. С. Ташлыков

Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь

Введение. Осаждение тонких пленок на кремниевые пластины представляет как научный, так и практический интерес. Оно позволяет формировать изолирующие или проводящие слои, лиофильные или лиофобные в разных средах поверхности изделий. Чтобы исключить введение в приповерхностный слой атомов благородных газов, желательно применять для радиационного ассистирования ионы атомов осаждаемого покрытия. Для управления свойствами покрытий при осаждении покрытий необходимо изучать композиционный состав систем покрытие–подложка, их морфологию и структуру. Поэтому в настоящем исследовании мы изучали элементный состав системы покрытие–кремний, сформированной ионно-ассистированным осаждением покрытия на кремний, глубинное распределение дефектов и топографию полученной структуры.

Результаты и их обсуждение. Для осаждения титановых и кобальтовых покрытий на кремний в условиях ионного ассистирования использовали резонансный источник вакуумной дуговой плазмы (вакуум 10^{-2} Па). Элементный послойный анализ конструкций пленка–кремний выполняли используя резерфордское обратное рассеяние (РОР) ионов гелия He^+ с $E_0 = 2.0$ МэВ и компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP [1]. Для построения глубинных профилей компонентов изучаемых конструкций мы используем понятие положения исходной поверхности подложки (ПИПП), которое определяли в экспериментах по введению ионной

имплантацией в Si пластину ионов ксенона с энергией 10, 20, или 40 кэВ интегральным потоком от $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до $2.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в качестве маркера.

В ранее проведенных экспериментах по осаждению покрытий было установлено, что при определенных условиях на поверхности пластин возможно появление капельной фракции. Так, на рис. 1 видно присутствие капельной фракции на поверхности структур кремний–титановое покрытие, которая создает существенные неоднородности на поверхности структуры покрытие–подложка и приводит к увеличению шероховатости поверхности.

Анализ топографии систем покрытие–подложка и чистого кремния и определение ее параметров был проведен с применением атомно-силового микроскопа. Были выбраны площадки размером $5 \times 5 \text{ мкм}$ и учтены рекомендации, предложенные в работе [2].

По изображению топографии (рис. 1) видно, что площадь капель в 10–40 превышает площадь неоднородностей основного рельефа поверхности струк-

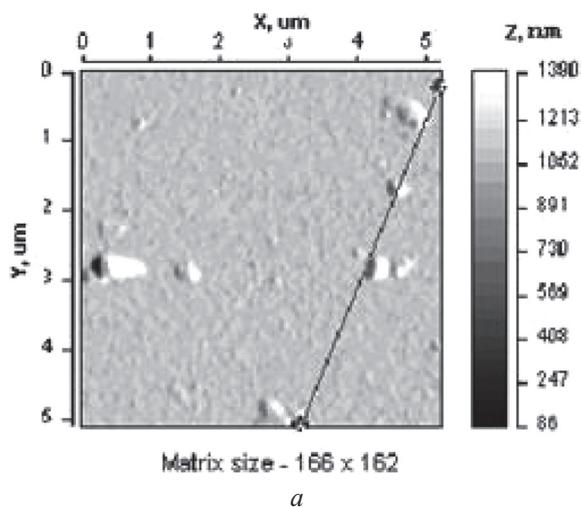
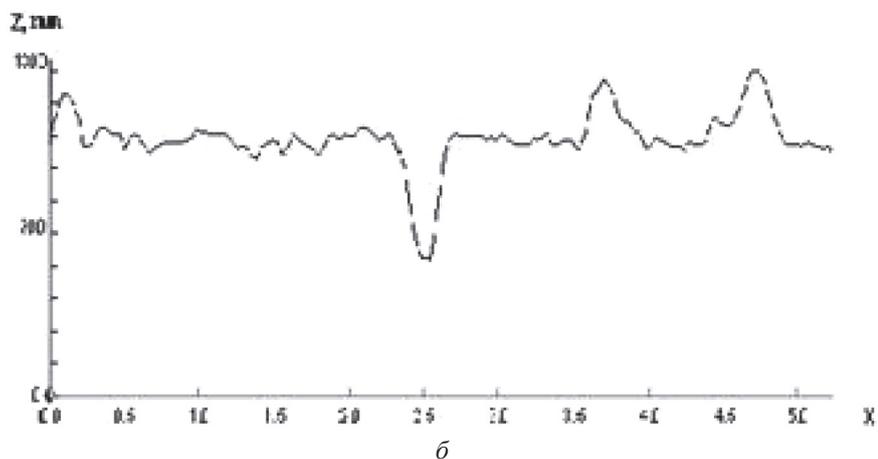


Рис. 1. Топография поверхности кремния с титановым покрытием (а) (потенциал – 3 кВ, расстояние до источника – 5 см) и диаграмма неровностей (б)



тур покрытие–подложка, а высота этих вкраплений в 3–7 раз превышает среднее отклонение остального рельефа поверхности. Таким образом, капельная фракция увеличивает шероховатость приблизительно на 15–20 %.

Для устранения этого эффекта использовали методику, обсуждаемую в работе [3], в соответствии с которой было увеличено расстояние между источником и подложкой.

Применение такого приема в опытах по ионно-ассистированному нанесению металлсодержащих покрытий в условиях самооблучения на кремний привело не только к уменьшению скорости нанесения покрытия, но и к уменьшению удельной площади капельной фракции на поверхности образца с осажденными покрытиями в 4–6 раз (рис. 1, 2).

Как следует из данных, приведенных в таблице, средняя шероховатость исходного кремния весьма незначительна и изменяется от 0.2 до 1.1 нм на поверхности кремния с покрытием на основе титана. Полная площадь фрагмента практически не отличается от проективной площади. Из таблицы видно, что при нанесении всех изученных металлопокрытий наблюдаются качественно подобные изменения свойств топографии поверхности, заключающиеся в увеличении шероховатости и отношения полной площади поверхности к проективной.

Топография поверхности исходного кремния и кремния, модифицированного нанесением металлопокрытий (Ti)

Параметр	Кремний исходный	Ti
Средняя шероховатость, нм	0.169	1.101
Отношение полной площади участка к его проективной площади	1.0027	1.0044

Примечание. Время воздействия – 1 ч, мощность энергии ассистирования – 7 кэВ, размеры площадки сканирования – 5 × 5 мкм.

На рис. 3 показаны профили глубинного распределения компонентов конструкции, получаемой при нанесении титановой пленки на Si без введенного ксенонового маркера и с ним.

Профиль Ti характеризуется концентрацией, снижающейся от 6 ат.% на поверхности, до 1 ат.% в области межфазной границы системы. Атомы Ti идентифицируются в Si на глубине ~ 430 нм с концентрацией ~ 0.03 ат.%, что свидетельствует об их радиационно-стимулированной диффузии вглубь в процессе нарастания покрытия под радиационным воздействием ассистирующих ионов. Водород распределен в покрытии неравномерно, и его концентрация уменьшается от 49.9 ат.% на поверхности пленки, до 5 ат.% в области положения исходной поверхности подложки. В кремнии водород не идентифицируется.

Кислород распределен в покрытии неравномерно: его концентрация возрастает с 17 ат.% на поверхности покрытия до 23 ат.% вблизи исходной по-

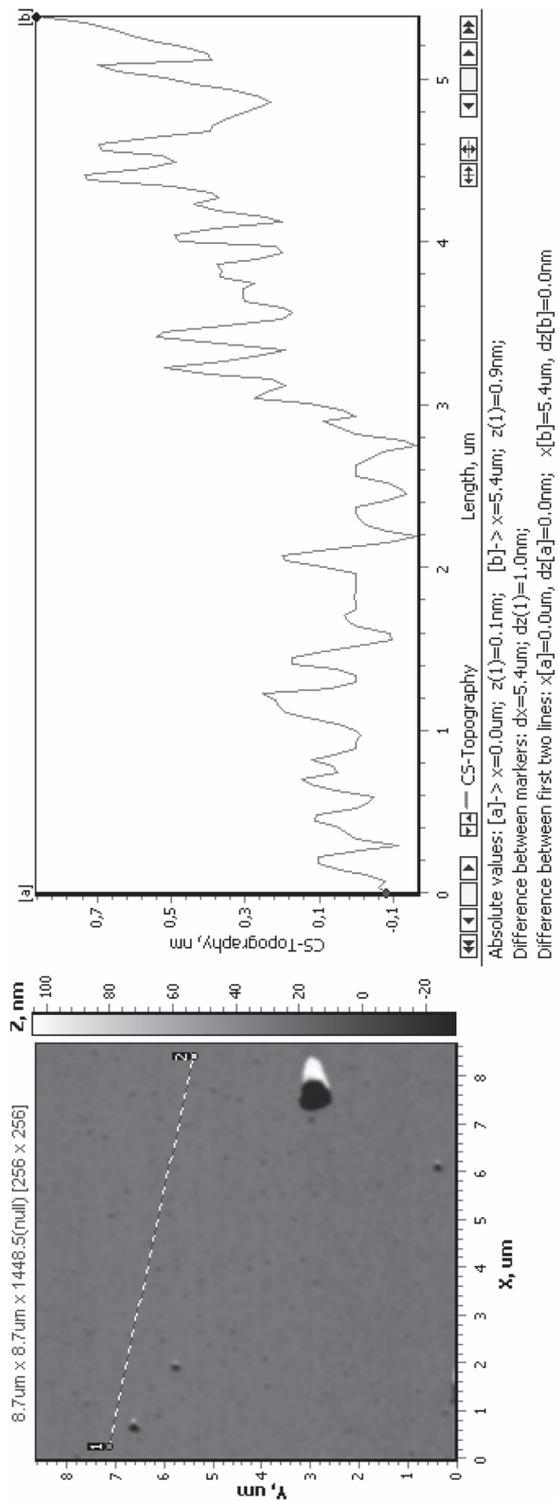


Рис. 2. Топография поверхности кремния с титановым покрытием (а) (потенциал – 3 кВ, расстояние до источника – 15 см) и диаграмма неровностей (б)

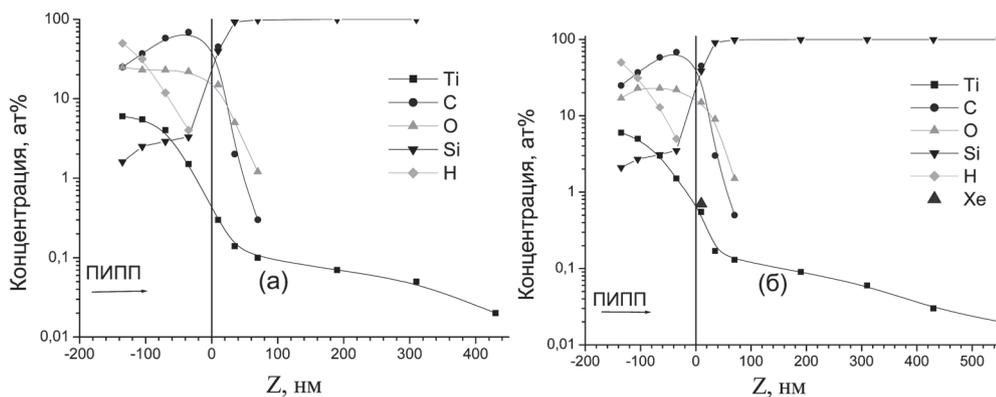


Рис. 3. Распределение элементов по глубине в структурах Ti покрытие–Si, сформированных: а – методом ИАНПУС; б – методом ИАНПУС на кремнии с предварительно имплантированным маркером Xe с энергией 20 кэВ и интегральным потоком 9×10^{14} Xe/см²

верхности подложки, а в кремнии на глубине < 100 нм его концентрация снижается в несколько раз до значений порядка десятых долей атомного процента. Профиль углерода качественно подобен пространственному распределению кислорода в покрытии, однако его концентрация примерно в 2.5 раза выше. В подложке же количество углерода в 2 раза ниже количества кислорода на сопоставимой глубине. Кислород и углерод проникают в подложку на глубину ~ 70 нм.

Анализируя полученные результаты (рис. 3), отметим, что атомы углерода и кислорода проникают в кремниевую подложку на ~ 30 нм глубже, если в систему покрытие–подложка был предварительно введен маркер ксенона. Атомы же титана проникают в кремний на глубины во много раз большие проективного пробега, рассчитанного по программе TRIM, и в разы превышающие проникновение атомов кислорода и углерода в кремний. В пластине Si с предварительно имплантированными ионами Xe⁺ глубина проникновения атомов титана увеличивается еще приблизительно на 120 нм. При этом концентрация атомов титана на сопоставимой глубине возрастает примерно в 1.5 раза. Такой эффект проникновения можно объяснить радиационно-усиленной диффузией при осаждении покрытий атомов металла вглубь кремния по дефектам, создаваемым ионами ксенона. Заметим, что при предварительной имплантации ионов ксенона в качестве маркера в кремний наблюдается незначительное увеличение концентрации атомов кремния в покрытии, что может также свидетельствовать о роли дефектов в усилении процессов встречной диффузии.

Диффундируя на большую глубину, атомы Ti способствуют диффузии атомов кислорода и углерода. Это также можно объяснить тем, что при введении ксенонового маркера в кремниевой подложке образуются дефекты, по которым и происходит усиленное проникновение атомов компонентов покрытия. При этом отметим, что концентрация кислорода и углерода на сопоставимой

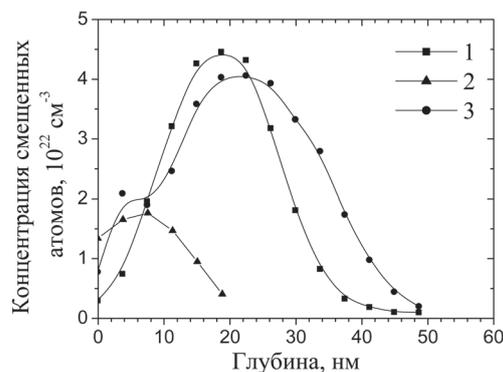


Рис. 4. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после: 1 – имплантации ионов Xe^+ с $E = 40$ кэВ и дозой: $D = 27 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 2 – только ионно-ассистированного в условиях самооблучения нанесения титана; 3 – ионно-ассистированного осаждения Ti на кремний с предварительно имплантированным Хе

были рассчитаны при помощи компьютерной программы TRIM-89 [4].

На рис. 4 представлены профили распределения по глубине радиационных дефектов в кремнии (междоузельные атомы Si) имплантированным ксеноном (кривая 1), с титановым покрытием на исходном Si (кривая 2) и на Si с ксеноном (кривая 3).

Глубина максимальной концентрации дефектов, производимых при имплантации ионов ксенона, сравнима с глубиной проникновения ионов Xe^+ с соответствующими энергиями в кремнии, которая рассчитана по программе TRIM. Так, для ионов ксенона с энергией 40 кэВ средний проективный пробег и страгглинг пробега составляет $R_p \pm \Delta R_p = 27,1 \pm 7,1$ нм.

Характер повреждения структуры кремния при его модифицировании, отсутствие «полочки» на профиле дефектов, генерируемых ионами Ti^+ (рис. 3: б), свидетельствует о том, что смещенные в междоузлия атомы Si диффундируют на поверхность и далее входят в состав покрытия.

Максимальная концентрация смещенных из узлов атомов кремния, полученная при имплантации ионов Xe^+ , уменьшается при последующем ионно-ассистированном нанесении Ti, Co покрытий в условиях самооблучения, что объясняется нами с активацией миграционных процессов вглубь и к поверхности кремния, что также способствует вхождению атомов кремния в покрытие, с одной стороны, и миграции атомов компонентов покрытия вглубь подложки.

Заключение. В данной работе обсуждается композиционный состав структур Ti покрытие–кремниевая подложка, полученных методом ионно-ассистированного нанесения. Показано взаимопроникновение атомов покрытия в подложку и встречная диффузия атомов подложки в покрытие. Определены значения шероховатости образцов. Показано, что шероховатостью поверхно-

глубине в кремнии с введенным маркером, как и титана, выше, чем в образцах только с покрытием (рис. 3).

Отметим, что физические процессы формирования структур Ti покрытие–подложка качественно сопоставимы с процессами, протекающими при нанесении на кремний кобальтовых покрытий.

Для изучения пространственного распределения радиационных дефектов, генерируемых в конструкциях покрытие–подложка ассистирующими ионами Ti^+ , применяли метод РОР/КИ ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Разрешение детектора составляло 25 кэВ. Величина среднего проективного пробега элементов в матрице

сти образцов можно управлять, создавая поверхность для разных функциональных применений. Рассмотрены механизмы диффузии элементов и предложено качественное объяснение явлениям, протекающим на границе раздела покрытие–подложка.

Список использованных источников

1. Chu, W. K. Backscattering spectroscopy / W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet. – New York : Academic Press, 1978. – 377 p.
2. Westra, K. L. Atomic force microscopy tip radius needed for accurate imaging of thin film surfaces / K. L. Westra, D. J. Thomson // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1994. – Vol. 12, N 6. – P. 3176–3181.
3. Изучение физико-химических процессов на межфазной границе систем покрытие–пленка, облучаемых ускоренными ионами в условиях управляемой плотности выделенной энергии. Разработка «чистой» технологии нанесения тонких слоев материалов, сопровождаемого облучением ускоренными ионами : отчет о НИР (заключ.) / Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь ; рук. темы И. С. Ташлыков. – Минск, 1994. – 109 с. – № Ф8–123.
4. Шипатов, Э. Т. Обратное рассеяние быстрых ионов : теория, эксперимент, практика / Э. Т. Шипатов. – Ростов-на-Дону : РГУ, 1988. – 153 с.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ЗАДАЧАХ КОНТРОЛЯ ЗАТРАВОЧНОГО СЛОЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА

К. А. Мить

Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

Введение. В последнее время большой интерес исследователей привлекают такие материалы, как оксиды цинка, сульфиды цинка и кадмия, что объясняется высоким потенциалом их применения в самых различных отраслях техники: в электронике и сенсорике, в солнечной и водородной энергетике, в топливных элементах, аккумуляторах, каталитических реакторах и пр. Особый интерес представляют наноматериалы, физико-химические свойства которых зависят от размерных эффектов. Количество научных публикаций по нанокристаллическим полупроводниковым материалам растет из года в год. Все это обуславливает высокую актуальность работ по разработке методов получения материалов и исследованию их свойств.

Для практических применений весьма важна разработка таких методов синтеза, которые позволяли бы получать материалы с заданными свойствами с высокой экономической эффективностью. Методы осаждения прекурсоров в водной фазе, газотранспортные методы являются низкочастотными, используют простое аппаратное оформление и поэтому являются потенциально высокоэффективными. Однако конечный результат зависит от всех деталей технологического процесса, поэтому для применения этих методов и получе-

ния воспроизводимых результатов необходима тщательная отработка технологических режимов, вида и количественного содержания прекурсоров.

Одним из самых важных факторов получения воспроизводимых наноструктур является качество затравочного слоя. Он состоит из участков образования зародышей для роста наноструктур ZnO. Затравочный слой также необходим в качестве слоя адгезии, чтобы предотвратить отделение наноструктур от подложки. Обеспечение воспроизводимого слоя затравок необходимо для получения воспроизводимых наноструктур, так как размер образованных зародышей в конечном счете определит размер конечных кристаллов [1–3].

В данной работе обсуждаются вопросы получения и контроля затравочных слоев для синтеза ориентированных нанокристаллов оксида цинка гидротермальным методом.

Результаты и их обсуждение. Рост ориентированных наноструктур зависит от двух факторов: нанесения затравочного слоя и режимов синтеза в растворе. Существует много методов для формирования затравочного слоя подложек для выращивания ориентированных нанокристаллов оксида цинка. Мы использовали следующий метод. На установке УИЛИС для ионно-лучевого осаждения в атмосфере аргона были осаждены пленки Zn на стеклянные слайды при следующих параметрах осаждения: $I = 35$ мА, $U = 25$ кВ. Время осаждения – 2 мин. Затем пленки были отожжены на воздухе при температуре 400 °С в течение часа. При отжиге из частиц Zn, осевших на подложку, формировались кристаллы оксида цинка, являющиеся центрами кристаллизации наночастиц при гидротермальном синтезе.

На атомно-силовом микроскопе JSPM–5200 в полуконтактном и контактном режимах с использованием кантилеверов фирмы Micromash CSC 37, NSC 35 были получены снимки поверхности затравочных слоев. Проведены сравнения шероховатости поверхности изготовленного затравочного слоя с использованием контактного и полуконтактного способов измерения.

Измерения показали, что средняя шероховатость поверхности затравочного слоя пленки ZnO размерами $1,5 \times 1,5$ мкм для контактного и полуконтактного способов измерения составляет 1,90 и 2,32 нм соответственно. Изображения поверхности приведены на рис. 1. Данные анализа шероховатости поверхности приведены в таблице. Видно, что полуконтактный способ измерения более подробно прорисовывает тонкую структуру рельефа поверхности и, соответственно, значения шероховатости выше.

В таблице приведены параметры шероховатости, определенные с использованием программного обеспечения ACM [4], где Ra – средняя шероховатость; Rz_{11S} – средняя шероховатость по 10 точкам; S – площадь изображения; Rq – среднеквадратичная шероховатость; Rz – разность между максимумом и минимумом высоты анализируемого изображения; S_{ratio} – отношение площади изображения S к площади плоской поверхности S_0 .

На рис. 2 приведено изображение поверхности затравочного слоя 500×500 нм, где наблюдаются крупные частицы овальной формы с латеральными размерами

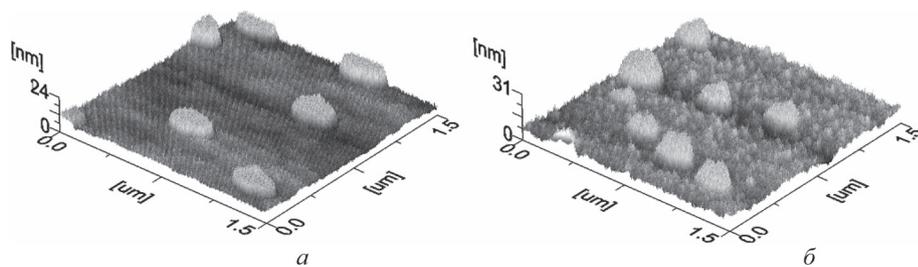


Рис. 1. Изображения поверхности затравочного слоя ZnO, полученные контактным (а) и полуконтактным (б) способами, на стекле. $1,5 \times 1,5$ мкм

ми 280 ± 5 нм, 206 ± 5 нм и $7,5 \pm 2,5$ нм в высоту над поверхностью. На рис. 3, полученном полуконтактным способом измерения той же поверхности, дополнительно наблюдаются мелкие частицы округлой формы с размерами 50 ± 15 нм в ширину и $5 \pm 1,5$ нм в высоту над поверхностью.

Параметры шероховатости поверхности затравочного слоя на изображении $1,5 \times 1,5$ мкм и 500×500 нм

Способ измерения	Размер изображения	Ra , нм	Rq , нм	Rz_{JIS} , нм	Rz , нм	S , мкм ²	S_{ratio}
AFM-contact	$1,5 \times 1,5$ мкм	1,90	2,71	21,6	24,0	3,06	1,36
AFM-AC	$1,5 \times 1,5$ мкм	2,32	3,50	28,2	30,6	3,02	1,34
AFM-contact	500×500 нм	2,46	2,99	17,8	18,4	6,86	2,75
AFM-AC	500×500 нм	3,61	5,15	30,7	31,2	6,31	2,51

На рис. 4 приведено распределение частиц по размерам на затравочном слое с участка 500×500 нм. Как видно из рис. 4, наблюдается наибольшее количество частиц с размерами 30–45 нм. На рис. 5 для большей наглядности приведены

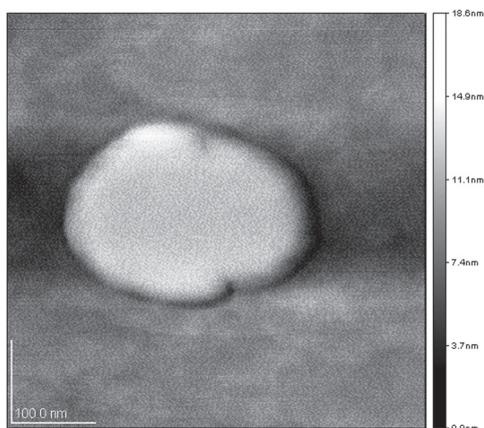


Рис. 2. Изображения поверхности затравочного слоя Zn, полученные контактным способом, на стекле. 500×500 нм

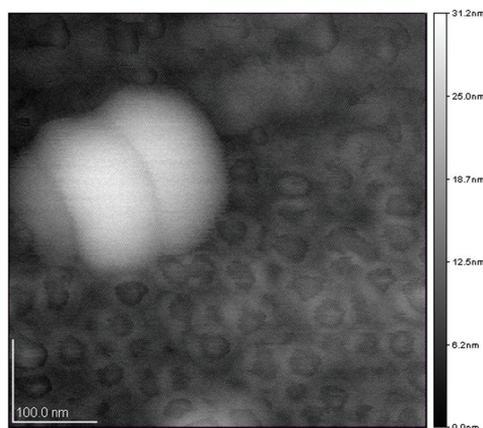


Рис. 3. Изображения поверхности затравочного слоя Zn, полученные полуконтактным способом, на стекле. 500×500 нм

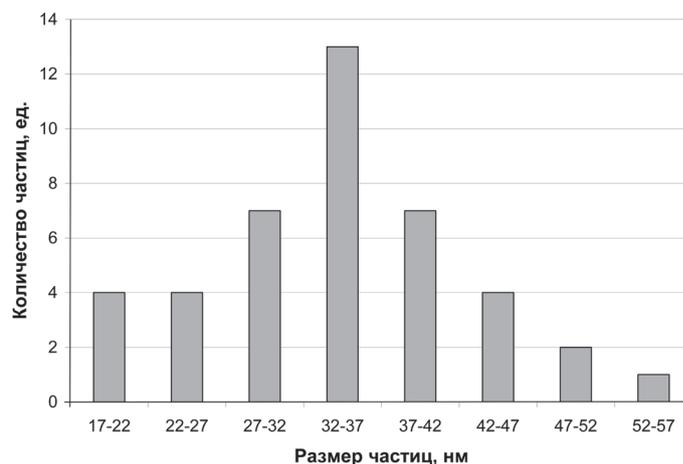


Рис. 4. Распределение частиц по размерам на затравочном слое по данным АСМ. 500×500 нм

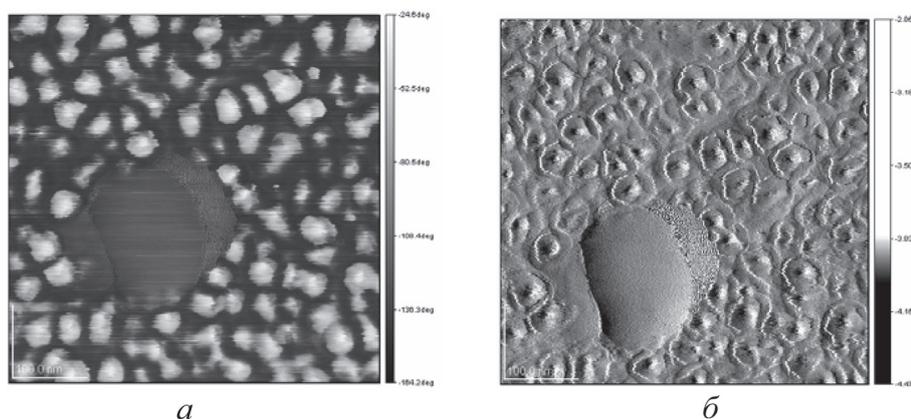


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности затравочного слоя: *а* – фазовое; *б* – амплитудное. 500×500 нм

изображения участка размером 500×500 нм, снятые в фазовом и амплитудном режимах.

Гидротермальный синтез пленок оксида цинка проводился в автоклаве при температуре 120°C в течение 3 ч. Стекланную подложку с затравочным слоем помещали в водный раствор нитрата цинка и уротропина, взятых в эквимолярных количествах (0,2 моль/л). Химические процессы, лежащие в основе данного метода, описаны в работе [5], где также даны результаты исследований ориентированных наностержней, синтезированных на описанном затравочном слое.

На рис. 6 представлены снимки электронной и атомно-силовой микроскопии.

Как видно, большая часть сформированных микрокристаллов состоит из шестигранных стержней. Проведенный анализ угла отклонения стержней от

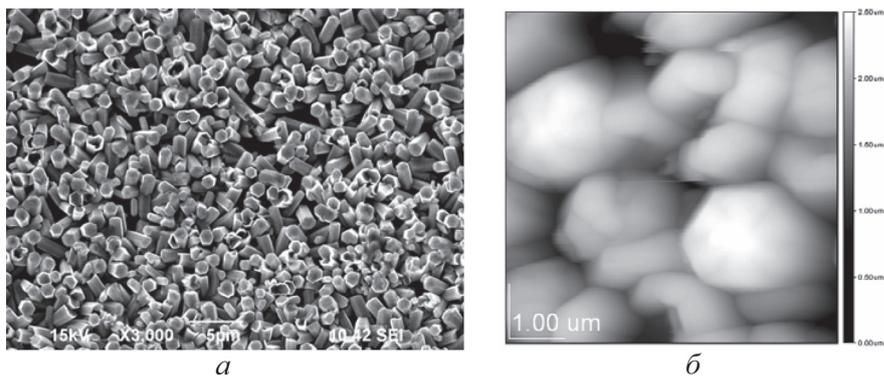


Рис. 6. Изображения пленки ZnO, осажденной из водного раствора нитрата цинка и уротропина с эквимольной концентрацией 0,2 моль/л: *a* – электронная микроскопия; *б* – атомно-силовая микроскопия

подложки выявил, что значительная часть стержней растет под углом 45–90° к поверхности подложки.

Закключение. Методами атомно-силовой микроскопии показана возможность контроля и определения коридора параметров затравочных слоев для роста ориентированных нанокристаллов.

Эффективным способом роста ориентированных наноструктур оксида цинка является создание затравочного слоя методом напыления цинка на подложку с последующим отжигом при температуре 400 °С в течение часа.

Список использованных источников

1. Bendall, James S. Investigating the Hydrothermal Growth of Zinc Oxide Nanostructures Through Seed Layer Control / James S. Bendall, Tan Swee Ching // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2011. – Vol. 225, N 3. – P. 341–350.
2. Seed-layer controlled synthesis of well-aligned ZnO nanowire arrays via a low temperature aqueous solution method / Ming Wang [et al.] // J. Mater. Sci : Mater Electron. – 2008. – Vol. 19. – P. 211–216.
3. Quantitative Investigation of the Factors Affecting the Hydrothermal Growth of Zinc Oxide Nanowires / A. R. Rachamim [et al.] // MRS Proceedings. – 2009. – Vol. 1174. – P. 33–38.
4. Simple manual for user of scanning probe microscope JSPM–5200. Electron Optics Division JEOL Ltd. – 2005. – 56 p.
5. Разработка гидротермального метода синтеза нанопленок для создания солнечных элементов / Д. М. Мухамедшина [и др.] // Ядерная и радиационная физика : сб. докл. 8-й Междунар. конф., Алматы, Казахстан, 20–23 сент. 2011 г. – Алматы, 2011. – С. 517–522.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Т. И. Муравьева, И. И. Курбаткин

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского Российской академии наук,
Москва, Россия*

В работе проведены исследования наноструктурированных пленок на кварцевой подложке методами оптической и зондовой сканирующей микроскопии. Установлены особенности структурного строения покрытий и их шероховатость. На основании проведенных исследований отобраны образцы для дальнейших испытаний по оценке механических свойств ультратонких твердых покрытий и зависимости относительного светопропускания для подложек из кварцевого стекла.

Введение. В современной технике находят широкое применение различные типы покрытий. Для их создания используются разнообразные технологии: газотермическое напыление, электродуговое оксидирование и наплавка, физическое и химическое осаждение из паровой фазы (PVD, CVD) и др. Технологию создания наноструктурированных поверхностных пленок (покрытий) путем термического разложения карбоксилатов металлов в жидкой фазе, отличает простота реализации, широкий спектр используемых материалов (40 химических элементов), отсутствие вредных для человека и природы технологических операций, возможность применения к деталям сложной геометрии. Данная технология позволяет сформировать на поверхности высокоадгезионную нанопленку различного состава, свойств и структуры, в том числе многослойные пленки, которые не испытывают фазовых переходов в интервале температур $-50...+1500$ °С. Для изучения структурных особенностей пленочно-стекловолоконных компонент детектирующих материалов на кварцевой подложке представляется целесообразным использовать методы зондовой сканирующей микроскопии.

Цель работы – исследовать морфологию поверхности, параметров шероховатости, оксидированных поверхностей на кварцевой подложке, выбрать оптимальный состав с минимальным рельефом.

Материалы и методы исследования. Во время исследования были использованы такие методы, как профилографирование, оптическая и атомно-силовая микроскопия. Для анализа поверхностного нано- и микрорельефа применяли зондовый сканирующий микроскоп марки АИСТ-АСМ. Стандартные характеристики шероховатости измеряли на пертометре S8P. Для исследования были выбраны следующие материалы: Zr, Al, Zr + Li, Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1), Zr + Y (95 : 5), Zr + Si (3 : 1), кварцевая подложка без покрытия.

Результаты и их обсуждение. Была исследована морфология поверхности пленки, микро- и нанорельефа в исходном состоянии. Поверхность подложки с пленкой представлена на рис. 1. Кварцевые образцы с пленкой имеют дефек-

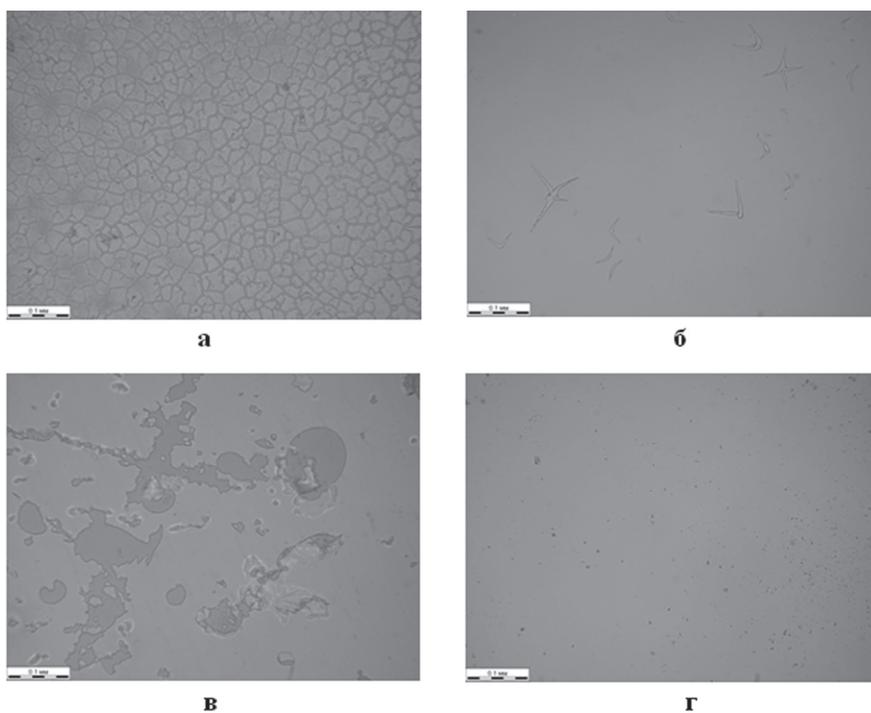


Рис. 1. Поверхности кварцевых образцов с покрытием: *а* – Zr; *б* – Al; *в* – Zr + Li (2 : 1); *г* – без покрытия

ты – регулярные разрывы на поверхности в виде сетки, что характерно для покрытия из Zr, одиночные дефекты на покрытии из Al, участки, имеющие несплошности Zr + Li. На рис. 2 показаны исследования пленки оксида Zr на зондовом сканирующем микроскопе, в таблице представлена ее шероховатость. Исследование морфологии и шероховатости поверхности покрытий на кварцевой подложке также представлены в таблице, из данных которой видно, что исходная шероховатость кварцевой подложки (полированная, или Ra , – 0,63 мкм) сказывается на шероховатости самой пленки. Образцы с исходной шероховатостью подложки имеют максимальные значения Ra для покрытия. Исключение составляет покрытие Zr + Si (3 : 1). Однако необходимо отметить, что при полированной подложке для сложных, комбинированных пленок таких, как Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1), Zr + Y (95 : 5), Zr + Si (3 : 1) возможно получить гладкие ровные поверхности, которые обладают эффектом сглаживания шероховатостей, что несомненно должно сказываться на физических и механических свойствах покрытия.

На рис. 3 представлена поверхность пленки Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1) на полированной подложке.

Исследования, проведенные с помощью зондового сканирующего микроскопа, показали, что даже на такой гладкой поверхности с наименьшим нанорельефом (см. таблицу) имеются микродефекты, представленные на рис. 4.

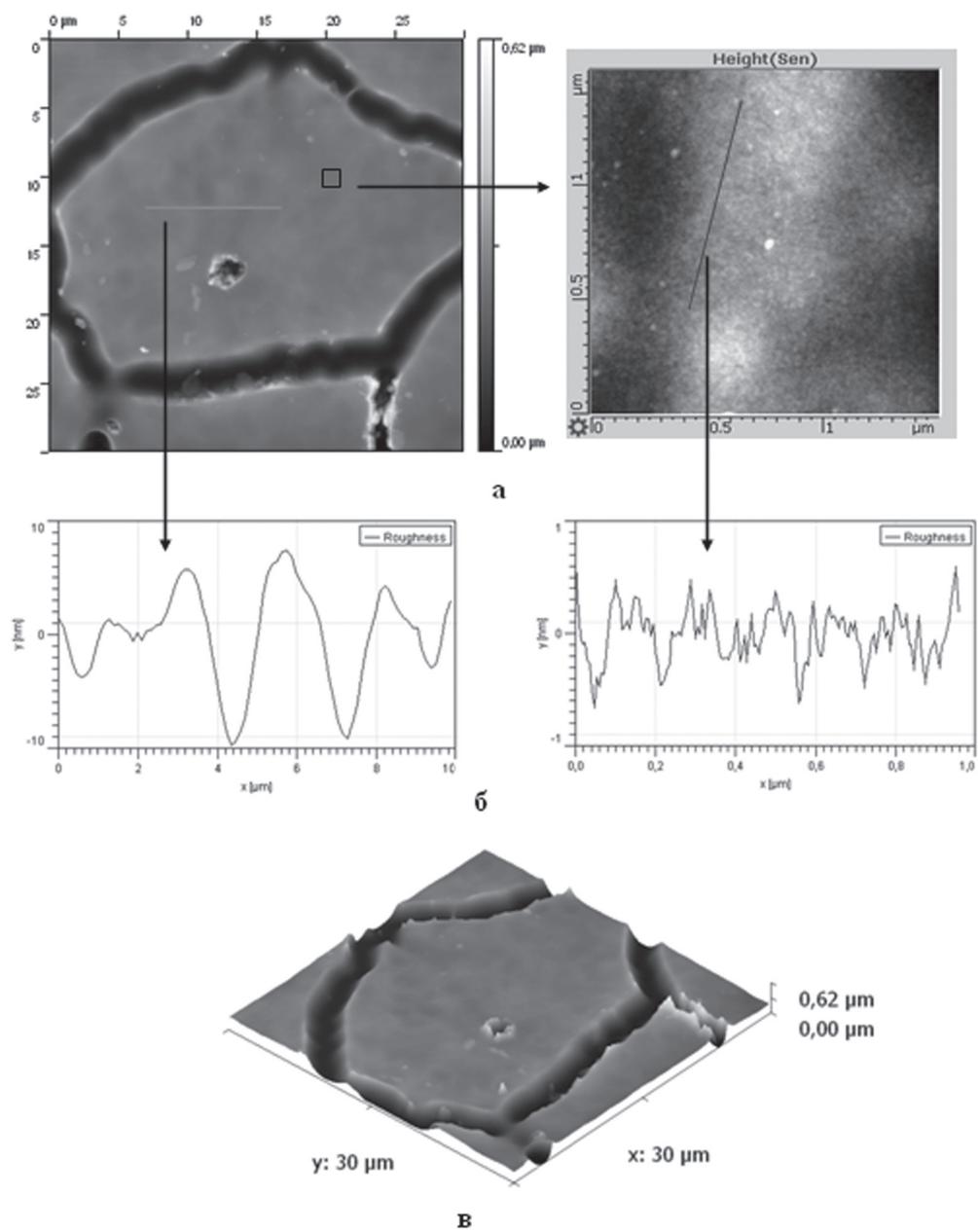


Рис. 2. Морфология поверхности и шероховатость образца с покрытием из оксида Zr: *a* – исследование поверхности в микродиапазоне и нанодиапазоне; *б* – профилограммы в микродиапазоне и нанодиапазоне; *в* – 3D-поверхность в нанодиапазоне

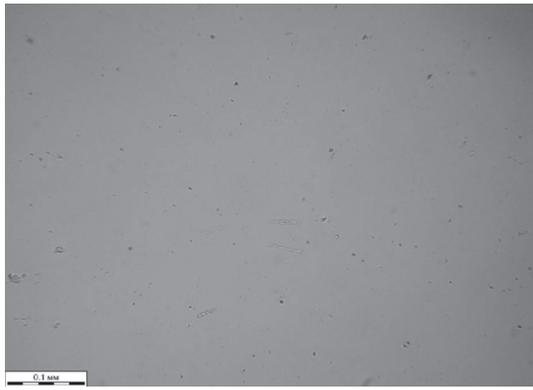


Рис. 3. Поверхности кварцевых образцов с пленкой Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1) на полированной подложке

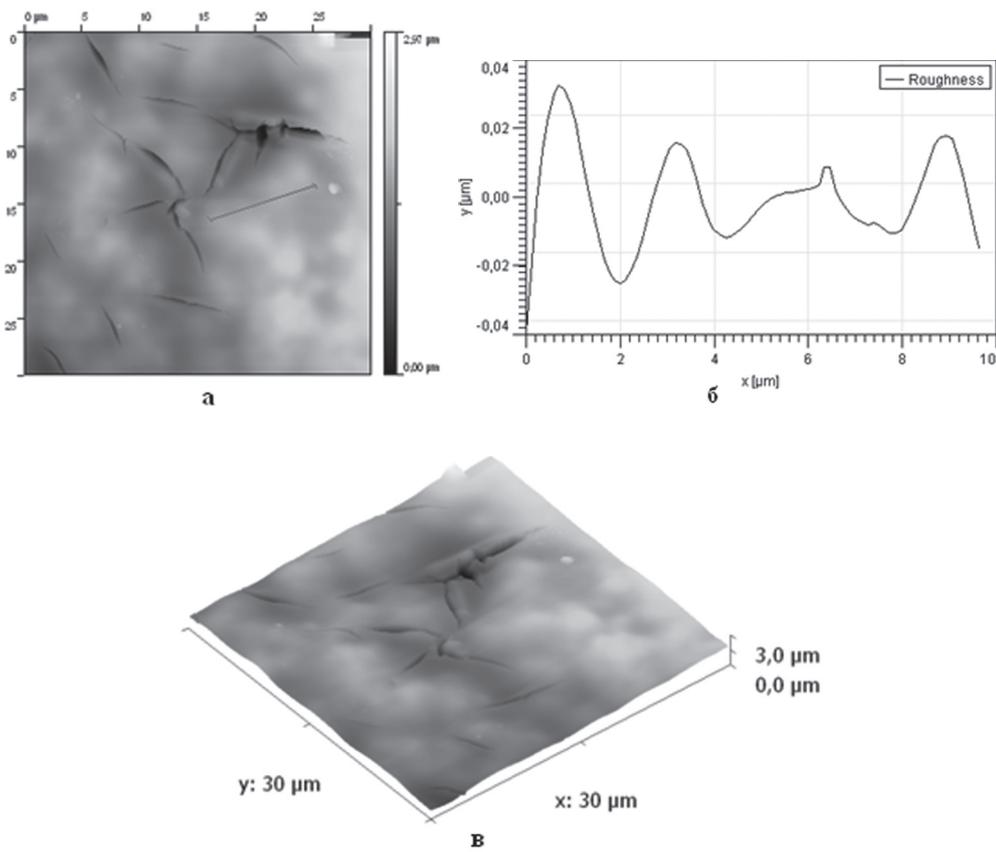


Рис. 4. Морфология поверхности и шероховатость образца Zr + Li + Nb (6 : 3 : 1) на полированной подложке: *a* – исследование поверхности в микродиапазоне; *б* – профилограммы в микродиапазоне; *в* – 3D-поверхность

Заключение. Проведено исследование пространственной геометрии кварцевых образцов с пленочным стеклообразным покрытием. На основании проведенных исследований установлены различия в морфологии поверхности образцов на микро- и наноуровне. На основании микроскопического анализа выявлено наличие механических дефектов, таких, как царапины, каверны, несплошности на поверхности пленки. Кроме того, выявлены химические дефекты: технологический брак, грязь, цвета побежалости. Все это свидетельствует о низком качестве покрытия. Необходимо отметить, что шероховатость и качество пленки скорее связаны с технологическими факторами ее нанесения и качеством подложки. Сама по себе пленка, имеющая такие дефекты, не может служить протектором, что показывают микроскопические исследования поверхности. Установлено, что минимальными характеристиками шероховатости обладает образец № 157 Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1) ($Ra = 0,1$ нм; $R_{max} = 1,0$ нм). На основании проведенных исследований отобраны образцы для дальнейших испытаний по оценке механических свойств ультратонких твердых покрытий и зависимости относительного светопропускания для подложек из кварцевого стекла.

Работа проведена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 12-08-00411-а, 12-08-01171, НШ-2611.2012.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ИЗНОСА ПОВЕРХНОСТЕЙ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

М. В. Тарендь¹, Т. А. Кузнецова^{1,2}, С. А. Чижик^{1,2}

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

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

Введение. Особенностью микроэлектромеханических систем (МЭМС) является масштаб деталей, при котором определяющее влияние на эксплуатацию механизма оказывает не масса деталей, а их поверхность и происходящие на ней процессы адгезии, проскальзывания и схватывания. Износ является одной из основных эксплуатационных характеристик МЭМС с движущимися частями, предназначенных к механическим действиям. Из-за высокой роли поверхностных сил процессы трения и износа в наномасштабе отличаются от макропроцессов и могут быть определяющими для сохранения работоспособности таких устройств [1–4]. Поэтому чрезвычайную важность представляют экспериментальные исследования процессов трения на поверхностях МЭМС непосредственно в процессе износа. Определить структуру топографии поверхности в исходном состоянии и после эксплуатации с нужной точностью для деталей МЭМС позволяет атомно-силовая микроскопия (АСМ). Кроме

этого, АСМ дает возможность определять коэффициент трения поверхностей МЭМС, при использовании соответствующих зондов выполнять изнашивание поверхности при контролируемой силовой нагрузке и фиксировать результат этого изнашивания [5–8].

Цель работы – получить АСМ-изображения различных поверхностей МЭМС, определить силы и коэффициенты трения в процессе износа поверхностей, вычислить величину износа.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись поверхности кремния и покрытия алюминия кремниевого акселерометра производства НИИ радиоматериалов (Беларусь) [9]. Изучали морфологию исходных и изношенных поверхностей кремния и покрытия алюминия на МЭМС – акселерометре – с применением атомно-силового микроскопа НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). В процессе сканирования алмазным зондом на стальной консоли при различной нагрузке выполняли износ поверхностей за различное количество циклов (от 1 до 4). В процессе износа определяли коэффициент трения и силы трения. Радиус закругления алмазного острия составлял 100 нм, жесткость консоли – 2240 Н/м. Площадки износа задавали размером 5×5 мкм и 10×10 мкм. Для испытаний на износ устанавливали повышенную нагрузку («Set point» 50 и 70%), а для визуализации полученного результата износа – обычную («Set point» 40%). Калибровку стальной консоли осуществляли по стандартной для АСМ методике с выполнением кривых «подвода–отвода» в шлиф природного алмаза. Калибровочный коэффициент $k = \text{Defl}/z \text{ poz}$, применяемый для перевода значений изгиба стальной консоли в нанометры равен 10. Значения используемых нагрузок для «Set point» 50% составляли $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н и для «Set point» 70% – $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н.

В качестве трибологических характеристик поверхностей МЭМС использовали коэффициент трения ($K_{\text{тр}}$), силы трения ($F_{\text{тр}}$), износ. Универсальной характеристикой, позволяющей сравнивать износостойкость исследуемых поверхностей с данными научно-технических источников, является *удельный объемный износ* ω [10]

$$\omega = \frac{\Delta V}{NL},$$

где ΔV – объем изношенного материала; N – нормальная нагрузка; L – длина пути скольжения.

При площадке износа 5×5 мкм L составляла 640 мкм, при площадке 10×10 мкм – 1280 мкм. Для определения полного пути эта величина умножается на количество циклов. Объем материала, удаленного зондом с поверхности в процессе проведения испытания, определялся с учетом микрогеометрии профиля поверхности износа:

$$\Delta V = Sh,$$

где S – площадь поверхности износа; h – глубина следа износа.

Для определения $K_{тр}$ и $F_{тр}$ использовали методику, основанную на измерении угла закручивания консоли зонда вокруг своей оси под действием сил трения между поверхностью и наконечником.

Результаты и их обсуждение. При нагрузке $N = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Н за один цикл алмазным зондом с поверхности покрытия алюминия акселерометра снимается слой толщиной около 40 нм. Контуры канавки износа округлые, контакт зонда с поверхностью нестабильный, на него влияет рельеф поверхности и в отдельных местах износ достигает 80 нм. Определенные при этом значения $K_{тр} = 0,041$, $F_{тр} = 2,99 \cdot 10^{-4}$ Н. Контур следа износа на поверхности металлизации алюминием акселерометра за два цикла при нагрузке $N = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Н и площади износа 5×5 мкм более четкий, но присутствуют следы изношенного материала, глубина следа непостоянна, достигает 120 нм. В режиме «Torsion» виден четкий цветовой контраст, отличающий след износа от остальной поверхности. Данный контраст может говорить о понижении коэффициента трения на поверхности, очищенной от пленки. Контур следа износа поверхности покрытия алюминия акселерометра за четыре цикла при площади износа 5×5 мкм и при нагрузке $N = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Н четкий, глубина следа достигает 170 нм, что связано с большей стабильностью трибоконтакта после снятия некоторого слоя материала.

Результаты износа поверхности металлизации алюминием акселерометра за один, два и четыре цикла при площади износа 10×10 мкм и при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н представлены на рис. 1, а при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н показаны на рис. 2.

Следов износа на поверхности кремния за один, два и четыре цикла при площади износа 10×10 мкм и при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н не обнаружено. Рельеф

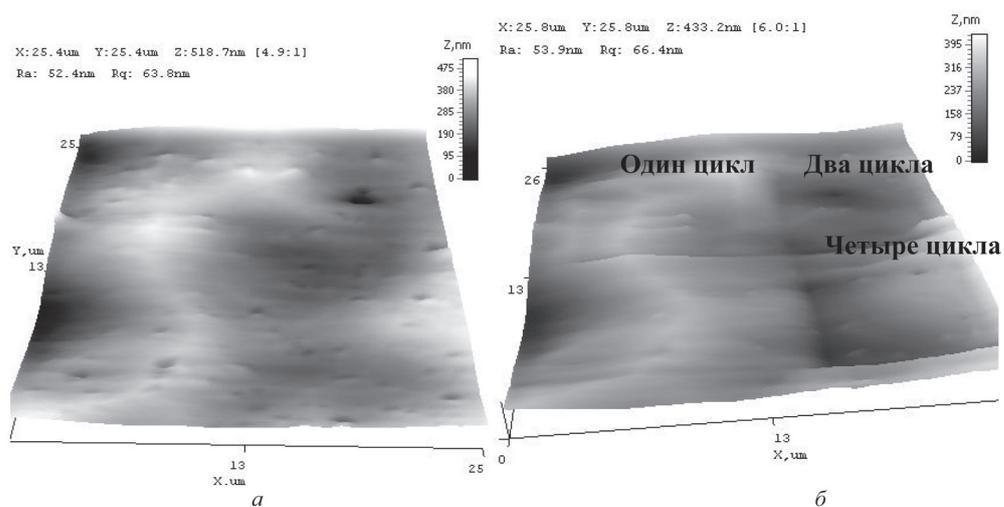


Рис. 1. Результат износа поверхности металлизации алюминием акселерометра за один, два и четыре цикла, площадь износа 10×10 мкм при нагрузке «Set point» 50%: а – исходная поверхность; б – поверхность со следами износа

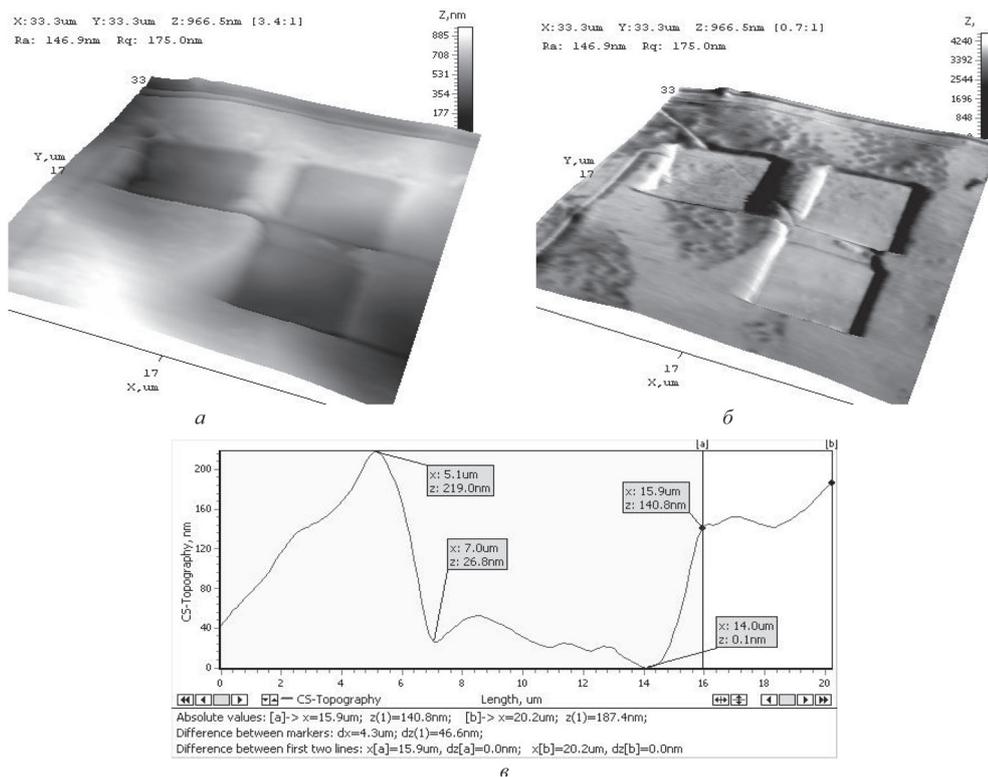


Рис. 2. Результат износа поверхности металлизации алюминием акселерометра за один, два и четыре цикла, площадь износа 10×10 мкм при нагрузке «Set point» около 70%: *a* – 3D-АСМ-изображение в режиме топографии; *б* – 3D-АСМ-изображение в режиме «Torsion»; *в* – профиль поперек изношенной поверхности за четыре цикла с глубиной канавок до 140 нм

выступов на поверхности соизмерим, а часто и превышает разницу между профилями в двухпроходном сканировании. Глубина износа поверхности кремния за три цикла при площади износа 10×10 мкм и при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н составляет около 24 нм.

Значения коэффициентов, сил трения, объем изношенного материала и удельный объемный износ для поверхностей кремния и металлизации алюминием МЭМС-акселерометра, рассчитанные по экспериментальным результатам, приведены в табл. 1 и 2.

$K_{тр}$ и $F_{тр}$ выше при разрушении верхнего слоя материала (в первом цикле износа), чем при износе внутренних слоев материала, что хорошо согласуется с особыми свойствами поверхностного слоя. Особенно точно это соблюдается на примере более мягкой алюминиевой пленки при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н, где внедрение зонда в материал достигает 100 нм за один цикл. Значения $K_{тр}$ и $F_{тр}$ в первом цикле износа при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н практически совпадают – 0,121–0,123 при силах трения $1,25$ – $1,26 \cdot 10^{-3}$ Н. Значения $K_{тр}$ и $F_{тр}$ в последующих циклах износа в 2 раза ниже поверхностных показателей, близки между

собой и не зависят от глубины слоя – 0,059–0,069 при силах трения $6,07 \cdot 10^{-4}$ – $6,99 \cdot 10^{-4}$ Н. Некоторые отклонения от этой закономерности процессов износа алюминиевой пленки наблюдаются при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н и объясняются нестабильностью трибоконтакта: глубина снятого материала может быть в несколько раз ниже исходных выступов рельефа поверхности.

Таблица 1. Значения коэффициентов и сил трения при различной нагрузке на поверхности пленки алюминия в акселерометре

Нагрузка, Н	Размер следа износа, мкм	Всего циклов	Цикл	Глубина следа, нм	Объем изношенного материала, м ³	Удельный объемный износ, м ³ /Н·м	Сила трения, $\cdot 10^{-4}$ Н	Коэффициент трения
$7,3 \cdot 10^{-3}$	5×5	1	1	40–80	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	2,99	0,041
			2	1	–	–	–	3,31
		4	2	80–120	$2,5 \cdot 10^{-18}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$	1,56	0,022
			1	–	–	–	3,22	0,044
			2	–	–	–	2,25	0,031
			3	–	–	–	2,44	0,033
			4	120–170	$3,6 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	2,21	0,030
$7,3 \cdot 10^{-3}$	10×10	1	1	20	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	2,16	0,029
			2	1	–	–	–	2,34
		4	2	40	$4,0 \cdot 10^{-18}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	1,93	0,026
			1	–	–	–	2,46	0,034
			2	–	–	–	2,57	0,035
			3	–	–	–	3,13	0,043
			4	100	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	2,57	0,035
$1,02 \cdot 10^{-2}$	10×10	1	1	100	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$7,7 \cdot 10^{-11}$	12,52	0,122
			2	1	–	–	–	12,64
		4	2	160–250	$2,05 \cdot 10^{-17}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	6,48	0,063
			1	–	–	–	12,55	0,121
			2	–	–	–	6,62	0,064
			3	–	–	–	6,07	0,059
			4	300	$3,0 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	6,99	0,068

Таблица 2. Значения коэффициентов и сил трения при различной нагрузке на поверхности кремния в акселерометре при размере следа износа 10×10 мкм

Нагрузка, Н	Всего циклов	Цикл	Сила трения, $\cdot 10^{-4}$ Н	Коэффициент трения
$7,3 \cdot 10^{-3}$	1	1	4,6	0,00069
		2	1	6,4
	4	2	82,2	0,01130
		1	17,1	0,00250
		2	4,6	0,00062
		3	1,3	0,00019
$1,02 \cdot 10^{-2}$	3	4	1,15	0,00016
		1	87,3	0,00850
		2	18,1	0,00180
		3	98,6	0,00960

На поверхности кремния при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н внедрения в глубину материала добиться не удалось, поэтому закономерных отличий в $K_{тр}$ и $F_{тр}$ при износе поверхностных и внутренних слоев обнаружено не было. Для кремния при износе под нагрузкой $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н $K_{тр}$ составили $0,00016-0,0113$ при $F_{тр}$ $1,15 \cdot 10^{-6}-8,2 \cdot 10^{-5}$ Н, а при износе под нагрузкой $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н $K_{тр}$ составили $0,0018-0,0096$ при $F_{тр}$ $1,8 \cdot 10^{-5}-9,8 \cdot 10^{-5}$ Н. Износ поверхности кремния удалось осуществить только при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н за три цикла. Средняя глубина следа износа на поверхности кремния составила 24 нм, объем изношенного материала – $2,4 \cdot 10^{-18}$ м³, удельный объемный износ – $6,0 \cdot 10^{-12}$ м³/Н·м.

Заключение. Исследована морфология кремниевой поверхности и покрытия алюминия МЭМС-акселерометра. Определены значения коэффициентов и сил трения и на поверхностях МЭМС-акселерометра – кремнии и алюминиевой пленке – в процессе износа под действием разной нагрузки методом АСМ с использованием коммерческого алмазного зонда на стальной консоли. Величина объема изношенного материала на поверхности кремния составила $2,4 \cdot 10^{-18}$ м³, на поверхности металлизации алюминием $1,5 \cdot 10^{-18}-3,0 \cdot 10^{-17}$ м³. Удельный объемный износ поверхностей кремния составил $6,0 \cdot 10^{-12}$ м³/Н·м, поверхности металлизации алюминием в условиях установившегося трения – $7,7 \cdot 10^{-11}$ м³/Н·м. Для кремния при износе под нагрузкой $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н коэффициенты трения составили $0,00016-0,0113$ при силах трения $1,15 \cdot 10^{-6}-8,2 \cdot 10^{-5}$ Н, а при износе под нагрузкой $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н $K_{тр}$ составили $0,0018-0,0096$ при $F_{тр}$ $1,8-9,8 \cdot 10^{-5}$ Н.

Установлено, что коэффициент и сила трения выше при разрушении верхнего слоя материала, чем при износе внутренних слоев. Показано, что значения коэффициентов и сил трения в первом цикле износа алюминиевой пленки при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н практически совпадают – $0,121-0,123$ при силах трения $1,25-1,26 \cdot 10^{-3}$ Н. Значения коэффициентов и сил трения в последующих циклах износа в 2 раза ниже поверхностных показателей, близки между собой и не зависят от глубины слоя – $0,059-0,068$ при силах трения $6,07-6,99 \cdot 10^{-4}$ Н. Это объясняется снижением шероховатости поверхности в процессе износа алмазным зондом и установлением стабильного трибоконтакта между поверхностями.

Список использованных источников

1. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. Springer Handbook of Nanotechnology / ed. by B. Bushan. – Berlin : Springer, 2004. – 1222 p.
3. Шалобаев, Е. В. Микросистемная техника и мехатроника: особенности соотношения микро- и макроуровней / Е. В. Шалобаев // Микросистемная техника. – 2000. – № 4. – С. 5–9.
4. Особенности расчета трибосопряжений компонентов МЭМС / С. В. Шилько [и др.] // Микросистемная техника, 2003. – № 6. – С. 16–20.
5. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques / ed. B. Bhushan [et al.]. – Springer, 2008. – 465 p.

6. Чижик С. А. Основные направления развития сканирующей зондовой микроскопии в Беларуси / С. А. Чижик // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. VIII Междунар. конф. – Минск, 2008. – С. 27–32.
7. Micro- and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces / S. A. Chizhik [et al.] ; ed. R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
8. Свириденко, А. И. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск, 1990. – 290 с.
9. Акселерометр : пат. 10984 Респ. Беларусь, МПК G 01P15/125 / И. А. Таратын, А. П. Гринчук, В. В. Акунец ; заявитель НИ РУП «Минский НИИ радиоматериалов». – № а 20050754 ; заявл. 22.07.05 ; опубл. 30.04.2007 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 2. – С. 151.
10. Крагельский, И. В. Основы расчетов на трение и износ / И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбалов. – М. : Машиностроение, 1977. – 526 с.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДСОРБЦИИ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ДИПАЛЬМИТОИЛФОСФАТИДИЛХОЛИНА

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

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Введение. В настоящее время разработка методов локальной иммобилизации биомолекул (в частности, белков) представляет значительный интерес для широкого круга исследователей, поскольку играет ключевую роль при создании «умных» биоматериалов [1] и биомиметиков [2], производстве биочипов и биосенсоров [3], в развитии тканевой инженерии [4] и при проведении исследований в клеточной биологии [5].

Цель работы – сформировать периодические белковые микро- и наноструктуры осаждением из раствора бычьего сывороточного альбумина на микроструктурированные липидные пленки.

Материалы и методы исследования. L- α -дипальмитойлфосфатидилхолин (ДПФХ, Sigma) и бычий сывороточный альбумин (БСА, Sigma) были использованы без дополнительной очистки.

Поверхность подложек из слюды предварительно очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой.

Для записи изотерм сжатия поверхностное давление–площадь на молекулу (π -A) и выделения пленок ДПФХ методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) использовали специализированную автоматизированную установку LT-103 производства ОДО «Микротестмашины» (г. Гомель, Беларусь).

Очищенную отрывным сколом верхнего слоя слюдяную пластинку размером 0,5 × 5,0 см закрепляли в держателе и опускали под воду. Тщательно очищали водную поверхность с помощью водоструйного насоса, а затем по

каплям наносили аликвоту раствора ДПФХ в хлороформе и оставляли на 15 мин для испарения растворителя. После этого монослой сжимали с постоянной скоростью до поверхностного давления, соответствующего фазовому состоянию «жидкорастянутая пленка» (от 3,0 до 7,0 мН/м), и оставляли еще на 30 мин. Далее подложку извлекали из воды через монослой ДПФХ с постоянной скоростью. При этом на границе раздела вода/пленка/воздух происходил фазовый переход жидкорастянутая пленка–жидко-конденсированная пленка. Периодичность чередования участков монослоя в различных фазовых состояниях, а также упорядоченность результирующей структуры зависели от скорости и давления выделения.

Адсорбцию белка на микроструктурированные липидные пленки осуществляли, погружая образцы в 1 мг/мл водный раствор БСА на 20 мин. Затем подложки промывали дистиллированной водой и сушили в токе азота.

Визуализацию поверхности образцов осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на воздухе с помощью микроскопа Nanoscope IIIA (Veeco, США) в топографическом режиме и в режиме измерения сил трения. Использовали контактные 100- и 200-мкм кантилеверы «Nanoprobe» из Si_3N_4 с константой упругости 0,12 и 0,36 Н/м. Обработку АСМ-изображений, такие, как вычитание поверхности среднего наклона (первого и второго порядка), медианная фильтрация и усреднение по строкам проводили с использованием программного обеспечения v531r1.

Результаты и их обсуждение. На изотерме ДПФХ (рис. 1) можно выделить три области: жидко-растянутая (ЖР) пленка, жидко-конденсированная (ЖК) пленка, область сосуществования двух фазовых состояний (ЖК + ЖР).

Известно [6], что при выделении монослоя ДПФХ на поверхность твердой подложки «вертикальным» ЛБ-методом на границе раздела сред возможен

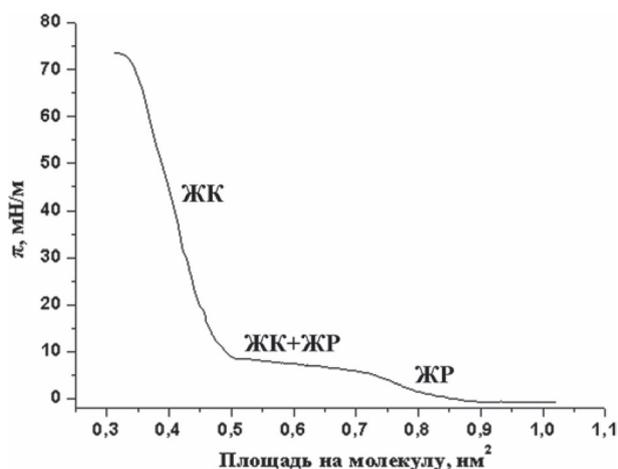
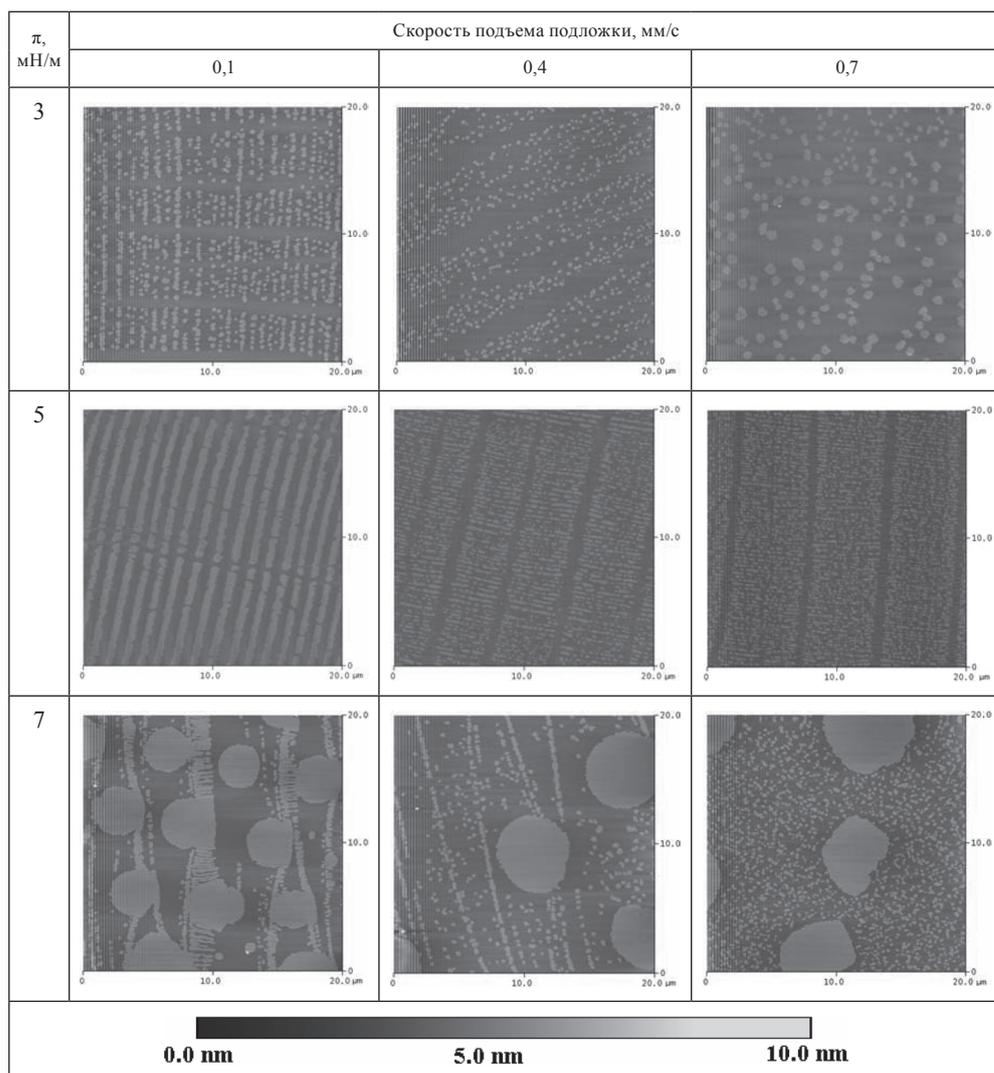


Рис. 1. Изотерма «поверхностное давление–площадь на молекулу» для ДПФХ, измеренная на чистой водной поверхности

фазовый переход, результатом которого является самопроизвольный процесс образования регулярной структуры (субстрат-зависимая конденсация). Этот переход происходит, если поверхностное давление при выделении соответствует нахождению моно слоя в ЖР состоянии. Виды формирующихся в ЛБ-пленке ДПФХ микро структур также зависят от скорости выделения (см. таблицу). Давление выделения моно слоя ДПФХ около 5 мН/м оказалось оптимальным для формирования периодических структур из липида. При этом период структурированной пленки ДПФХ зависел и от скорости перемещения подложки сквозь моно слой.

Зависимость морфологии микро структурированных пленок ДПФХ от условий выделения



После адсорбции БСА на микроструктурированные пленки ДПФХ наблюдалось отчетливо выраженное изменение морфологии поверхности (рис. 2, *a*). Анализируя АСМ-изображение, снятое в топографическом режиме, можно предположить, что белок адсорбируется на участках монослоя ДПФХ в ЖР состоянии (область 1), и частично по краям участков ЖК фазы (область 3). В то же время на изображении, снятом в режиме измерения сил трения (рис. 2, *б*), фон в областях 1 и 3 одинаковый, что невозможно, если верхним слоем в обоих случаях является одно и то же вещество (БСА). Не исключено, что БСА частично проникает под ЖК монослой ДПФХ. Это допущение объясняет разный фон изображения в области 2 и 3 при сканировании в топографическом режиме (рис. 2, *a*) и одинаковый – при сканировании в режиме измерения сил трения (рис. 2, *б*).

Таким образом, на АСМ-изображениях микроструктурированной пленки ДПФХ после адсорбции БСА можно выделить три области: БСА на монослое ДПФХ в ЖР фазе; ДПФХ в ЖК фазе без БСА; БСА под монослоем ДПФХ в ЖК фазе.

Искусственный дефект в области 1 удалось сформировать за 1 цикл сканирования при силе воздействия иглы на образец ~ 1 нН (рис. 3). Ранее нами было показано [7], что создать аналогичный дефект в пленке ДПФХ практически невозможно даже при силе ~ 10 нН из-за склонности липидных молекул к реорганизации на твердой поверхности. Следовательно, дефект сформирован именно в белковой пленке без повреждения липидной, а его глубина ($\sim 1,7$ нм) хорошо коррелирует с данными [8] о толщине монослоя БСА (~ 2 нм).

Заключение. С помощью АСМ установлено, что монослой дипальмитоилфосфатидилхолина в жидкоконденсированном состоянии блокирует, а в жидкорастянутом – промотирует адсорбцию бычьего сывороточного альбумина.

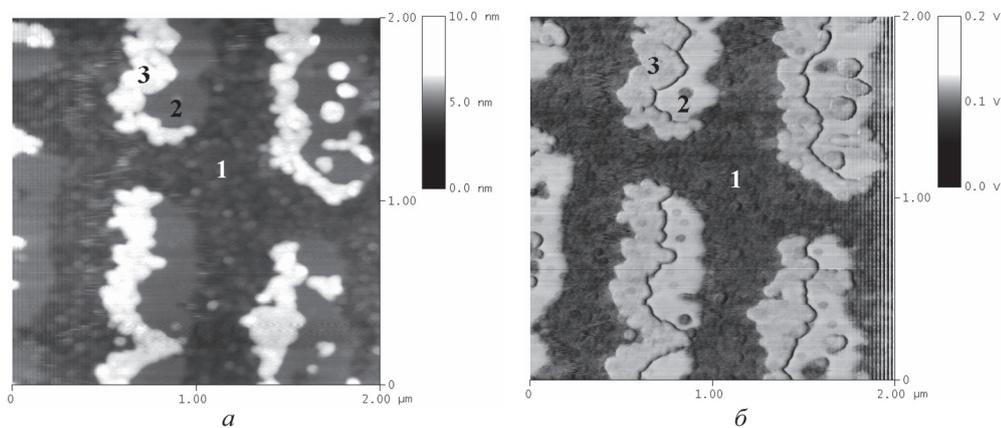


Рис. 2. АСМ-изображения микроструктурированной пленки ДПФХ после адсорбции БСА в режиме: *a* – топографическом; *б* – измерения сил трения; 1–3 – области

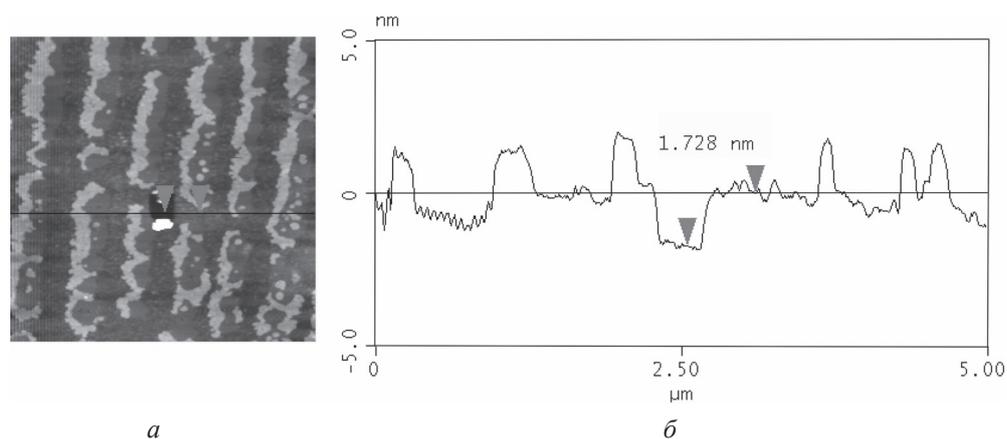


Рис. 3. АСМ-изображение (а) и результат анализа профиля поперечного сечения (б) для монослоя БСА, осажденного на микроструктурированную пленку ДПФХ

Это подтверждает возможность формирования белковых микро- и наноструктур на твердой поверхности при осаждении белка из раствора на микроструктурированные липидные пленки.

Список использованных источников

1. Langer, R. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology / R. Langer, N. A. Peppas // *AIChE Journal*. – 2003. – Vol. 49, Iss. 12. – P. 2990–3006.
2. Micropatterned surfaces for control of cell shape, position, and function / C. S. Chen [et al.] // *Biotechnology Progress*. – 1998. – Vol. 14, Iss. 3. – P. 356–363.
3. Hook, A. L. Surface manipulation of biomolecules for cell microarray applications / A. L. Hook, N. Voelcker, H. Thissen // *Trends in Biotechnology*. – 2006. – Vol. 24, Iss. 10. – P. 471–477.
4. Lauer, L. Spot compliant neuronal networks by structure optimized micro-contact printing / L. Lauer, C. Klein, A. Offenhäusser // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22, Iss. 13. – P. 1925–1932.
5. Investigation of cell reactions to microstructured implant surfaces / L. Scheideler [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2003. – Vol. 23, Iss. 3. – P. 455–459.
6. Langmuir–Blodgett patterning: A bottom–up way to build mesostructures over large areas / X. Chen [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2007. – Vol. 40, Iss. 6. – P. 393–401.
7. Жавнерко, Г. К. Молекулярная реорганизация пленок дипальмитоилфосфатидилхолина на твердой поверхности в водной среде / Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков // *Журнал физической химии*. – 2005. – Т. 79, № 5. – С. 947–951.
8. Особенности формирования микроструктурированных пленок синтетических и природных высокомолекулярных соединений / И. В. Парибок [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2010. – № 2. – С. 53–57.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ, ДНК И ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ

Е. А. Скопцов¹, Г. К. Жавнерко¹, В. Е. Агабеков¹,
М. Ю. Татульченков², В. В. Шманай²

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Изучен процесс локальной модификации поверхности золота и кремния олигонуклеотидами и тиолсодержащим полиглутаровым альдегидом с использованием методов микроконтактной печати и «dip-pen» нанолитографии. Показана возможность селективного осаждения золотых наночастиц на модифицированные олигонуклеотидами участки поверхности кремния и золота.

Введение. ДНК является перспективным материалом для создания самоорганизующихся наноструктур, так как в отличие от других синтетических полимеров и биополимеров агрегация смеси одноцепочечных ДНК легко предсказуема и определяется последовательностью нуклеотидов, входящих в ее состав [1]. Одно- и двухцепочечные фрагменты ДНК различной длины и последовательности могут быть получены при помощи автоматизированного олигонуклеотидного синтеза и хорошо разработанных ферментативных методов молекулярной биологии [2]. ДНК-дуплекс имеет диаметр около 2 нм, что соответствует нижней границе перспективных для нанотехнологии размеров [3].

Получение новых данных о принципах самосборки синтетических фрагментов нуклеиновых кислот и их конъюгатов с наночастицами различной природы в растворе и на твердой подложке позволит разработать новые подходы модификации поверхности для создания средств целевой доставки лекарств, ДНК-микрочипов, диагностики заболеваний и средств генной терапии.

Цель работы – изучить методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) условия протекания процессов самоорганизации олигонуклеотидов и золотых наночастиц (ЗНч) на поверхности золота и кремния.

Материалы и методы исследования. Для визуализации процессов самоорганизации олигонуклеотидов и золотых наночастиц на поверхности использовали методы локальной активации подложек с помощью микроконтактной печати (МКП) [4–6] и «dip-pen» нанолитографии (ДПН) [7], а исследование наноструктур на поверхности проводили с помощью АСМ.

Результаты и их обсуждение. МКП выполняли согласно схеме (рис. 1, а). Благодаря эффекту автофобности, область модифицирования ограничена контактом штампа с подложкой, вследствие чего размывание формируемого рельефа, как правило, не наблюдается. ДПН заключается в переносе вещества с зонда АСМ на поверхности за счет диффузии (рис. 1, б).

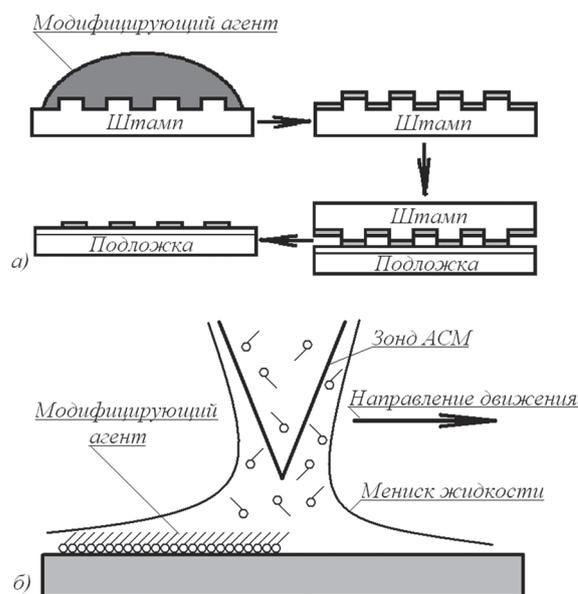


Рис. 1. Схема локальной активации поверхности методами МКП (а) и ДПН (б)

Самоорганизацию золотых наночастиц из раствора изучали на локально активированной тиолсодержащим полиглутаровым альдегидом (ПГА-SH) поверхности кремния. МКП ПГА-SH выше уровня кремниевой подложки (рис. 2, а), а на АСМ-изображении трения (рис. 2, б) ЗНч зафиксированы в основном на полосках соответствующих ПГА-SH, что подтверждает преимущественное взаимодействие ЗНч с ПГА-SH.

Самоорганизацию олигонуклеотидов исследовали на кремниевой поверхности, которую предварительно активировали МКП олигонуклеотида длиной 20 пар оснований – 5'-alkyne-GAGGGCTAGCTATAGGCTCC-3' (Pr1). Затем поверхность кремниевой подложки обрабатывали конъюгатом ЗНч с Pr2 (олигонуклеотид, комплементарный к Pr1, 5'-alkyne-GGAGCCTATAGCTAGCCCTC-3'). Самоорганизация конъюгата (ЗНч-Pr2) на поверхности кремния, локально активированной олигонуклеотидом Pr1, заключается в высокоселективном взаимодействии Pr1

Самоорганизацию олигонуклеотидов исследовали на кремниевой поверхности, которую предварительно активировали МКП олигонуклеотида длиной 20 пар оснований –

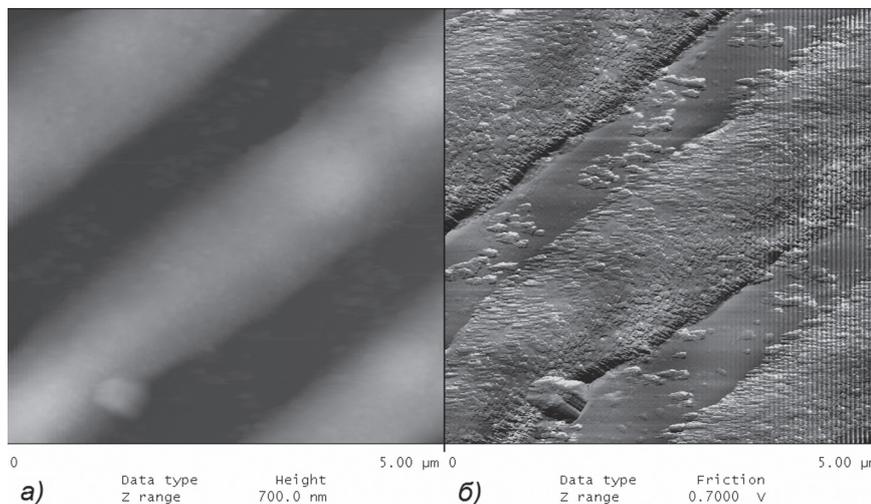


Рис. 2. АСМ-изображение топографии (а) и трения (б) МКП ПГА-SH на поверхности Si, обработанной ЗНч

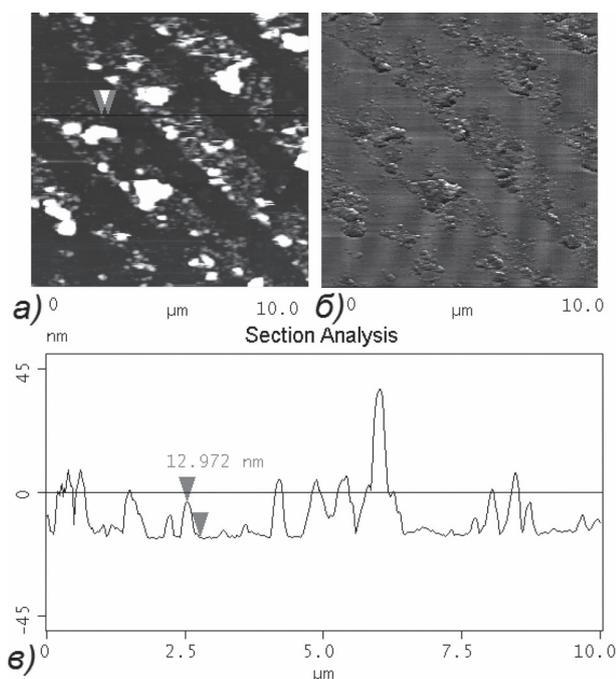


Рис. 3. АСМ-изображение топографии (а), трения (б) и сечения (в) МКП Pt1 на поверхности кремния после обработки конъюгатом золотых наночастиц с Pr2

с Pr2, вследствие чего на подложке наблюдаются ассоциаты ЗНч (рис. 3, а, б), расположенные на полосках из Pt1. Размер ЗНч лежит в пределах 4–20 нм (рис. 3, в).

«Dip-pen» нанолитография позволяет формировать рельеф за счет перехода материала с зонда АСМ на золотую подложку через мениск жидкости (рис. 1, б). В работе для ДПН использовали АСМ зонды OBL-105 с золотым покрытием, модифицированные олигонуклеотидом O23% (5'-lip-CGCTAGCTATAGGCTCC-3', к 5'-концу которого присоединен остаток липоевой кислоты). В ходе ДПН зонд АСМ двигается вдоль поверхности золота по заданной траектории, в результате на поверхности формируется набор линий из O23% (рис. 4), высота которых составляет 80–130 нм, а ширина 250–330 нм. Сформированные на подложке линии из O23% не смываются с нее и удерживаются, по-видимому, за счет ковалентного взаимодействия сульфидных групп, входящих в состав O23%, с Au.

ДПН позволяет формировать рельеф меньшего размера (ширина линий ~ 300 нм), чем при активации поверхности методом МКП (ширина ~ 1 мкм), однако площадь, на которой формируется рельеф, гораздо меньше (~ 0,01 мм²), чем в случае микроконтактной печати (~ 25 мм²). При этом ДПН требует сложного оборудования и процесс этот очень длительный.

Таким образом, использование приемов локальной активации поверхности с последующим исследованием поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии упрощает интерпретацию результатов проведения химических

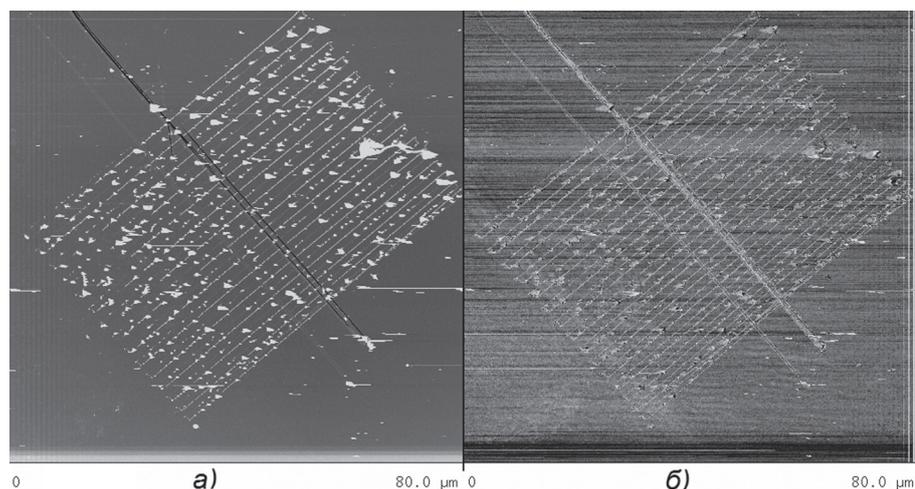


Рис. 4. АСМ-изображение топографии (а) и трения (б) поверхности Au после ДПН

реакций на поверхности. ДПН, несмотря на технические сложности, является перспективным направлением развития нанотехнологии, так как метод может найти применение в производстве уникальных единичных устройств наноэлектроники. Напротив, метод МКП просто и быстро позволяет создавать массив однотипных элементов на поверхности.

Заключение. Установлено, что липоевая кислота, содержащая дисульфидную группу, может быть использована в качестве «якоря» для фиксации синтезированных олигонуклеотидов на поверхности золота и золотых наночастиц. Продемонстрированы возможности методов микроконтактной печати и «dip-pen» нанолитографии для локальной активации поверхности для последующего изучения процессов самосборки олигонуклеотидов и наночастиц с помощью атомно-силовой микроскопии.

Список использованных источников

1. Rothmund, Paul W. K. Algorithmic Self-Assembly of DNA Sierpinski Triangles / Paul W. K. Rothmund, Nick Papadakis, Erik Winfree // Issue of PLoS Biology. – 2004. – Vol. 2, N 12. – P. 2041–2053.
2. Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников ; под ред. Н. В. Королевой. – М. : Просвещение, 1987. – 815 с.
3. DNA-based Molecular Nanotechnology/ Andrea Csáki [et al.] // Single Mol. – 2002. – Vol. 3, N 5–6. – P. 275–280.
4. Direct microcontact printing of oligonucleotides for biochip applications / C. Thibault [et al.] // J. of Nanobiotechnology. – 2005. – Vol. 3, N 7. – P. 1–12.
5. Ruiz, Sami Alom. Microcontact printing : A tool to pattern / Sami Alom Ruiz, S. Chen. Christopher // Soft Matter. – 2007. – Vol. 3, N 2. – P. 168–177.
6. Inkjet Deposition of Alkanethiolate Monolayers and DNA Oligonucleotides on Gold : Evaluation of Spot Uniformity by Wet Etching / Alexander Bietsch [et al.] // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, N 12. – P. 5119–5122.
7. Ginger, David S. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography / David S. Ginger, Hua Zhang, Chad A. Mirkin // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43, N 1. – P. 30–45.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СВЕРХТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

А. А. Рогачев

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

Введение. В настоящее время ведется активный поиск и создание функциональных устройств на основе тонких слоев высокомолекулярных соединений. Детальное изучение металлов и полупроводников, особенностей их зарождения и роста послужило основой для создания высокотехнологичных устройств широко использующихся в настоящее время. Будущие надежды связаны с применением наноструктурных материалов, в том числе и на основе высокомолекулярных соединений.

Особенно актуальным является контроль и управление молекулярной архитектурой при формировании высокоориентированных тонких слоев, использующихся при создании эффективных поляризаторов, тонкопленочных систем с высокими пьезо- и пирозлектрическими свойствами [1, 2].

Для определения структурного состояния тонких полимерных и композиционных слоев на их основе применимы не все современные методы микроскопии и спектроскопии. В частности, для сканирующей электронной микроскопии требуется пробоподготовка, связанная с нанесением проводящего слоя, что скрывает структуры размером, соизмеримые с толщиной нанесенного слоя (до 2..5 нм). Более выигрышными в этом смысле являются методы сканирующей силовой микроскопии. Что касается различных методов спектроскопии, то здесь для исследования полимеров можно выделить методы инфракрасной Фурье-спектроскопии, которая наряду с определением молекулярной структуры дает и важную информацию о молекулярной ориентации исследуемых макромолекул [3].

Цель работы – показать возможности совместного применения атомно-силовой микроскопии, поляризационной инфракрасной спектроскопии (ИК) для изучения морфологии и молекулярной структуры наноразмерных полимерных покрытий и на основе анализа полученных данных определить основные механизмы роста сформированных слоев.

Материалы и методы исследования. Покрытия полиэтилена (ПЭ) толщиной 5–530 нм наносились из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием ПЭ в вакууме по методу, описанному в работе [4].

Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на мультимодовом сканирующем микроскопе Solver-PRO (NT-MDT, Russia) в полуконтактном режиме. В качестве зонда использовали кремниевый кантилевер серии NSG 10 с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине менее 10 нм.

Ориентацию и молекулярную структуру полимерных покрытий определяли методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Germany) с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) (Carl Zeiss, Germany).

При анализе ориентационного состояния формируемых ПЭ слоев исходили из известных положений о том, что отдельные колебания переходных моментов CH_2 -групп образуют с осью макромолекулы c угол Θ равный 90° . Это справедливо для ассиметричных валентных колебаний активных при $\nu = 2919 \text{ см}^{-1}$ (тип симметрии $\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$), симметричных валентных колебаний $\nu = 2851 \text{ см}^{-1}$ (тип симметрии $\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$), деформационных $\nu = 1473$ и $\nu = 1463 \text{ см}^{-1}$ (тип симметрии B_{3u} и B_{2u} соответственно), маятниковых $\nu = 731$ и $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$ тип симметрии B_{3u} (переходный момент направлен вдоль оси a) и B_{2u} (переходный момент направлен вдоль оси b) соответственно, где оси a и b лежат в плоскости перпендикулярной оси c , веерные колебания активные в аморфной фазе при $\nu = 1367$ и $\nu = 1352 \text{ см}^{-1}$ параллельных оси макромолекулы c , имеющих угол $\Theta = 0^\circ$ [3].

В принятой нами системе координат анализируемое покрытие и поверхность кристалла МНПВО находятся в плоскости (X, Y) , а координата Z отсчитывается в направлении, нормальном поверхности покрытия. Тогда при выбранной схеме свет распространяется в направлении оси X . При этом параллельно поляризованный свет будет иметь колебания вектора E параллельно плоскости падения (X, Z) , а перпендикулярно поляризованный – перпендикулярно плоскости падения.

Параметр ориентации $f(\gamma)$ в случае одноосной ориентации слоев вдоль оси Z определяли по выражению [2]

$$f(\gamma) = \frac{2}{3 \cos^2 \Theta - 1} \frac{E_x^2 + E_z^2 - DR \cdot E_y^2}{E_x^2 - 2E_z^2 - DR \cdot E_y^2},$$

где E_x, E_y, E_z – проекции вектора амплитуды электрического поля на соответствующие оси; DR – дихроичное отношение, равное отношению оптических плотностей рассматриваемой полосы при параллельной и перпендикулярной поляризации; Θ – угол между осью симметрии и переходным моментом молекулы.

При рассмотрении связи между параметром ориентации $f(\gamma)$ и углом между осью Z и осью симметрии молекулы γ использовали соотношение, приведенное в работе [3]:

$$f(\gamma) = \frac{3 \langle \cos^2 \gamma \rangle - 1}{2}.$$

Угловые скобки указывают на суммирование по всем возможным направлениям колеблющихся молекул. Более подробно методика определения ориентационного состояния полимерных покрытий изложена в работе [4].

Результаты и их обсуждение. Анализ ИК-спектров тонких покрытий ПЭ в неполяризованном свете показывает, что с ростом толщины покрытия аморф-

ность формируемых слоев и их молекулярная разветвленность снижаются (рис. 1). Относительная оптическая плотность полосы при $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$, обусловленная вращательными колебаниями CH_2 -групп в аморфной фазе, и полосы при $\nu = 1352 \text{ см}^{-1}$, ответственной за симметричные деформационные колебания CH_3 -групп, экспоненциально снижается. Полученные данные свидетельствуют об интенсивно протекающих процессах структурообразования и полимеризации в формируемых слоях ПЭ. Причем похожий экспоненциальный характер изменений свидетельствует об одновременно протекающих процессах полимеризации и структурообразования (кристаллизации) в слоях ПЭ, формируемых из активной газовой фазы.

Рассчитанные значения углов γ по дихроичным отношениям полос при $\nu = 2850$ и $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$ (выражения 1 и 2) для покрытия ПЭ, представленные на рис. 2, свидетельствуют об изменении ориентации молекул ПЭ в процессе роста покрытия и достаточно сложной их организации. На начальных стадиях роста при толщине до 150 нм оси молекул ПЭ ориентированы преимущественно параллельно поверхности подложки, а в более толстых слоях – перпендикулярно поверхности подложки (параллельно оси Z). Только при такой архитектуре формируемых слоев возможен наблюдаемый характер изменения DR полос, активных при $\nu = 2850 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитанные значения углов γ по дихроичным отношениям полос при $\nu = 2850 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$ (выражения 1 и 2) для покрытия ПЭ представлены на рис. 3 и они полностью согласуются с предварительными выводами. Согласно полученным данным, максимальный угол между осью молекулы ПЭ и осью Z составляет для полосы при 2850 см^{-1} величину равную 82° (при толщине 144,3 нм) а для полосы при 1367 см^{-1} – 69° (при толщине 18 нм), что также свидетельствует о преимущественной ориентации молекул в направлении, параллельном поверхности подложки в тонких слоях толщиной до 150 нм. В более тол-

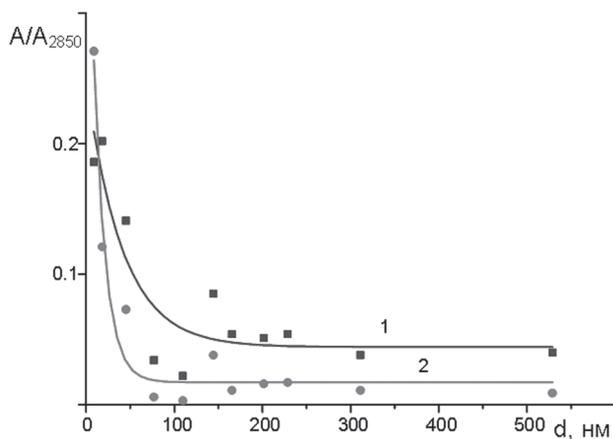


Рис. 1. Зависимость относительной оптической плотности A/A_{2850} полос (при $\nu, \text{ см}^{-1}$: 1 – 1378; 2 – 1352) от толщины покрытия ПЭ

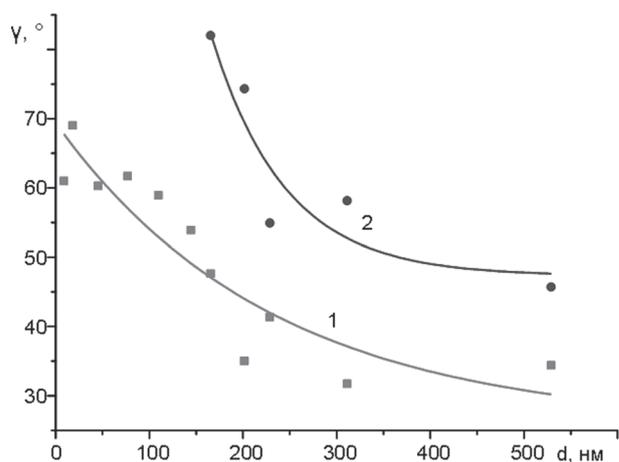


Рис. 2. Зависимость угла γ между осью Z и осью симметрии c для полос (при ν см $^{-1}$: 1 – 1367; 2 – 2850) от толщины покрытия ПЭ

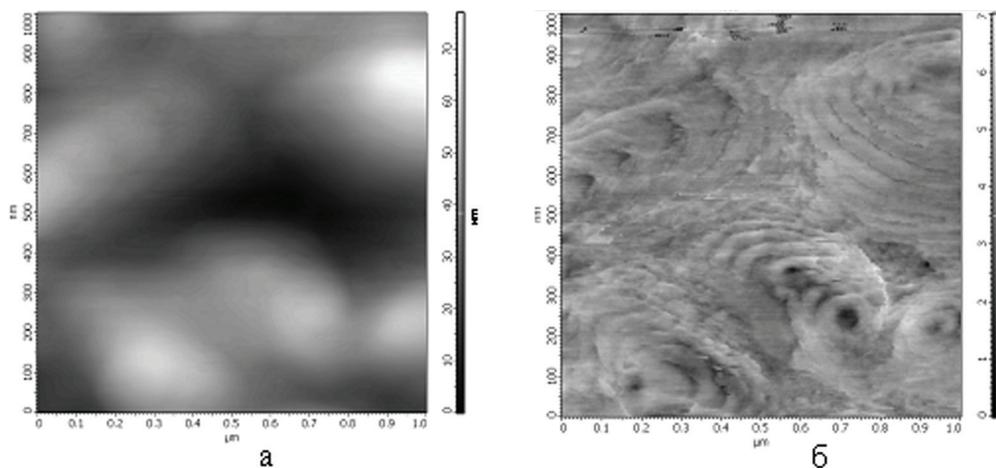


Рис. 3. Данные АСМ-топографии (а) и фазового контраста (б) профиля покрытия ПЭ толщиной 196 нм. Поле сканирования – 1×1 мкм

стых слоях при наблюдаемом максимуме дихроичного отношения полосы при 1367 см^{-1} (рис. 2, кривая 2) угол γ равен около 31° , что свидетельствует о преимущественной ориентации молекул ПЭ перпендикулярно поверхности подложки.

Полученные результаты о молекулярной организации тонких слоев ПЭ подтверждаются и данными микроскопических исследований стадий роста тонких полимерных слоев ПЭ. Так, на начальных стадиях роста при толщине 4 нм установлено образование островковых надмолекулярных структур высотой до 10 нм и площадью до $0,04 \text{ мкм}^2$ (рис. 4, а). Первоначально наблюдается преимущественно латеральный рост (в плоскости подложки) таких островко-

вых образований, далее в процессе осаждения они объединяются и формируют сплошное покрытие ПЭ (рис. 4, б, в). На данном этапе велико влияние поверхностных сил подложки и, соответственно, наблюдается преимущественная ориентация цепей макромолекул параллельно поверхности подложки.

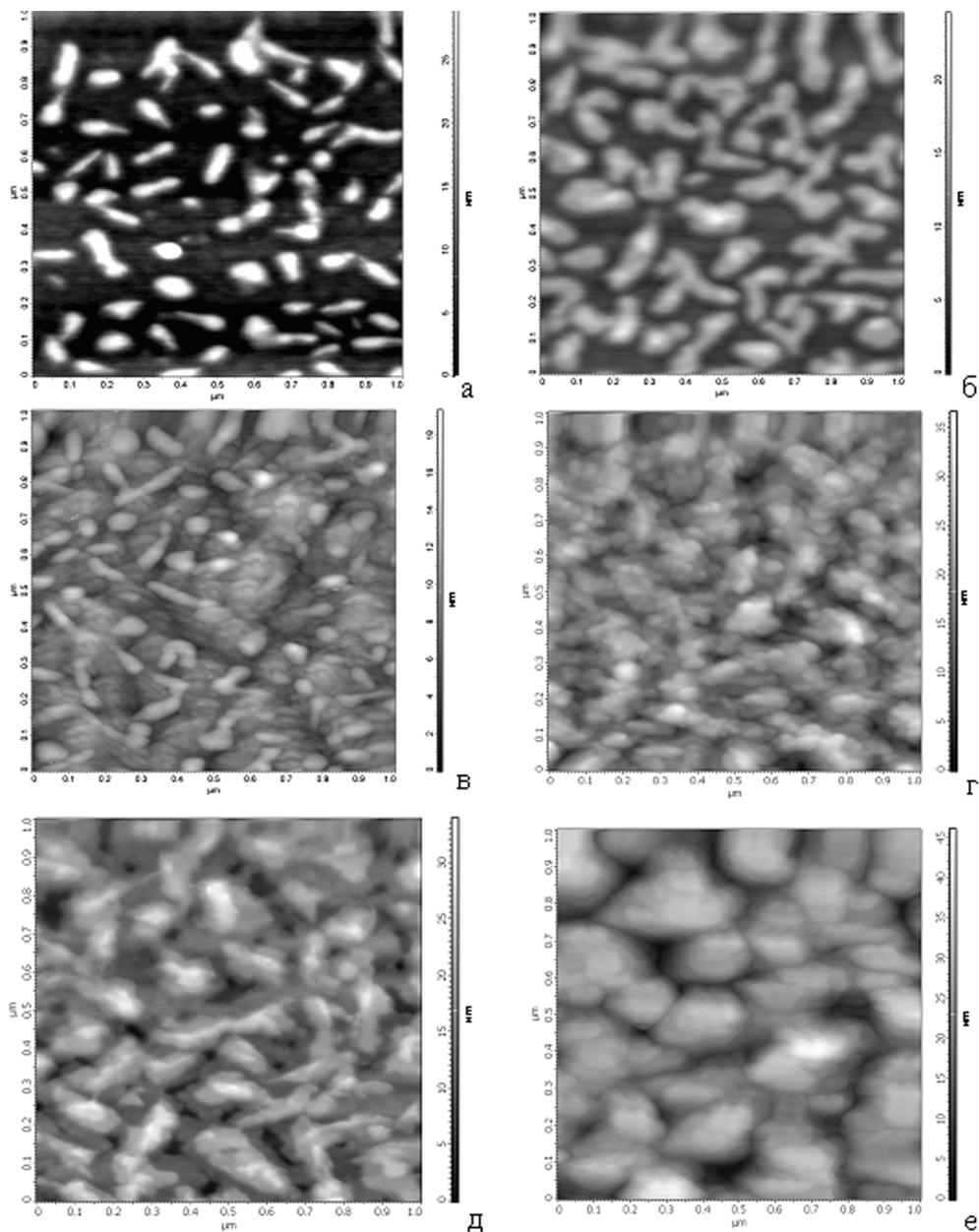


Рис. 4. Данные АСМ-топографии покрытий ПЭ толщиной: *a* – 3 нм; *б* – 5; *в* – 8; *г* – 15; *д* – 19; *е* – 39 нм

Кроме того, низкомолекулярные фрагменты при такой ориентации имеют меньшую вероятность к десорбции. Формируемые агрегаты, по-видимому, представляют собой аморфные структуры, близкие к глобулам и бахромчатым мицеллам, в которых проходные макромолекулы располагаются как в упорядоченных, так и в неупорядоченных областях.

В ходе формирования покрытия растет степень полимеризации адсорбированных молекул ПЭ и, что особенно важно, интенсифицируются процессы их упорядочения, по-видимому, вследствие направленной миграции адсорбированных фрагментов вдоль образовавшихся ранее макромолекул и их присоединения к ядрам полимеризации. Можно предположить, что низкомолекулярные фрагменты, адсорбируемые из газовой фазы вне центра полимеризации, десорбируются и не участвуют в дальнейших процессах структурообразования тонких слоев. Такой механизм роста подтверждается данными АСМ, согласно которым можно наблюдать рост не сплошного покрытия, а отдельных надмолекулярных агрегатов (рис. 4, *г–е*).

В толстых покрытиях ПЭ формируются высокоупорядоченные надмолекулярные структуры, основное место среди которых занимают ламели, образованные из складчатых кристаллов. Макромолекулы в упорядоченных областях складываются таким образом, что их ось направлена перпендикулярно поверхности подложки. Такие складчатые кристаллы формируют наблюдаемые на данных АСМ «террасы». Рост таких «террас» не идеален, образуются винтовые дислокации (рис. 3). Шаг складок не превышает 10 нм, а наиболее различимы такие структуры при исследовании их в режиме фазового контраста.

Заключение. Методом АСМ и поляризационной инфракрасной Фурье-спектроскопии установлены особенности молекулярной организации полимерных покрытий ПЭ, осажденных из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера. Показано, что в процессе роста однокомпонентных слоев ПЭ одновременно протекают процессы полимеризации и структурообразования. Молекулярная ориентация макромолекул ПЭ изменяется в процессе роста: на начальных стадиях формируемые слои имеют преимущественную ориентацию параллельно поверхности подложки; на расстоянии от поверхности подложки более 100 нм появляются упорядоченные слои с преимущественной ориентацией молекул перпендикулярно поверхности подложки. На поздних стадиях роста установлено складывание молекул и образование ламелей, имеющих дефекты в виде винтовых дислокаций. Полученные данные АСМ полностью коррелируют с данными поляризационной инфракрасной Фурье-спектроскопии и дополняют друг друга.

Список использованных источников

1. Plasma polymer films / ed. Hynek Biederman. – Imperial College Press, 2004. – 386 p.
2. Oriented Polymer Materials / ed. Stoyko Fakirov. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 510 p.
3. Infrared spectroscopy of high polymers / Rudolf Zbinden. – New York : Academic press, 1964. – 260 p.
4. Molecular structure and optical properties of PTFE-based nanocomposite polymer–metal coatings/ A. V. Rahachou [et al.] // Appl. Surface Science. – 2012. – N 258. – P. 1976–1980.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

EXPLORING BACTERIAL RESISTANCE TO ANTIBIOTICS
BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

G. Longo¹, L. M. Rio², A. Trampuz³, A. Bizzini², G. Dietler¹, S. Kasas^{1,4}

¹Laboratory of Physics of Living Matter, EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland

²Institute of Microbiology, Université of Lausanne and Université Hospital Lausanne (CHUV), Lausanne, Switzerland

³Infectious Diseases Service, Departement of Internal Medicine, University Hospital Lausanne (CHUV), Lausanne, Switzerland

⁴Département de Biologie Cellulaire et de Morphologie, Université de Lausanne, CH-1005 Lausanne, Switzerland

We present an analysis of the surface mechanical properties of bacteria when exposed to antibiotics. Our results show that resistant S. aureus strains increase their stiffness after exposure to vancomycin.

Introduction. Antibiotic resistant bacteria are a major public health concern nowadays. Their early detection and the identification of the most effective antimicrobial treatment to fight against these microorganisms could significantly decrease overall morbidity and mortality.

The classical method to detect antibiotic-resistant strains requires incubating bacterial specimens in presence of different antibiotics for days in order to reach a detectable cellular density. This methodology leads to the classification of each pathogen-antibiotic couple into susceptible, intermediary or resistant categories. This information is finally employed to advice the clinician for appropriate patient therapy [1].

Alternative methods, such as PCR-based detection are faster [2], but provide only a genetic profile. For most resistant bacteria, antibiotic resistance genetic markers [3], such as *mecA* in staphylococci have not been identified, which therefore further limits the use of this technique.

In the present work we used the capabilities of the atomic force microscope to study a possible correlation between the mechanical properties of bacteria and their resistance to antibiotics.

The atomic force microscope (AFM) is a relatively new imaging technique which has been developed in 1986 by Binnig, Quate and Gerber [4]. The microscope

basically operates by scanning a force probe over the sample. Importantly, the sample and the probe can be immersed in a fluid medium permitting the observation of biological processes in nearly physiological conditions. In addition to its imaging capabilities, the instrument permits to measure the mechanical properties of the observed material. Since 1992, this characteristic of the microscope has been applied to measure the mechanical properties of different types of samples such as single proteins, viruses, bacteria or entire living cells [5]. The measurement is accomplished by indenting the AFM tip into the soft sample and by measuring the cantilever deflection during the process. It is assumed that the cantilever behaves accordingly to the Hook law (i.e. the deflection of the cantilever is directly proportional to the vertical component of the force applied onto the tip). The obtained curve, called the force distance (FD) curve, is then subtracted from another FD curve which has been obtained onto a hard surface. This operation results in the indentation curve, which indicates the force needed to push the AFM tip by a certain distance into the sample (i.e. to indent it). The shape of the indentation curve is then used to determine the mechanical properties of the sample.

In this work we present an analysis of the surface mechanical properties of bacteria in presence of different environmental conditions, in particular when exposed to antibiotics.

Two different *Staphylococcus aureus* strains were chosen for these experiments: ATCC43300 and MU-50, the first one being sensitive whereas the second resistant to vancomycin. Both strains were cultivated in Lysogeny broth (LB) and exposed to 2 µg/ml concentration of vancomycin for 24 h. Eventually, the bacteria were centrifuged twice and diluted in phosphate buffer saline (PBS). Finally the bacteria were fixed by incubating them for 10 minutes in a solution containing 2.5% glutaraldehyde and 4% paraformaldehyde. They were then washed three times in ultrapure water and deposited on a 12 mm glass substrate for AFM investigation.

To ensure a firm adhesion of the bacteria on the substrates, these were preliminarily coated with a linker molecule, (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), a highly effective silane coupling agent used on a wide series of substrates to enhance cell adhesion. First, the clean substrates were exposed for 1.5 minutes to 1% APTES and rinsed thoroughly in ultrapure water. Next, the bacteria were left to incubate on the coated substrates for 15 minutes before thorough rinsing with ultrapure water to remove loosely adhering cells. The samples were finally placed in 0.5 ml H₂O for AFM investigation.

The mechanical properties of the bacteria were investigated using a Bioscope I AFM (Bruker). All the images were collected using Bruker DNP-10 cantilevers, choosing the tip with a nominal spring constant of 0.06 N/m. The images were collected in Force Volume (FV) mode, a setup in which the AFM tip is periodically indented into the sample and the deformation of the cantilever is recorded to reconstruct an image formed by a large number of FD curves. All the collected images contain 32 × 32 pixels and, for every pixel, 256 points per force curve were collected. The

cantilever speed for all the presented images was of 1 line per second. For each curve, the tip-sample interaction was limited to a deflection maximum of 30 nm (~ 2 nN). The data analysis was performed in a fully automated fashion by using *OpenFovea*, a free data processing software that uses the Hertz model to reconstruct stiffness maps of the entire image [6]. For the calculations we assumed that the tip is spherical with an apical radius of 20 nm and that the sample's Poisson ratio is 0.5. For each sample, a minimum of 80 cells were investigated by performing several images of different dimensions.

Results and Discussion. A typical 2×2 micron reconstruction of the topography of the specimen, obtained by performing force volume imaging of the ATCC 43300 sample is depicted in figure 1, panel *A*. Several bacteria can be seen attached to the substrate. The corresponding stiffness information is shown in figure 1, panel *B*), showing the soft (blue-to-red) bacteria attached to a much stiffer (white = no indentation) substrate.

As one can notice the topmost part of the cells is colored in red whereas its periphery is blue. This is due to an underestimation of the Young's modulus on spots on the surface of the bacteria that are not orthogonal to the AFM tip indentation path. However as long as the shape of the bacteria remains constant this phenomenon does not interfere noticeably on the data interpretation and on the comparison between the histograms

To better elaborate and compare the stiffness information from all the collected images, all the data was collected in histograms, shown in figure 2. This allowed comparing the typical stiffness values of the two strains when incubated with and without the antibiotic. The stiffness distributions of the *S. aureus* cells without the antibiotic appear similar, both peaked around 50 kPa. On the other hand, when incubated in the antibiotic, the two strains evidence quite different mechanical properties: the sensitive bacteria are still peaked around 50 kPa, while the resistant ones increase almost two-fold their stiffness.

Conclusions. These preliminary experiments clearly demonstrate that sensitive and resistant *S. aureus* possess different mechanical properties. We have shown

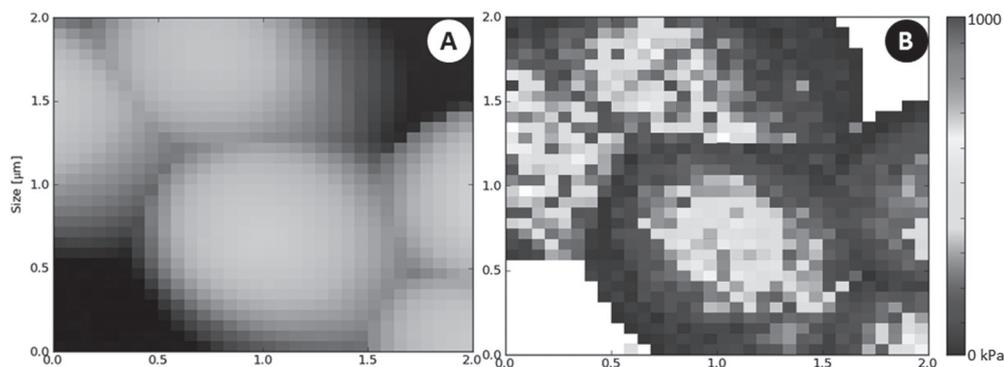


Fig. 1. Topographic (*A*) and its corresponding stiffness map (*B*) image of *S. aureus* ATCC43300

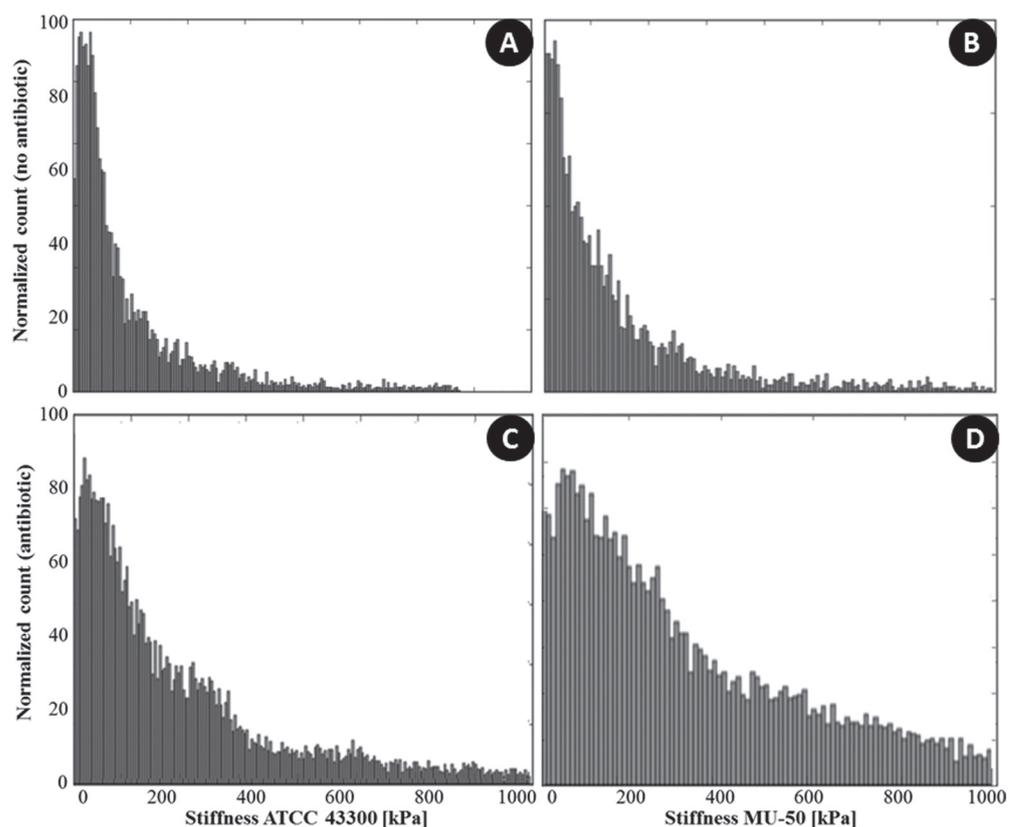


Fig. 2. Stiffness distribution of sensitive (A, C) and resistant *S. aureus* (B, D) before and after vancomycin exposure

that when exposed to vancomycin the stiffness of the resistant strains increases while the corresponding parameter in the sensitive strain remains unaffected. This characteristic could be exploited in a near future to rapidly discriminate by AFM resistant from sensitive strains.

References

1. Turnidge, J. Setting and revising antibacterial susceptibility breakpoints / J. Turnidge, D. L. Paterson // *Clin Microbiol. Rev.* – 2007. – Vol. 20, N 3. – P. 391–408.
2. Rapid diagnosis of bacterial meningitis by real-time PCR and fluorescence *in situ* hybridization / S. Poppert [et al.] // *Journal of Clinical Microbiology.* – 2005. – Vol. 43, N 7. – P. 3390–3397.
3. Identification of Methicillin-Resistant Strains of Staphylococci by Polymerase Chain-Reaction / K. Murakami [et al.] // *Journal of Clinical Microbiology.* – 1991. – Vol. 29, N 10. – P. 2240–2244.
4. Binnig, G. Atomic Force Microscope / G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber // *Physical Review Letters.* – 1986. – Vol. 56, N 9. – P. 930–933.
5. Kasas, S. Probing nanomechanical properties from biomolecules to living cells. / S. Kasas, G. Dietler // *Pflügers Archiv-European Journal of Physiology.* – 2008 – Vol. 456, N 1. – P. 13–27.
6. Stiffness tomography exploration of living and fixed macrophages / C. Roduit [et al.] // *J. Mol. Recognit.* – 2012. – Vol. 25. – P. 241–246.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТРОМБОЦИТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Л. В. Кухаренко¹, С. А. Чижик², Е. С. Дрозд², С. В. Сыроежкин²,
М. В. Гольцев¹, Л. Г. Гелис³, Е. А. Медведева³, И. В. Лазарева³

¹Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

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

³Республиканский научно-практический центр «Кардиология», Минск, Беларусь

В данной работе исследовались с помощью АСМ спонтанные тромбоцитарные агрегаты (их количество и количество тромбоцитов в агрегатах), а также определялись морфометрические характеристики тромбоцитов (их форма и размеры) у здоровых лиц и у лиц со стабильной стенокардией (ФК II/III). Алгоритмы для определения морфофункционального состояния тромбоцитов реализованы в виде компьютерной модели в пакете MatLab.

Введение. Изучение морфофункциональных особенностей тромбоцитов с помощью атомно-силовой микроскопии позволяет выявить ранние этапы их внутрисосудистой активации, охарактеризовать гемостазиологический статус у лиц со стабильной стенокардией (ФК II/III) и у лиц с нестабильным течением ИБС, а также контролировать применение фармакологических средств, влияющих на их функции. В последние годы АСМ широко используется для изучения кровяных пластинок. С помощью АСМ исследуются локальные вязко-упругие свойства плазматической мембраны тромбоцитов [1, 2]. Данный метод позволяет измерить силу взаимодействия интегринового рецептора тромбоцитов гликопротеина IIb/IIIa и фибриногена [3]. АСМ дает возможность *in situ* исследовать изменение поверхностной морфологии тромбоцитов в процессе их активации [4], а также используется для визуализации мембранного рецептора тромбоцитов IIb/IIIa [5], фактора Виллебранда [6] и фибриногена [7].

АСМ-изображения тромбоцитов имеют значительно большее разрешение, чем аналогичные изображения, получаемые с помощью оптической микроскопии, и позволяют дифференцировать изменение поверхностной морфологии кровяных пластинок на разных этапах их внутрисосудистой активации. В данной работе методом АСМ визуализировались спонтанные тромбоцитарные агрегаты, определялось их количество и количество тромбоцитов в агрегатах, а также морфометрические характеристики тромбоцитов (их форма и размеры) у здоровых лиц и у лиц со стабильной стенокардией (ФК II/III).

Материалы и методы исследования. Методом АСМ осуществляли морфофункциональную оценку внутрисосудистой активации тромбоцитов. Для того чтобы исследуемые морфологические признаки тромбоцитов соответствовали их функциональному состоянию в кровотоке, что особенно важно

как для диагностических целей, так и для определения морфологических изменений, происходящих с тромбоцитами при применении антиагрегантов, забор крови из локтевой вены проводился максимально быстро. Далее 2 мл крови фиксировали в 4 мл 0,125% глутаральдегида. Фиксированную кровь сразу же центрифугировали 15 мин при 1000 об/мин для получения обогащенной тромбоцитами плазмы (ОТП). Причем, экспериментально было показано, что при центрифугировании в течение 15 мин при 1000 об/мин количество эритроцитов в обогащенной тромбоцитами плазме уменьшается по сравнению с центрифугированием, осуществляемым 10 мин при 1000 об/мин. Супернатант разводили раствором 0,125% глутаральдегида в 2 раза. По одному кусочку свежесколотой слюды помещали на дно микроробирок, в которые добавляли 400 мкл клеточной суспензии. Микроробирки центрифугировали при 3000 об/мин в течение 30 с для осаждения тромбоцитов на слюду. Через 20 мин образцы промывали фосфатным буфером, а затем дегидратировали, последовательно помещая подложки с тромбоцитами в этанол (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). Исследования поверхностной морфологии тромбоцитов при больших окнах сканирования проводились на АСМ Nanoscope (R) IIIa MultiMode (Digital Instruments/Veeco) в tapping-режиме на воздухе с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC15/100 с резонансной частотой 200–300 кГц (NT-MDT, г. Зеленоград, Россия). Алгоритмы для определения морфофункционального состояния тромбоцитов реализованы в виде компьютерной модели в пакете MatLab [8].

Результаты и их обсуждение. Циркулирующие в кровотоке тромбоциты при отсутствии патологических активирующих факторов интактны, практически не взаимодействуют друг с другом, с другими клетками крови и эндотелием сосудов. Интактные тромбоциты имеют вид бесцветных телец размером 2–5 мкм дисковидной или овальной формы. На рис. 1 представлено АСМ-изображение тромбоцитов здорового человека при окне сканирования 35×35 мкм². Диаметр интактных тромбоцитов здоровых лиц в среднем составлял 2,5–3,0 мкм, высота варьировала от 300 до 500 нм.

При ишемической болезни сердца одну из ведущих ролей играет гиперкоагуляционный синдром, триггером которого в значительной степени является повышение адгезивной и агрегационной активности тромбоцитов. При этом наблюдается высокая чувствительность кровяных пластинок к индукторам активации и их повышенная готовность к спонтанной агрегации в кровяном русле. Внутрисосудистая активация тромбоцитов любым индуктором агрегации приводит к последовательному изменению формы кровяных пластинок, которая отражает определенное функциональное состояние клетки.

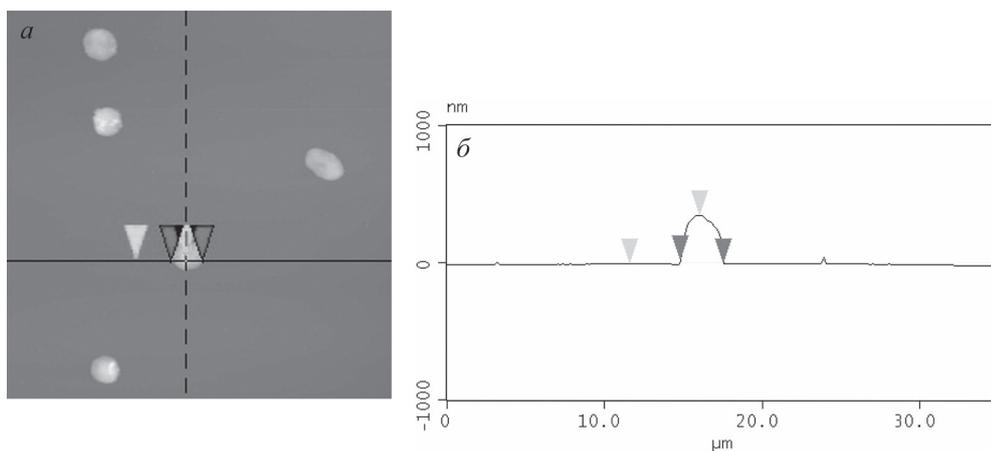


Рис. 1. АСМ-изображение тромбоцитов здорового человека, область сканирования 35×35 мкм² (а); профиль сечения для определения диаметра тромбоцита (б)

АСМ позволяет регистрировать различные стадии внутрисосудистой активации тромбоцитов и исследовать их спонтанную агрегацию. Под воздействием индукторов активации и агрегации происходит изменение формы и размеров тромбоцитов, а также образование небольших тромбоцитарных агрегатов. При этом происходит следующая последовательность изменений поверхностной морфологии тромбоцита: от интактного (дискоидного) тромбоцита до дискоэхиноцита – тромбоцита с филоподиями, далее до сфероцита, в этом случае высота тромбоцита резко возрастает и он приобретает форму шара, и, наконец, до сферозхиноцита – тромбоцита сферической формы с большим количеством филоподий. На рис. 2 представлено АСМ-изображение тромбоцитов пациента со стабильной стенокардией напряжения при окне сканирования 40×40 мкм².

Как видно из представленного АСМ-изображения, увеличивается количество активированных тромбоцитов у лиц со стабильной стенокардией напряжения. Активированные тромбоциты из дисковидной формы превращаются в сферические с многочисленными короткими и длинными выпячиваниями мембраны. Высота кровяных пластинок изменяется от 300 нм до 1,3 мкм. Причем 70% тромбоцитов имеет высоту ~ 700 нм. Визуализировано образование длинных узких филоподий тромбоцитов. Ширина филоподий составляет от 30 до 390 нм, их длина варьирует от 250 нм до 3,2 мкм. Образование псевдоподий является результатом серии сложных молекулярных реакций: полимеризации актиновых микрофиламентов из растворимого актина и присоединения к ним миозина и других белков. Появление филоподий увеличивает частоту столкновений тромбоцитов и способствует их спонтанной агрегации в кровяном русле. На данном АСМ-изображении также визуализированы небольшие тромбоцитарные агрегаты. Количество тромбоцитов в агрегатах изменяется от 2 до 7.

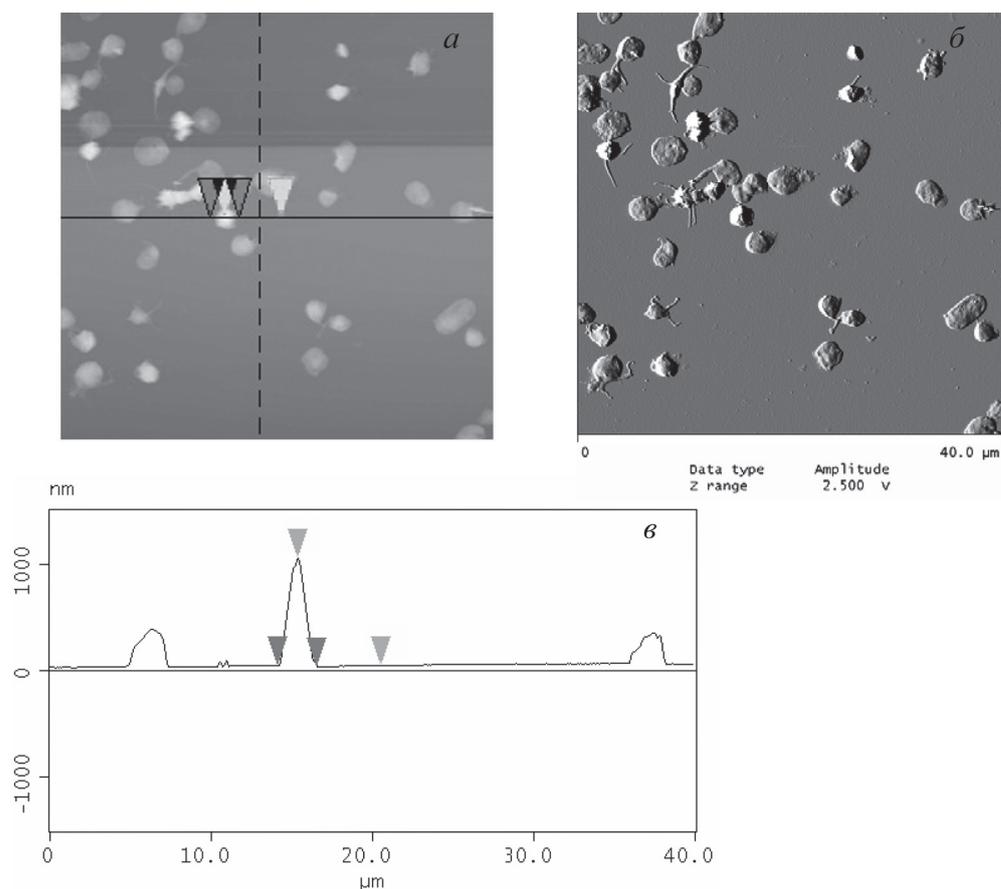


Рис. 2. АСМ-изображение тромбоцитов пациента со стабильной стенокардией напряжения, область сканирования $40 \times 40 \text{ мкм}^2$: *а* – топография; *б* – фазовое изображение; *в* – профиль сечения для определения диаметра тромбоцита

Заключение. Методом АСМ показано, что у лиц со стабильной стенокардией напряжения наблюдается увеличение числа тромбоцитов в активном состоянии – дискоэхиноцитов и сферозхиноцитов. Возрастание внутрисосудистой активации тромбоцитов способствует образованию спонтанных тромбоцитарных агрегатов, циркулирующих в кровотоке. Метод АСМ позволяет дифференцировать внутрисосудистую активацию кровяных пластинок (их форму и размеры) в кровяном русле, определять количество спонтанных агрегатов, а также количество тромбоцитов, вовлеченных в них, и может быть использован в качестве диагностического.

Список использованных источников

1. Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope / M. Radmacher [et al.] // *Biophys. J.* – 1996. – Vol. 70. – P. 556–567.
2. 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.

3. 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.
4. 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.
5. Hussain, M. A. AFM imaging of ligand binding to platelet integrin α IIb β 3 receptors reconstituted into planar lipid bilayers / M. A. Hussain, A. Agnihotri, C. A. Siedleckia // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 6979–6986.
6. Kang, I. Surface-dependent expression in the platelet GPIb binding domain within human von Willebrand factor studied by atomic force microscopy / I. Kang // *Thrombosis Res.* – 2007. – Vol. 119. – P. 731–740.
7. Soman, P. Measuring the time-dependent functional activity of adsorbed fibrinogen by atomic force microscopy / P. Soman // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – P. 8801–8806.
8. Использование атомно-силовой микроскопии для диагностики морфофункционального состояния тромбоцитов / Л. В. Кухаренко [и др.] // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 156–162.*

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ НЕКЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР В ТКАНЯХ ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ

**П. А. Перевозчиков¹, О. В. Карбань², Ю. Г. Васильев³,
Д. И. Красноперов³**

¹*БГОУ ВПО «Ижевская государственная медицинская академия»
Минздравсоцразвития России, Ижевск, Россия*

²*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия*

³*ФГБОУ ВПО «Ижевская государственная сельскохозяйственная академия»,
Ижевск, Россия*

Методом сканирующей зондовой микроскопии установлено, что при исследовании волокнистых структур и аморфного вещества рыхлой, плотной соединительной и костной тканей имеются определенные особенности предварительной подготовки материалов и особенности полученных результатов.

Введение. Структурно-функциональная организация волокнистого компонента межклеточного вещества (в первую очередь коллагеновых волокон), состояние аморфного компонента собственно соединительных и опорных тканей имеет не только научное, но и практическое значение, так как позволяет отслеживать ход их развития, репаративные, дистрофические и гипобиотические процессы [1]. Это значимо при подборе способов модуляции восстановления указанных тканей при разнообразных повреждениях [2, 3].

В отличие от классических способов изучения межклеточного вещества [4, 5] сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) отличается сравнительной простотой предварительной подготовки материала и позволяет рассмотреть собственно структурную организацию.

Цель работы – изучить коллагеногенез в фиброзной оболочке глазного яблока методом СЗМ при стимуляции нанодисперсным биологическим материалом плацентарного происхождения. В связи с этим цель исследования – изучить методом СЗМ процесс коллагеногенеза в плотной соединительной ткани склеры, рыхлой соединительной ткани конъюнктивы глаза и костных образованиях компактного вещества костной ткани.

Материалы и методы исследования. Исследования выполнены на пяти кроликах породы Шиншилла обоего пола в возрасте от одного года до двух лет, а также на трех мертворожденных щенках породы московская сторожевая без признаков нарушений внутриутробного развития, согласно «Правилам проведения работ с использованием экспериментальных животных».

Кроликов забивали под тиопенталовым наркозом методом воздушной эмболии. Для контроля микроанатомических особенностей энуклеированные глаза фиксировали в 10%-ном растворе нейтрального формалина, заливали в парафин.

Для исследования бедренной кости, полученный секционный материал подвергали декальцинированию в растворе азотной кислоты (5,5%). После декальцинации препараты на 24 ч перемещали в 5%-ный раствор сульфата натрия. После этого тщательно промывали в течение суток в проточной водопроводной воде.

Для контроля полученных зон срезы, наряду с СЗМ-методом, дополнительно исследовали после окраски гематоксилин-эозином и по Ван-Гизону.

Исследование структуры также гистологических срезов тканей глаза были проведены с помощью сканирующей зондовой лаборатории Ntegra (NT-MDT) в прерывисто-контактной методике на воздухе. Спектроскопический флуоресцентный анализ гистологических срезов по точкам был выполнен на сканирующей зондовой лаборатории Ntegra Spectra (NT-MDT). В данном случае прибор использовали для конфокального оптического исследования образца с возможностью двумерного сканирования отдельных участков в выбранном спектральном диапазоне и анализа спектральной картины в контрольных точках. Все спектры получены на воздухе при комнатной температуре из области фокуса лазера с участков около 400 нм. Использовали твердотельный лазер с непрерывным источником электромагнитного излучения на длине волны 473 нм и гелий-неоновый лазер на длине волны 632,8 нм. Распределение химического состава по образцу проводили выбором отдельных участков спектральной картины, полученной на ПЗС (прибор с зарядовой связью) детекторе, и анализировали путем дальнейшего двумерного сканирования в выбранной области образца. Характерное время накопления сигнала спектральной картины для каждой контрольной точки составляло 10 с.

Результаты и их обсуждение. Распределение коллагеновых и эластических волокон в конъюнктиве носило сетевидный характер. Волокна были относительно рыхло распределены в объеме межклеточного вещества. Оба типа волокон имели равномерный лонгитудинальный диаметр поперечного сечения. Коллагеновые волокна были значительно толще и преобладали. Их диаметр составлял до 1–2 мкм. Периоды поперечной исчерченности коллагеновых волокон составляли $69,2 \pm 0,5$ нм, что соответствовало зрелому коллагеновому волокну. Отличительной особенностью незрелых волокон были не столько периоды исчерченности, сколько разница в высоте зоны перекрытия. Так, незрелые волокна имели менее выраженные различия в пределах периодов, в них чаще выявляли участки разрыхления волокна. Эластические волокна отличались меньшим диаметром и отсутствием каких-либо регулярных изменений жесткостных характеристик волокон. Между коллагеновыми и эластическими волокнами нередко обнаруживали интегрирующие нежные тонковолокнистые структуры. Мы рассматривали их как проявление нежно-волокнистой организации аморфного матрикса, составленного макромолекулярными комплексами гиалуроновой кислоты с гликоротеинами и сиаловыми кислотами.

Результаты конфокальных и АСМ-исследований дополнены данными спектрального анализа, позволяющими отследить проникновение нанодисперсного коллагенового вещества в ткани в соответствии с которыми обнаруживается диффузия плацентарного биологического материала передних участков стенки глаза. Исследование гистологических срезов на различных сроках после стимуляции нанодисперсным биологическим материалом позволяет определить скорость распространения введенного материала и отклик на его введение тканей передней стенки глаза.

Совершенно иной была организация межклеточного вещества в склере. Волокнистый компонент значимо преобладал над аморфным веществом. Распределение коллагеновых волокон носило более упорядоченный характер, наблюдалось их плотное распределение в объеме межклеточного вещества, равномерный характер толщины волокон, строго упорядоченное и ясно прослеживаемое положение изотропных и анизотропных дисков, выявляемое по характеру жесткости по ходу коллагеновых волокон и характеру изменения рельефа. Периоды поперечной исчерченности ($69,5 \pm 0,5$ нм), толщина волокон (1–2 мкм), жесткостные характеристики в пределах периодов были близки к аналогичным образованиям рыхлой, волокнистой соединительной ткани конъюнктивы, что косвенно подтверждает родственный характер этих волокнистых образований. Эластические волокна в склере носили весьма ограниченный и локальный характер. Аморфный компонент был представлен тонкофибриллярными войлокообразными образованиями, по своей организации аналогичными таковым в рыхлой соединительной ткани конъюнктивы.

Структура межклеточного вещества деминерализованной костной ткани диафизов бедренной кости имела несколько иные особенности. Были выявлены зоны плотно упакованных волокнистых образований, соответствующие матриксу костей. Они чередовались с зонами инвагинаций поверхности с редкими волокнистыми структурами, не имеющими ясно выраженной периодичности по своему ходу. Эти участки рассматривались нами как трофические, или прободающие, каналы, костные каналцы, или лакуны. Компактное вещество существенно отличалось по жесткостным и структурным характеристикам от плотной и рыхлой соединительных тканей. Волокна характеризовались нечетко выраженной периодичностью по своему ходу, выявлялись участки разрыхлений и варикоз. Толщина волокон колебалась от 0,5–0,7 до 1,5 мкм. Нередко выявляли зоны с гранулированной поверхностью, что, вероятно соответствует скоплениям остатков гидроксиапатита и неполной деминерализации аморфного вещества кости. Аморфное вещество носило скорее гранулированную, а не тонковолокнистую организацию. Волокна располагались упорядоченно, формируя пластинки.

Заключение. Полученные в ходе исследования данные указывают на различия в организации как волокнистого, так и аморфного компонентов межклеточного вещества в соединительной и костной тканях. Если плотные и рыхлые соединительные ткани родственны составляющим их структурам и различия носят скорее количественный, а не качественный характер, то костные ткани имеют существенные особенности, в первую очередь это касается аморфной составляющей. Различия между коллагеновыми волокнами могут быть связаны как с изначальными особенностями, так и с артефактами, полученными в ходе обработки материала. Для повышения корректности выводов при исследовании реактивных изменений в указанных тканях следует учитывать конституциональные особенности межклеточного вещества.

Работа поддержана проектом Президиума Российской академии наук.

Список использованных источников

1. Sugo, T. Structural Alterations in Hereditary / T. Sugo, Y. Sakata, M. Matsuda // Ann. NY. Acad. Sci. – 2001. – Vol. 936. – P. 65–88.
2. Sellheyer, K. Development of the human sclera : a morphological study / K. Sellheyer, M. Spitznas // Graefe's Archive Clin Exp Ophthalmol. – 1988. – Vol. 226. – P. 89–100.
3. Spitznas, M. The fine structure of the rabbit sclera with special reference to a peculiar structure in the fibroblast rough surfaced endoplasmic reticulum / M. Spitznas, L. Luciano, E. Reale // Z. Zellforsch. – 1971. – Vol. 118. – P. 439–448.
4. Муслимов, С. А. Морфологические аспекты регенеративной хирургии / С. А. Муслимов. – Уфа ; Башкортостан, 2000. – 168 с.
5. Сканирующая зондовая микроскопия в изучении регенерации тканей при склеропластических операциях в офтальмологии / В. В. Жаров [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 10. – С. 1–6.

ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК, ОЦЕНЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ МИКРОСКОПИИ ЛАТЕРАЛЬНЫХ СИЛ

М. Н. Стародубцева¹, Н. И. Егоренков^{1,2}, И. А. Никитина¹

¹УО «Гомельский государственный медицинский университет», Гомель, Беларусь

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

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяет изучать геометрические и механические свойства поверхностного слоя биологических клеток. Поверхностный слой клеток представляет собой композитный материал, состоящий из нескольких слоев: гликокаликса, липидного бислоя и внутриклеточного слоя, содержащего кортикальный цитоскелет. Структура этого клеточного композита может значительно изменяться как при патологических процессах, происходящих в организме, так и при воздействии различных внешних факторов на изолированные клетки. Изменения структуры композита отражаются в изменениях характеристик клеток, получаемых при их исследовании с помощью АСМ, в том числе и фрикционных характеристик.

В контактном режиме сканирования одной из опций АСМ является микроскопия латеральных сил. При взаимодействии АСМ-зонда с поверхностью клетки в процессе ее сканирования возникают нормальные и латеральные (боковые) отклонения зонда, пропорциональные действующим на зонд нормальным и латеральным силам. Регистрируемые нормальные силы несут информацию о рельефе поверхности, а латеральные силы – о распределении сил трения и о рельефе поверхности. Для выделения трибологической составляющей из регистрируемых латеральных сил проводят сканирование в двух противоположных направлениях. Разность латеральных сил при первом (прямом) и втором (обратном) проходах пропорционально силе трения между острием АСМ-зонда и поверхностью, а среднее латеральных сил по двум проходам отражает рельеф образца.

Цель работы – выявить с помощью микроскопии латеральных сил закономерности изменения фрикционных свойств поверхностного слоя клеток (эритроцитов и тромбоцитов) в результате патологических процессов.

Материалы и методы исследования. АСМ-исследования клеток проводили на атомно-силовом микроскопе «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме сканирования с использованием CSC38 игл-зондов («MicroMash»): уровень В, коэффициент жесткости 0,01–0,08 Н/м. Изучение температурных зависимостей АСМ-параметров клеток проводили в диапазоне температур от 20 до 100 °С, используя входящую в комплект прибора «НТ-206» термоплатформу ТТ-01. Средняя скорость нагрева образцов составляла около 0,5 °С в минуту, а скорость (частота) сканирования – 0,2–0,5 Гц. Нагрузку на АСМ-консоль поддерживали на уровне 1,2–1,6 нН. Сканирование проводили

при стандартных комнатных условиях при влажности $55 \pm 10\%$ и температуре 22 ± 5 °С. Записывали изображения рельефа (топографию) и карты латеральных сил на участках площадью 1–9 мкм². Эритроциты человека выделяли из периферической крови здоровых доноров. Тимоциты выделяли из тимуса белых беспородных крыс. Суспензию клеток обрабатывали химическими агентами и наносили на специально подготовленные стеклянные пластинки. При необходимости клетки фиксировали глутаровым альдегидом (1%-ным водно-солевым раствором). Препараты клеток высушивали на воздухе при комнатной температуре. АСМ-изображения обрабатывали с помощью программы «SurfaceXplore 1.3.11» («МикроТестМашины», Беларусь). В анализе АСМ-данных использовали параметры распределения значений латеральных сил и высот на участках поверхности клеток (среднее значения и отклонение от среднего значения – стандартное отклонение), а также расчетные параметры карт латеральных сил: среднее значение величин латеральных сил при прямом и обратном проходах, несущее информацию о рельефе исследуемой поверхности, и полуразность между значениями латеральных сил при прямом и обратном проходах, характеризующую силы трения между АСМ-острием и исследуемой поверхностью. Результаты статистического анализа экспериментальных данных представлены на рис. 1, 2 в виде границ доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95 ($n = 2 \dots 10$).

Результаты и их обсуждение. Выявлено, что с увеличением температуры испытаний в диапазоне от 15 до 90 °С фиксируемые регистрирующей системой прибора значения латеральных сил для поверхности клеток при прямом проходе (Z_1) увеличиваются, а при обратном проходе (Z_2) – уменьшаются (рис. 1). Их полусумма ($1/2|Z_1 + Z_2|$) практически не зависит от температуры испытаний во всем исследованном интервале температур (рис. 2, б), а полуразность, характеризующая силы трения между поверхностями острия и клетки ($F_{тр} = 1/2|Z_1 - Z_2|$),

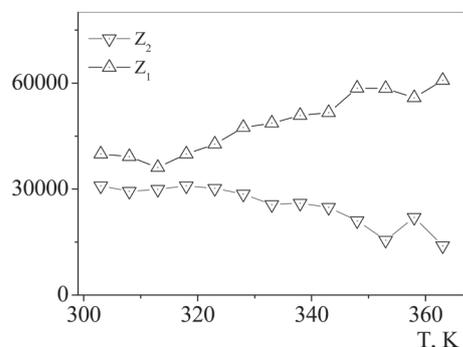


Рис. 1. Типичная температурная зависимость АСМ-параметров для тимоцитов крысы: Z_1 – среднее значение латеральных сил при прямом проходе, Z_2 – среднее значение латеральных сил при обратном проходе

изменяется существенно (рис. 2, а). При этом вертикальные отклонения иглы-зонда ($1/2|h_1 + h_2|$), характеризующие микрорельеф (топографию) поверхности клетки, практически не зависят от температуры испытаний (рис. 2, в). Это свидетельствует о том, что топография (микрорельеф) поверхности клетки не вносит заметного вклада в температурную зависимость латеральных сил при АСМ-сканировании. Экспериментально обнаружено, что силы трения между острием АСМ-зонда и поверхностью клеток значительно увеличиваются с ростом температуры после достижения клетками некоторой критической тем-

пературы, значение которой зависит от типа клетки (40–45 °С – для эритроцитов и 50–60 °С – для тимоцитов) [1].

Исследования показали, что силы трения между острием АСМ-зонда и контрольной поверхностью стекла, не контактировавшей с суспензией клеток, остаются постоянными при изменении температуры в рассматриваемом интервале температур. В образцах, используемых для АСМ-анализа клеток, поверхность стекла в пространстве между клетками покрыта слоем, содержащим молекулы, входящие в состав буферно-солевых сред, и продукты жизнедеятельности клеток. Силы трения, измеренные в межклеточных областях поверхности стекла, также увеличиваются с увеличением температуры. Однако при воздействиях, изменяющих внутреннюю структуру поверхностного слоя клетки, например при активации цитоскелета, зависимость сил трения от температуры для поверхности клеток существенно зависит от интенсивности активирующего фактора (например, от концентрации пероксинитрита), а зависимость сил трения для межклеточных областей поверхности стекла в этих условиях практически не изменяется.

Согласно литературным данным, силы трения между острием АСМ-зонда и поверхностью липидного слоя с увеличением температуры уменьшаются в результате фазового перехода (плавления липидов) [2, 3]. Следовательно, липидный бислой не может рассматриваться как фактор, ответственный за увеличение сил трения между поверхностным слоем клеток и поверхностью иглы-зонда при увеличении температуры испытаний.

Патологические изменения структуры клеток, включая обработку клеток химически активными агентами (например, глутаровым альдегидом, пероксинитритом), приводят к существенному изменению характера зависимости их сил трения от температуры испытаний. Например, обработка клеток глутаровым альдегидом (сши-

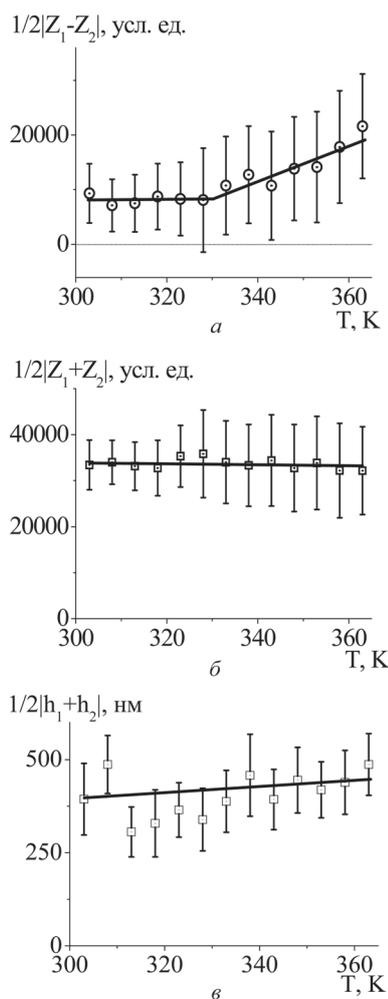


Рис. 2. Температурная зависимость расчетных АСМ-параметров для образцов тимоцитов крысы: $1/2|Z_1 - Z_2|$ – сила трения между острием АСМ-зонда и поверхностью клетки; $1/2|Z_1 + Z_2|$ – среднее по двум проходам значение латеральных сил; $1/2|h_1 + h_2|$ – среднее по двум проходам значение высоты (вертикальных отклонений). Данные представлены как среднее значение и среднеквадратическое отклонение для площади сканирования $3,0 \times 3,0$ мкм для трех разных образцов клеток

вающим биологические макромолекулы, включая белки цитоскелета, агентом) приводит к уменьшению и даже полной потере зависимости сил трения от температуры. Рост сил трения с температурой значительно снижается при термообработке клеток (при нагреве выше температуры денатурации белков цитоскелета). Эти факты указывают на то, что силы трения между острием АСМ-зонда и поверхностью биологических клеток обусловлены белковыми структурами их поверхностного слоя, прежде всего подмембранным цитоскелетом.

Заключение. Использование полуразности значений латеральных сил при прямом и обратном проходах АСМ-сканирования биологических клеток расширяет базу экспериментально получаемых данных о клетках и исключает вклад микрорельефа в значения сил трения. Определяемые с помощью АСМ фрикционные свойства поверхности биологических клеток, а также характер их температурной зависимости позволяют оценивать норму и патологию клеток по свойствам поверхностного слоя, определяемых свойствами цитоскелета.

Список использованных источников

1. Starodubtseva, M. N. Thermo-mechanical properties of the cell surface assessed by atomic force microscopy / M. N. Starodubtseva, N. I. Yegorenkov, I. A. Nikitina // Micron. – 2012. – PMID : 22613572.
2. Luo, M. F. Dynamic behavior of a nanoscale-patterned phospholipid thin film on mica and silicon studied by atomic force microscopy / M. F. Luo [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, N 5. – P. 1765–1769.
3. Oguchi, T. DSPC/DLPC mixed films supported on silica : a QCM-D and friction force study / T. Oguchi [et al.] // J. Oleo Sci. – 2011. – Vol. 60, N 4. – P. 177–183.

ИЗУЧЕНИЕ ПАТОЛОГИИ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕХМЕРНЫХ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

М. И. Игнатовский¹, В. В. Лашковский², О. А. Сергей²

¹Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси,
Гродно, Беларусь

²Гродненский государственный медицинский университет, Гродно, Беларусь

В докладе рассматриваются вопросы применения АСМ для изучения поверхности биологической ткани – хрящей. Показана возможность выявления патологии при помощи анализа трехмерных микроскопических изображений высокого разрешения.

Введение. Согласно литературным источникам, дегенеративно-дистрофические поражения тазобедренного сустава занимают первое место среди аналогичных заболеваний других суставов. Анализ статистических данных о распространенности коксартроза показывает, что в разных регионах Евро-

пы его частота колеблется от 7 до 25% взрослого населения. Неуклонно прогрессирующий характер процесса примерно в 60% случаев ведет к снижению трудоспособности и в 11,5% – к инвалидности. При этом I группу инвалидности имеют около 20% утративших трудоспособность, II группу – 13,3–81,3, а III группу – 18,1–45,0%. Объективной тенденцией последнего времени является уменьшение среднего возраста больных с дегенеративно-дистрофическими заболеваниями тазобедренного сустава [1].

Материалы и методы исследования. Производили отбор образца хрящевой ткани сустава. По достижении существенной степени дегидратации, препарат, предназначенный для измерений, вырезали в виде прямоугольной пластины размером $\sim 10 \times 5$ мм². Добивались плоскопараллельности сторон пластины, зачищая ее края так, чтобы они не возвышались над ее средним уровнем.

Изображения поверхности препарата получали при помощи оптического микроскопа «Micro 200T-01», оснащенного цифровой видеокамерой, в отраженном свете.

Изучение морфологии поверхности препарата выполняли с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-206 в статическом режиме сканирования кремниевым кантилевером CSC 12/15.

Для обработки и визуализации экспериментальных использовали программное обеспечение SurfaceXplorer (производства ОДО «Микротестмашины») и nanoImages (ГНУ «НИЦПР НАН Беларуси»).

Результаты и их обсуждение. В норме хрящевая ткань состоит из клеток (хондроцитов и хондробластов) и большого количества межклеточного вещества (матрикса), отличающегося упругостью. Межклеточное вещество обладает высокой гидрофильностью, что обуславливает ее плотность, тургор и способствует диффузии питательных веществ, воды и солей. В свежей хрящевой ткани содержится около 70–80% воды, 10–15% органических веществ и 4–7% солей. В сухом веществе хрящевой ткани от 50 до 70% приходится на содержание коллагена, ориентация волокон которого определяется направлением силовых линий, возникающих при деформациях хряща в процессе функционирования органа.

Клетки окружены волокнистым каркасом из коллагеновых волокон, пропитанных аморфным веществом. Они имеют овальную, округлую или полигональную форму в зависимости от степени дифференцировки. Расположены в особых полостях (лакунах), называемых изогенными, в межклеточном веществе в одиночку или группами [2]. Данные изогенные группы возникают в результате митотического деления хондроцита, при котором дочерние клетки не могут синтезировать достаточно большое количество матрикса вокруг себя. Матрикс в средней части хрящевой ткани «пятнистый», с более темными участками вокруг изогенных групп из-за большого содержания гликозаминогликонов, и называется территориальным матриксом. Более светлые участки между группами клеток – интертерриториальный матрикс [3].

Суставной гиалиновый хрящ состоит из трех нечетко очерченных зон. В наружной зоне располагаются мелкие уплощенные малоспециализирован-

ные хондроциты. В средней (промежуточной) зоне клетки более крупные, округлые, расположены в виде колонок, перпендикулярно поверхности. Глубокая зона суставного хряща состоит из кальцинированного хряща [2].

На поверхности препарата хрящевой ткани без патологии имеются нерегулярно расположенные множественные углубления эллиптической формы сечения в плоскости поверхности, а также несколько длинных борозд (рис. 1, *a*). Характерный размер (диаметр) углублений находится в диапазоне от 30 до 120 мкм. Наибольшая ширина борозны – 35 мкм.

АСМ-изображение (рис. 2) получено на границе одного из эллиптических углублений. В связи с тем, что диапазон измерения АСМ по высоте составляет 2 мкм, вертикальные стенки углубления и его дно, расположенные ниже 2 мкм от уровня поверхности препарата, не отображены на рисунке.

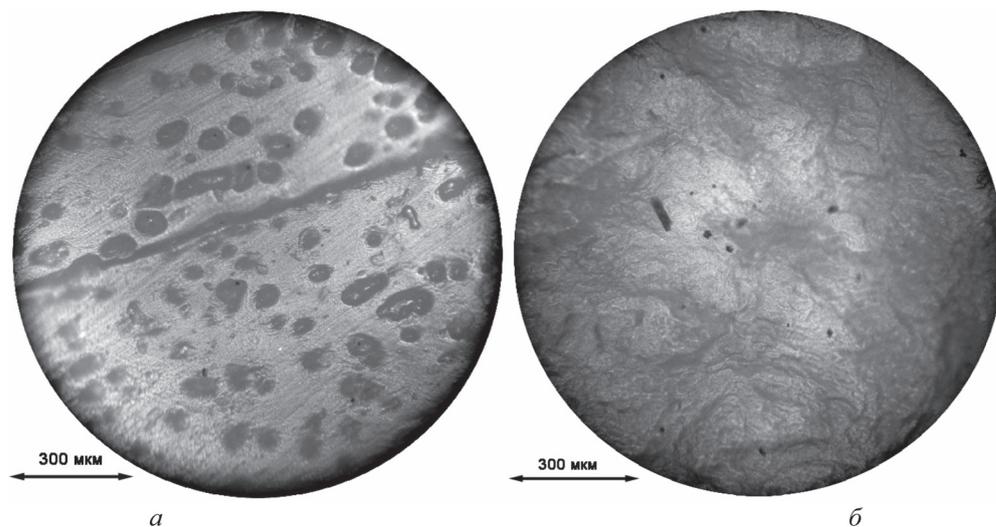


Рис. 1. Оптическое изображение поверхности препарата хрящевой ткани: *a* – без патологии; *б* – с патологией. $\times 200$

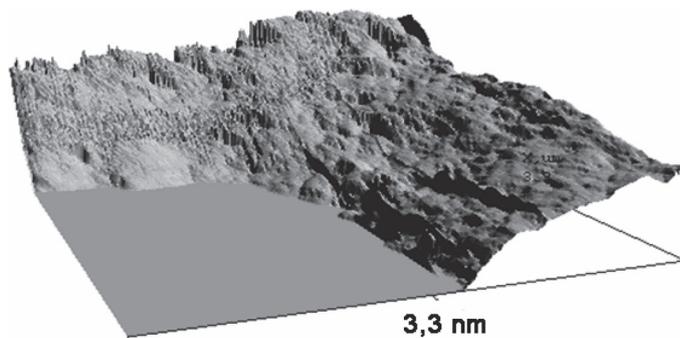


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности препарата без патологии

На изображении (рис. 3, *a*) приведен участок поверхности препарата (2,5 × 2,5 мкм). Микроструктура поверхности представлена нерегулярными выступами с диаметрами вершин порядка 200–500 нм и высотами порядка 50 нм.

В начале заболевания при остеоартрозе изменения в хрящевой ткани, связанные с коллагеновыми волокнами, характеризуются изменением в ориентации коллагеновых волокон и содержания протеогликанов в поверхностной зоне, в то время как состав коллагенового волокна изменяется лишь при терминальной стадии заболевания [4].

Характерным признаком деструкции хряща на ранней стадии заболевания является потеря гликозаминогликанов матрикса преимущественно в поверхностной и промежуточной зонах. Значительное снижение как хондроитинсульфата, так кератансульфата сочетается с дистрофическими и некротическими изменениями хондроцитов, а также увеличения количества пустых лакун. Параллельно дистрофическому и некротическому процессам отмечается достоверное увеличение количества функционально активных хондроцитов преимущественно в поверхностной зоне. Однако данная репаративная регенерация не может считаться полноценной, так как содержание гликозаминогликанов в прилежащем матриксе остается сниженным по сравнению с возрастным контролем.

При II стадии ОА на фоне прогрессирующего снижения гликозаминогликанов отмечается разволокнение матрикса, формирование поверхностных узур, появление по их краю клонов, связанных с репликацией хондроцитов. Несмотря на увеличение количества гликозаминогликанов в матриксе вблизи клонов хондроцитов с высоким уровнем метаболизма, содержание их не достигает нормальных показателей. В матриксе, прилежащем к клонам с дистрофическими изменениями хондроцитов, выявляется минимальное количество гликозаминогликанов. Таким образом, клоны, представляющие собой реактивный ответ ткани на повреждение, не ведут к полноценной репарации.

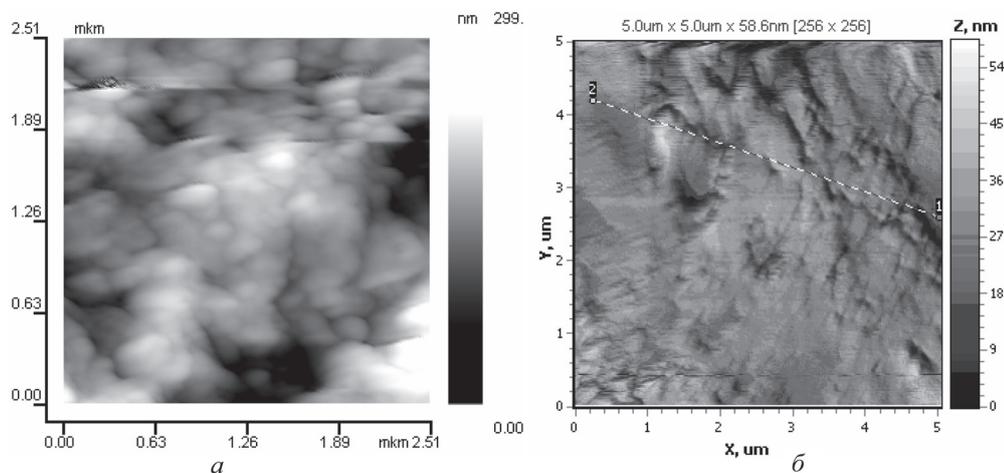


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности препарата хрящевой ткани:
a – без патологии; *б* – с патологией

Выраженная деструкция суставного хряща при III стадии ОА характеризуется формированием глубоких узур, ослаблением клонирования, резким снижением содержания гликозаминогликанов в матриксе глубокой зоны.

Таким образом, выявляется повышение митотической активности хондроцитов на ранних стадиях ОА и снижение метаболической активности хряща в фазу образования глубоких узур [5].

Распадающийся суставной хрящ замещается образующейся по краям суставных поверхностей и надвигающейся на центральные их участки хрящеподобной, так называемой хондроидной тканью, обладающей свойствами волокнистого хряща. Ее основное вещество имеет значительную фибриллярность, а мелкие веретенообразные клетки равномерно и плотно распределены по всему пространству [6].

Поверхность препарата, которую мы можем видеть на рис. 1, б, характеризуется «смятиями». При использовании поляризованного света можно наблюдать, что участки поверхности имеют разный угол поляризации, а значит различную структуру (напряжения) или состав. Также, мы видим единичные углубления эллиптической формы сечения в плоскости поверхности с большим диаметром – 355 мкм. Проявляются черные точки (до $\varnothing 15$, мкм) и прямоугольник (80×17 мкм²). При увеличении в 500 раз видно, что черные точки и прямоугольник являются механическими повреждениями поверхности препарата.

АСМ-изображение (рис. 4) получено на границе одного из эллиптических углублений на участке близком к точке окончания большего диаметра. Максимальная зафиксированная глубина – 0,24 мкм. Поверхность как внутри впадины, так и вне нее обладает сложной морфологией.

АСМ-изображение (рис. 3, б) получено на поверхности в глубине впадины. Максимальный обнаруженный перепад высот составляет 30 нм. АСМ-изображения, полученные на поверхности вне впадины, дают максимальный перепад высот равный 10 нм.

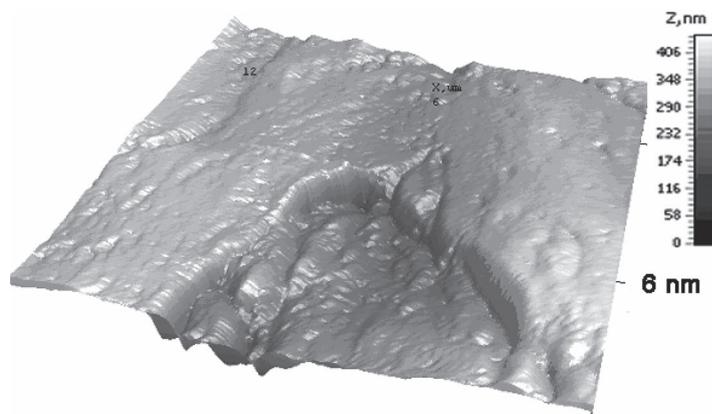


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности препарата с патологией

Заключение. На ограниченном количестве образцов выявлены признаки, характеризующие патологию хрящевой ткани суставов. При помощи оптической микроскопии показано исчезновение с поверхности нерегулярно расположенных множественных углублений эллиптической формы сечения в плоскости поверхности – выходящего на поверхность матрикса каркаса из коллагеновых волокон. АСМ-изображения, полученные на склонах углублений, позволяют отследить выступы волокон на поверхность матрикса.

С использованием поляризованного света обнаружено, что участки поверхности препарата с патологией имеют разный угол поляризации, а, значит, различные структуры (напряжения) или состав. Правление узур представлено на изображениях в виде смятий поверхностного слоя хряща.

Список использованных источников

1. Государственное учреждение образования «Белорусская медицинская академия последипломного образования» [Электронный ресурс] / Режим доступа : www.belmapo.by/downloads/.../organosoxrannie_operacii.doc. – Дата доступа : 25.01.2012.
2. Гистология : учебник / Ю. И. Афанасьев [и др.] ; под ред. Ю. И. Афанасьева. – М. : Медицина, 2002. – 744 с.
3. Гистология хрящей и кости [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.courseweb.uottawa.ca/medicine-histology/english/musculoskeletal/default.htm>. – Дата доступа : 15.04.2012.
4. Depth-wise progression of osteoarthritis in human articular cartilage : investigation of composition, structure and biomechanics / S. Saarakkala [et al.] // Osteoarthritis Cartilage. – 2010. – Vol. 18, N 1. – P. 73–81.
5. Морфология суставного хряща при остеоартрозе / Т. Н. Копьева [и др.] // Архив патологии. – 1986. – Т. XLVIII, № 12. – С. 4.
6. Астапенко, М. Г. Болезни суставов / М. Г. Астапенко, Э. Г. Пихлак // М. : Медицина, 1966. – 379 с.

ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ТРОМБОЦИТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Е. С. Дрозд¹, Е. В. Шамова², О. Д. Бичан², И. В. Горудко², К. Б. Шумаев³,
А. Ф. Ванин³, А. В. Соколов⁴, Н. В. Грудинина², С. Б. Бушук⁵, Б. А. Бушук⁵,
В. Б. Васильев⁴, О. М. Панасенко⁶, С. А. Чижик¹, С. Н. Черенкевич²

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

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва, Россия

⁴НИИ экспериментальной медицины СЗО РАМН, Санкт-Петербург, Россия

⁵Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁶ФГУ НИИ физико-химической медицины ФМБА России, Москва, Россия

Введение. Прогрессирование любого заболевания сопровождается функциональными и структурными изменениями тех или иных форменных элементов крови. Тромбоциты – клетки крови, играющие ключевую роль в процессах гемостаза. Основная их функция состоит в свертывании крови, образова-

нии тромбов – сгустков, закрывающих просвет разорвавшегося кровеносного сосуда и останавливающих кровотечение. Однако повышенная активность тромбоцитов может быть причиной патологического тромбообразования при сердечно-сосудистых, онкологических и других заболеваниях, сопряженных с развитием воспалительного ответа и окислительного стресса. Важную роль в поддержании редокс-гомеостаза и в редокс-регуляции играют тиолсодержащие молекулы, такие, как глутатион, тиоредоксины, глутаредоксины и пероксиредоксины [1]. В связи с этим была поставлена задача исследовать структурно-функциональные свойства тромбоцитов крови при действии восстановленного глутатиона (GSH), являющегося основным компонентом редокс-буфера. В результате исследований тромбоцитов с помощью амотно-силового микроскопа (АСМ), удалось показать, что данный метод может быть применен для изучения влияния фармакологических препаратов на функциональное состояние клеток крови, а именно на их механические свойства.

Материалы и методы исследования. В работе использовали АДФ, НП, GSNO фирмы «Sigma-Aldrich»(США), глутаровый альдегид фирмы «Reanal» (Венгрия), ДНКЖ с глутатионовыми лигандами, синтезированные способом, разработанным А. Ф. Ваниным [2]. Остальные реактивы – заводов «Реахим» (Россия) и «Белмедпрепараты» (Беларусь).

Донорскую венозную кровь, стабилизированную цитратом натрия (3,8% в соотношении 9 : 1), получали из Республиканского научно-практического центра гематологии и трансфузиологии. Обогащенную тромбоцитами плазму (ОТП) получали центрифугированием крови при 200 *g* в течение 10 мин при комнатной температуре, бестромбоцитарную плазму (БТП) – центрифугированием крови при 2000 *g* в течение 15 мин. Количество тромбоцитов в ОТП доводили до $2,5 \cdot 10^8$ кл/мл разбавлением БТП и использовали в качестве исходной суспензии для изучения агрегации/деагрегации тромбоцитов и исследований с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ).

Кинетику агрегации/деагрегации тромбоцитов регистрировали путем измерения светопропускания при 540 нм с применением анализатора агрегации AP2110 («СОЛАР», Минск, Беларусь). В кювету анализатора вносили 400 мкл ОТП, инкубировали при 37 °С при постоянном перемешивании в течение 2 мин, а затем добавляли АДФ, конечная концентрация которого составляла 1 мкМ при индуцировании обратимой и 5 мкМ – необратимой агрегации тромбоцитов. Деагрегацию тромбоцитов вызывали добавлением доноров NO: НП, S-нитрозоглутатионом (GSNO) и ДНКЖ. Степень деагрегации рассчитывали по формуле $\frac{T_{\max} - T_{\text{NO}}}{T_{\max}} \cdot 100\%$, где T_{\max} – максимальное изменение величины светопропускания суспензии тромбоцитов в процессе агрегации, T_{NO} – значение светопропускания после добавления донора NO [3].

Для подготовки тромбоцитов для АСМ-исследований 200 мкл либо исходной суспензии тромбоцитов ($2,5 \cdot 10^8$ кл/мл), активированных АДФ и дезагрегированных под действием доноров NO, либо суспензии интактных тромбо-

цитов ($2,5 \cdot 10^8$ кл/мл), преинкубированных с донорами NO в течение 3 мин, фиксировали 1,5%-ным глутаровым альдегидом в течение 30 мин. Тромбоциты выделяли путем центрифугирования при 600 g в течение 3 мин с последующим двукратным отмыванием осадка ФСБ, а затем дважды – в дистиллированной воде. После выделения отмывые клетки наносили на предметные стекла размером 10×10 мм² и высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Исследование упругих свойств мембран тромбоцитов осуществляли при помощи специализированного экспериментального комплекса, совмещающего функции сканирующей зондовой (АСМ NT-206, ОДО «Микротестмашины», 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 100 нм (определялся путем сканирования тестового образца), а коэффициент жесткости консоли – 0,03 Н/м (согласно спецификации производителя зондов). Для расчета модуля упругости использовали модель Герца [4, 5].

Достоверность различий средних величин рассчитывали с применением *t*-критерия Стьюдента, принимая различия достоверными на уровне значимости $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение. В результате проведенного исследования, установлено (рис. 1), что при добавлении к активированным тромбоцитам глутатиона в микромолярных концентрациях имеет место уменьшение в 1,4 раза, а в миллимолярных увеличение в 3,1 раза (при 6 мМ концентрации глутатиона) модуля упругости клеточной мембраны (модуль упругости рассчитывался по модели Герца на глубине внедрения 25 нм).

Следовательно, глутатион оказывает влияние на упругие свойства клеток, что может быть связано либо с изменением равновесного потенциала плазматической мембраны [6], либо с перестройкой цитоскелета [7, 8]. Последнее возможно оценить с помощью лазерной конфокальной микроскопии. Такие исследования были проведены с использованием флуоресцентного зонда на *F*-актин (BIODIPY *FL*-фоллацидин) [9]. Получено, что в присутствии в микромолярных концентрациях GSH (5 мкМ) происходит деполимеризация кортикального *F*-актина. Это сопровождается снижением модуля упругости тромбоцитов. В присутствии 6 мМ GSH, напро-

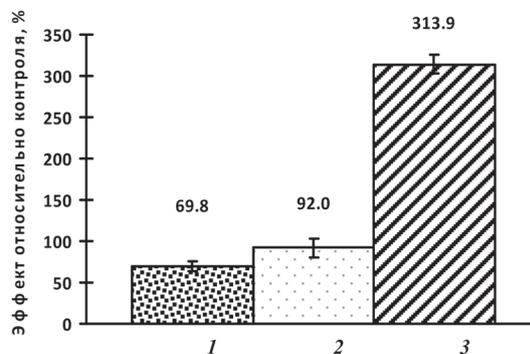


Рис. 1. Влияние глутатиона в различных концентрациях на модуль упругости тромбоцитов (эффект относительно контроля, %): 1 – 5 мкМ; 2 – 3 мМ; 3 – 6 мМ

тив, наблюдается увеличение концентрации F -актина и повышение модуля упругости клеток.

Таким образом, на основании проведенного исследования влияния одной из редокс-молекул на упругие свойства тромбоцитов можно заключить, что оценка локального модуля упругости позволяет расширить представления о некоторых клеточных процессах сопровождающихся/связанных с изменениями механических свойств клеток.

Проведенное исследование влияния доноров оксида азота на механические свойства тромбоцитов включало в себя оценку морфометрических параметров и механических свойств отдельных клеток. Первоначально путем АСМ-сканирования на малых полях определялись основные морфологические параметры тромбоцитов, такие, как, диаметр, высота, толщина, площадь сечения, количество объектов на единице площади, форма и др. (рис. 2). Данные изображения демонстрируют возможности применения АСМ для изучения морфологии тромбоцитов, что особенно актуально с точки зрения оценки функционального состояния данных клеток.

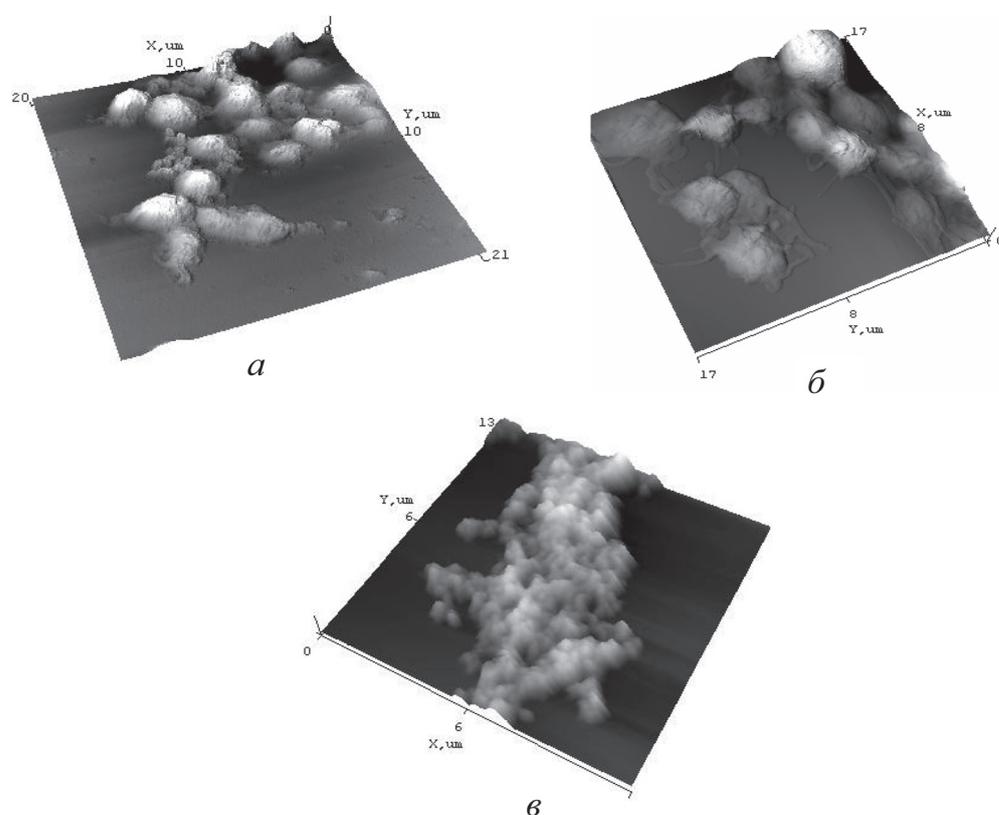


Рис. 2. Трехмерные АСМ-изображения тромбоцитов: *a* – одиночные тромбоциты, область сканирования 21×20 мкм²; *б* – клетки, зафиксированные на начальной стадии агрегации, область сканирования 20×20 мкм²; *в* – тромбоцитарный агрегат, область сканирования 13×12 мкм²

В исследовании в качестве веществ, оказывающих влияние на функциональное состояние клеток и предположительно на их механические свойства, были выбраны доноры оксида азота – нитропруссид натрия (НП) и динитрозильные комплексы железа с глутатионом (ДНКЖ).

Оксид азота (NO) является одним из наиболее важных биологических медиаторов, который вовлечен во множество физиологических и патофизиологических процессов. Он представляет собой уникальный по своей природе механизм действия и вторичный мессенджер в большинстве клеток организма. В частности, оксид азота вовлечен в реализацию многих важных физиологических функций, таких, как вазодилатация, нейротрансмиссия, снижение агрегации тромбоцитов, реакции иммунной системы, регуляция тонуса гладких мышц, состояние памяти и другие, а также участвует в некоторых патологических процессах [9, 10]. Ряд заболеваний (атеросклероз, инфаркт миокарда, инсульт, а также сахарный диабет и др.) сопровождается дисфункцией эндотелия и характеризуется пониженным содержанием NO в крови [11, 12]. Поскольку уменьшение уровня эндогенного NO приводит к нарушению ряда физиологических NO-зависимых процессов, возникает необходимость в использовании лекарственных препаратов, способных поддерживать уровень NO. Широко применяемыми в медицинской практике донорами NO являются нитроглицерин и нитропруссид натрия (НП). Однако при использовании нитроглицерина развивается толерантность к нему, тогда как при использовании НП возникает опасность токсического действия цианида, высвобождающегося из НП. В связи с этим в настоящее время ведется поиск новых лекарственных средств, способных выступать в качестве доноров NO. Одним из таких доноров рассматриваются динитрозильные комплексы железа с глутатионом, которые обладают сильно выраженным гипотензивным и антиагрегационным эффектами [11]. Известно, что NO участвует в регуляции функциональных свойств тромбоцитов, однако механизмы его действия детально не изучены. В связи с этим была поставлена задача провести оценку упругих свойств клеток, которые являются не только показателем состояния мембраны и цитоскелета, но и функционального состояния клетки в целом.

Результаты исследования воздействия доноров оксида азота на тромбоциты представлены на рис. 3.

Обработка интактных тромбоцитов НП (1 мМ) и ДНКЖ (50 мкМ) в течение 3 мин не влияет на упругие свойства, в то время как при дезагрегации тромбоцитов донорами воздействие ДНКЖ и НП различно. Так, модуль упругости нитропруссид-деагрегированных тромбоцитов в 2,9 раза меньше, чем у интактных ($p < 0,05$). При сравнении данного параметра между интактными и ДНКЖ-деагрегированными клетками достоверных различий не установлено (модуль упругости определялся на глубине внедрения индентора равной 25 нм).

Изменение модуля упругости при агрегации свидетельствует о запуске процессов реорганизации цитоскелета при активации тромбоцитов. Причем можно предположить, что в результате воздействия ДНКЖ данный про-

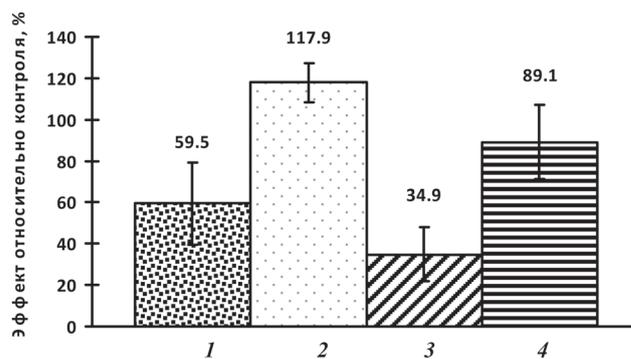


Рис. 3. Влияние доноров оксида азота на модуль упругости тромбоцитов (эффект относительно контроля, %): 1 – тромбоцитарные агрегаты; 2 – спонтанно дезагрегированные клетки; 3 – НП-дезагрегированные тромбоциты; 4 – ДНКЖ-дезагрегированные тромбоциты

цесс прекращается и происходит обратимая реорганизация цитоскелета, поскольку значения модуля упругости интактных, спонтанно и ДНКЖ-дезагрегированных тромбоцитов практически не различаются. Иное имеет место при дезагрегации тромбоцитов под действием НП.

Таким образом, результаты исследования показали, что дезагрегация тромбоцитов, индуцированная донорами NO, сопровождается изменением упругих свойств клеток. Полученные данные указывают на возможность использования АСМ для контроля изменений морфологии клетки на разных стадиях активации, а также для проведения количественной оценки локальных механических свойств тромбоцитов, что открывает новые возможности использования данного метода для тестирования действия различных фармакологических веществ, в частности антитромбоцитарных препаратов.

Заключение. Оценка влияния доноров оксида азота на упругие свойства тромбоцитов показала, что дезагрегация тромбоцитов, индуцированная донорами NO, сопровождается изменением упругих свойств клеток, причем при использовании НП изменение данных свойств относительно контроля более выражено, чем в случае применения ДНКЖ. Это свидетельствует о возможности использования силовой спектроскопии в качестве дополнительного метода контроля действия различных антитромбоцитарных препаратов. Кроме того, на примере исследования воздействия глутатиона показано, что применение такого метода способствует лучшему пониманию протекающих физиологических процессов, и открывает широкие возможности для проведения целого ряда модельных экспериментов.

Список использованных источников

1. Essex, D. W. Redox control of platelet function / D. W. Essex // *Antioxidants and Redox Signaling*. – 2009. – Vol. 11, N 5. – P. 1191–1225.
2. Лакомкин, В. Л. Длительный гипотензивный эффект стабильных динитрозильных комплексов железа у бодрствующих нормотензивных и гипертензивных крыс / В. Л. Лакомкин, А. А. Тимошин, А. Ф. Ванин // *Кардиологич. вестн.* – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 42–47.

3. Регуляция функциональных и механических свойств тромбоцитов и эритроцитов донорами монооксида азота / Е. В. Шамова [и др.] // Биофизика. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 256–271.
4. Hertz, H. Über den kontakt elastischer körper / H. Hertz // J. für die Reine Angewandte Math. – 1881. – Vol. 92. – P. 156–171.
5. 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.
6. Simultaneous mechanical stiffness and electrical potential measurements of living vascular endothelial cells using combined atomic force and epifluorescence microscopy / C. Callies [et al.] // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20, N 17. – P. 175104.
7. Wu, H.W. Mechanical properties of L929 cells measured by atomic force microscopy: effects of anticytoskeletal drugs and membrane crosslinking / H. W. Wu, T. Kuhn, V. T. Moy // Scanning. – 1998. – Vol. 20, N 5. – P. 389–397.
8. The actin cytoskeleton response to oxidants: from small heat shock protein phosphorylation to changes in the redox state of actin itself / I. Dalle-Donnen [et al.] // Free Radical Biol. and Med. – 2001. – Vol. 31, N 12. – P. 1624–1632.
9. Redox regulation of morphology, cell stiffness, and lectin-induced aggregation of human platelets / E. V. Shamova [et al.] // Eur. Biophys. J. – 2011. – Vol. 40, N 2. – P. 195–208.
10. Lefér, A. M. The role of nitric oxide and cell adhesion molecules on the microcirculation in ischaemia-reperfusion / A. M. Lefér, D. J. Lefér // Cardiovascular Research. – 1996. – Vol. 32, N 4. – P. 743–751.
11. Kawashima, S. Dysfunction of endothelial nitric oxide synthase and atherosclerosis / S. Kawashima, M. Yokoyama // Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biol. – 2004. – Vol. 24, N 6. – P. 998–1005.
12. Кардиопротекторная эффективность динитрозильного комплекса железа с L-цистеином у крыс *in vivo* / О. И. Писаренко [и др.] // Изв. Акад. наук. Сер. биологическая / Рос. акад. наук. – 2008. – № 1. – С. 110–114.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ – СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД ВИЗУАЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Б. Е. Алпысбаева¹, Н. Е. Коробова², А. П. Рягузов³, Р. Р. Немкаева³

¹*Лаборатория инженерного профиля КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Кафедра физики твердого тела и нелинейной физики физико-технического факультета КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

³*Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Алматы, Казахстан*

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) представляет собой уникальную методику получения изображений с большим динамическим диапазоном разрешений, выходящим за пределы возможностей оптических и электронных микроскопов. АСМ позволяет исследовать не только морфологию поверхности, дефекты поверхности, но также локальные свойства исследуемой поверхности, такие, как проводимость поверхности, распределения статического заряда, намагниченность отдельных участков, локальное трение и упругие модули [1]. В зависимости от типа взаимодействия зонда с поверх-



Рис. 1. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

ностью (рис. 1) АСМ может работать в различных режимах: в контактном, бесконтактном и полуконтактном. Каждая методика имеет определенные различия при исследовании поверхности, но также данные режимы могут дополнять друг друга, что позволяет получить более подробную информацию об исследуемой поверхности [2].

АСМ на данный момент является одним из основных методов исследования структуры и свойств микро- и нанообъектов, к которым можно отнести не только объекты, полученные различными физическими или химическими методами, но также

и биологические объекты [3]. Как известно, исследование биологических объектов вызывает некоторые сложности из-за специфических свойств и структуры биологических объектов. Для этого необходимо соблюдать определенные условия. АСМ позволяет исследовать биообъекты и также влиять на их структуры и некоторые свойства. Существуют возможности исследовать биологические объекты в жидкости при помощи АСМ и также при условиях изменения температуры от минусовой и до плюсовой шкалы. Такие уникальные возможности АСМ позволяют давать наиболее полную информацию о биологических объектах или дополнять АСМ-данными результаты, полученные с помощью других методик исследования подобных объектов.

Результаты и их обсуждение. В рамках данной исследовательской работы были исследованы различные биологические объекты с целью отработки методики исследования подобных микро- и нанообъектов и получение информации о структуре и свойствах биологических объектов для дальнейших исследований. Исследования проводились на атомно-силовом микроскопе Ntegra Theta (производитель: ЗАО «НТ-МДТ», г. Зеленоград, Россия) и на оптическом микроскопе DM 6000M (производитель: «Leica», Швеция). Изначально предварительные исследования осуществляли на оптическом микроскопе для того, чтобы подобрать области на биологических объектах, которые более подходили бы для дальнейших исследований на атомно-силовом микроскопе. Разрешение оптического микроскопа «Leica» составляет около 200 нм, что позволяет более подробно исследовать биологические объекты и подбирать из

их числа объекты для АСМ. Далее на атомно-силовом микроскопе подбирали методики, подходящие для исследования выбранных биологических объектов, а также осуществляли работы по предварительной подготовке проб образцов [4].

Из многочисленных биологических объектов для исследования с помощью АСМ были подобраны следующие объекты: крыло мотылька, корпус жука, спинка осы, глаз мухи, кровь человека и некоторые бактерии.

Для исследования корпуса жука, крови человека, бактерий и спинки осы была применена контактная АСМ (рис. 2), поскольку их поверхность была более устойчива для сканирования в контактном режиме постоянной силы. В режиме постоянной силы отклонение кантилевера используется в качестве входных данных для контура обратной связи, который перемещает образец вверх и вниз по оси Z , сохраняя при этом отклонение кантилевера постоянным. В этом случае изображение формируется исходя из перемещения сканера. При постоянном отклонении кантилевера, результирующая сила, действующая

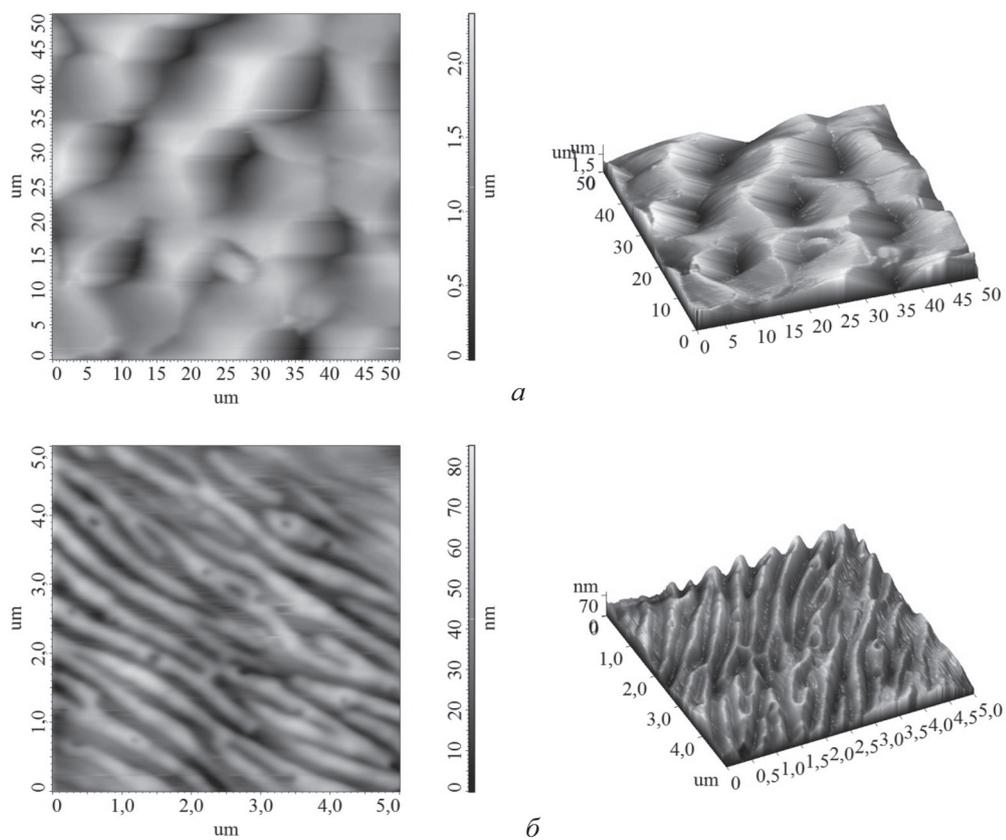


Рис. 2. 2D (слева) и 3D (справа) АСМ-изображение спинки осы размером: $a - 50 \times 50$ мкм; $b - 5 \times 5$ мкм

на образец, остается постоянной. Для данной методики применялись кантилеверы типа DCP и CSG11.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения с площадью сканирования в 50 и 5 мкм. При уменьшении площади сканирования были заметны полосы, диаметры которых составляли 200–300 нм. На рис. 3 и 4 представлены АСМ-изображения человеческой крови и бактерий, площадь АСМ скана 50 и 10 мкм соответственно. Размер эритроцитов достигал 6 мкм по ширине и 10 мкм в длину. Данный объект исследования был предварительно высушен на стеклянной подложке и после предварительных измерений на оптическом микроскопе был изучен на АСМ. На рис. 4 размеры бактерий достигали 1 мкм, а их расположение зависело от предварительных работ по подготовке проб.

Далее в рамках данной работы были исследованы глаз мухи и крыло мотылька с помощью полуконтактного АСМ, в котором кантилевер совершает

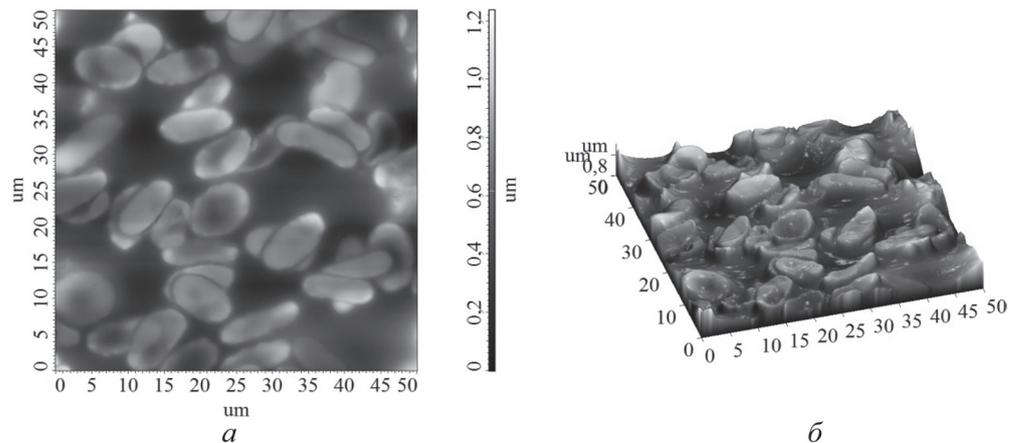


Рис. 3. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображение человеческой крови. 50 × 50 мкм

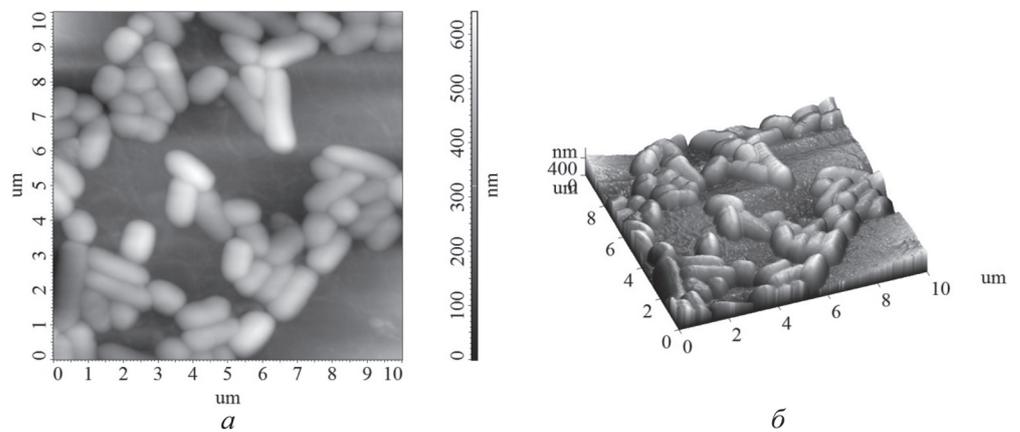


Рис. 4. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображение бактерий. 10 × 10 мкм

колебания с частотой, близкой к собственной резонансной частоте свободно-го кантилевера в плоскости, перпендикулярной образцу. В каждом периоде колебаний острие в нижней точке касается образца и при приближении кантилевера к поверхности резонансная кривая смещается. Резонансный пик удаляется от выбранной частоты, и амплитуда колебаний уменьшается и также сдвигается фаза колебаний. Амплитуда колебаний кантилевера зависит от расстояния до поверхности, и изменения амплитуды регистрируются системой оптического контроля. Чем ближе кантилевер к поверхности, тем больше градиент силы взаимодействия зонд/образец, следовательно, тем дальше сдвигается резонансная частота и сильнее уменьшается амплитуда колебаний. Система обратной связи отводит кантилевер от образца, поддерживая амплитуду колебаний постоянной. Для данной методики использовали кантилеверы типа NSG10 и DCP.

Таким образом, были получены следующие результаты, представленные на рис. 5 и 6. Из рис. 5 следует, что каждый глаз мухи был размером около 19–20 мкм. Однако при уменьшении размера сканирования были получены результаты, из которых видно: каждый глаз мухи устроен так, что существуют определенные извилины, также видны разные дефекты и результаты различных внешних воздействий. На рис. 6 представлены АСМ-изображения крыла мотылька,

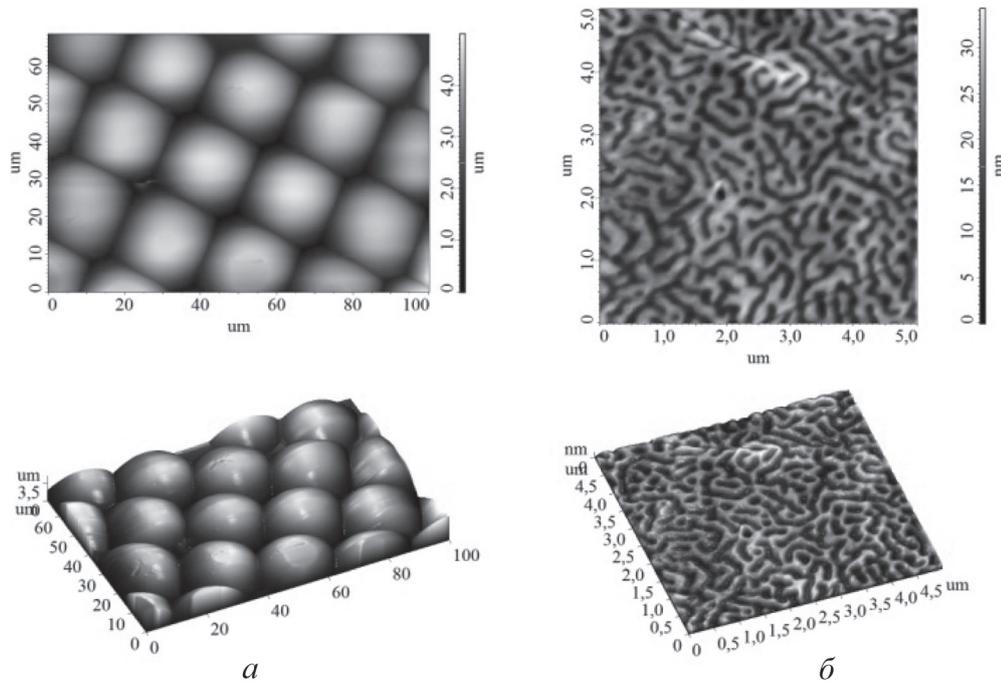


Рис. 5. 2D (сверху) и 3D (снизу) АСМ-изображение глаза мухи размером: *a* – 70 × 100 мкм; *б* – 5 × 5 мкм

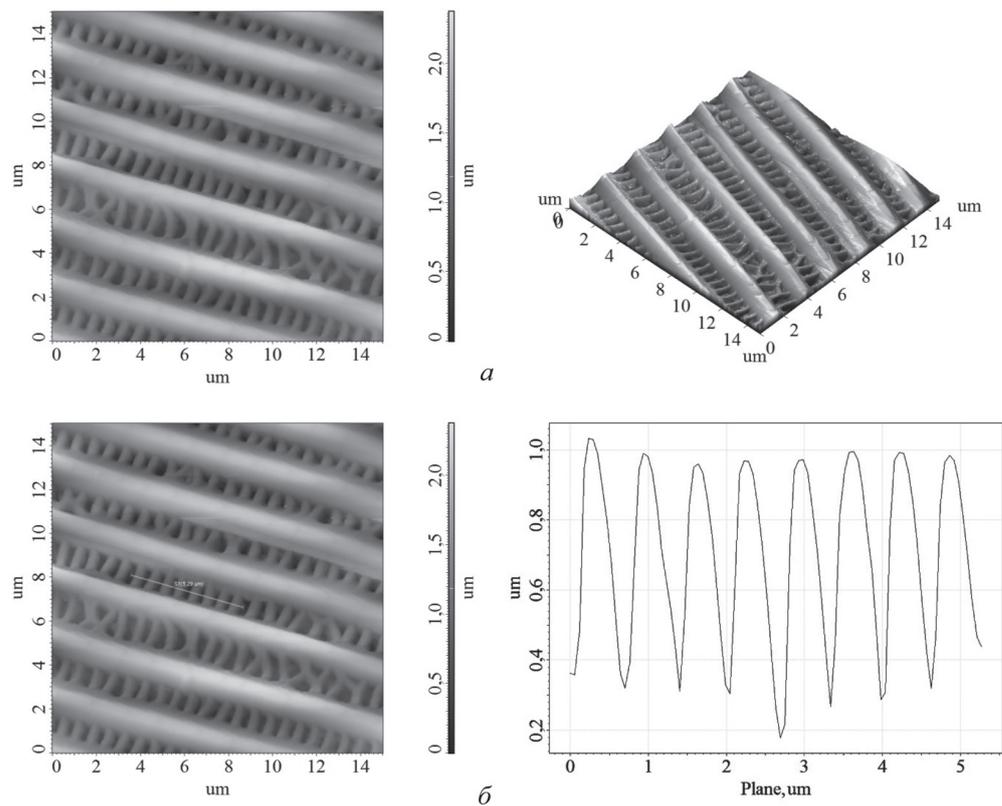


Рис. 6. 2D (слева) и 3D (справа) АСМ-изображение крыла мотылька размером 15×15 мкм (а) и размеры армирующих балок в конструкции крыла мотылька (б)

конструкция которого оказалась весьма сложной, и были видны армирующие балки, ширина которых достигала 450–500 нм.

Заключение. Проанализировав полученные данные можно дать подробную информацию о структуре биологических объектов, что позволит изучить их более глубоко. Некоторые данные получены впервые и могут изменить представление о структуре данных биообъектов. Подобранные методики исследования могут стать основой для исследования более сложных биологических объектов, которые в связи со своей конструкцией и определенными свойствами могут затруднить их исследования с помощью АСМ. С помощью АСМ можно не только исследовать морфологию, но и предоставить дополнительную информацию о размерах, распределении объектов на поверхности, их локальных свойствах и т. д. Также помимо описанных в данной статье исследований ведутся работы по изучению подобных биологических объектов с помощью АСМ в жидкости и опыты с целью выявления проводящих свойств некоторых биологических объектов.

Список использованных источников

1. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : Техносфера, 2005. – 116 с.
2. Carpick, Robert W. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy / Robert W. Carpick // Chemical Reviews. – 1997. – Vol. 97, N 4. – P. 1163–1169.
3. Dawn, Bonnell Ed. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy : Theory, Techniques, and Applications / Bonnell Ed. Dawn. – Wiley-VCH. – 2nd ed. – 2000.
4. Gadegaard, N. Atomic force microscopy in biology: technology and techniques / N. Gadegaard // Biotechnic & Histochemistry. – 2006. – Vol. 81, N 2–3. – P. 87–97.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY INVESTIGATION OF HUMAN MESENCHYMAL STEM CELLS

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

¹Belorussian State Medical University, Minsk, Belarus

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

³University of Munster, Munster, Germany

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

We report here about the mesenchymal stem cells investigations by combined fluorescence microscopy and atomic force microscopy. The pulsed force mode for atomic force microscope was used to determine mesenchymal stem cells mechanical properties (local stiffness and adhesion).

Introduction. The atomic force microscopy (AFM) has a great potential for high resolution imaging biological cells. Moreover using AFM opens up exciting new possibilities for investigating the mechanical properties (stiffness, elasticity, and hardness) of a wide variety of biological cells in relation with dynamic processes and cellular functions [1]. Here the actin cytoskeleton and mechanical properties of human mesenchymal stem cells (hMSC) were studied using fluorescence microscopy and atomic force microscopy.

Human bone marrow stromal cells, also referred as mesenchymal stem cells, are able to differentiate along multiple lineage such as chondrocytes, osteoblasts, adipocytes, myocytes and astrocytes. Mesenchymal stem cells are rare residents in the bone marrow, can be rapidly expanded *ex vivo*. Because of their ability to migrate to sites of tissue injury, mesenchymal stem cells have emerged as a promising therapeutic modality for tissue regeneration and repair. Moreover mesenchymal stem cells have immune suppression properties, therefore there are numerous clinical trials using mesenchymal stem cells to prevent and treat graft-versus-host disease after hematopoietic stem cells transplantation.

Detailed characterization of hMSC mechanical properties such as elasticity, adhesion and stiffness, cytoskeleton organization and cell shape is required to realize their promising potential for development of new therapies for regenerative medicine and stem-cell-based tissue engineering.

Experimental. To get bone marrow-derived mesenchymal stromal cells, we obtained mononucleated cells from bone marrow aspirates. Mononuclear cells were separated by gradient density centrifugation, washed three times in RPMI-1640. Then isolated cells were resuspended at $1-5 \cdot 10^6/\text{mL}$ in RPMI-1640 containing 10% FCS, L-Glutamine and antibiotics in 25 cm^2 flasks and placed in an incubator set at 37°C and 5% CO_2 with 90% humidity. The cells were fed every 7 days by replacing 90% of the supernatant with fresh medium with additives. When a confluent layer of stromal cells had formed, the cells were detached by treatment with trypsin-EDTA solution, washed once in RPMI-1640 with 10% FCS, resuspended in fresh medium containing additives, and placed in an identical flask.

For AFM mesenchymal stromal cells were detached, resuspended in full medium and were seeded in Petri dishes with mica. After 20 hour of incubation cells were fixed with 2% glutaraldehyde for 30 min. Then mesenchymal stromal cells were washed five times in phosphate-buffered saline, dehydrated in a graded series of ethanol and air dried.

All data were obtained on a Nanoscope (R) IIIa MultiMode atomic force microscope (Digital Instruments/Veeco). Force modulation mode (FMM) was used to study mechanical properties (local stiffness and adhesion) of the hMSCs. The FMM is a non-resonant, intermediate contact mode of AFM. When working in FMM, an additional sinusoidal modulation to the cantilever with user-selectable frequency, which is far below the resonance frequency of the cantilever is applied while the tip scans the surface. The AFM capabilities can be extended by using FMM, which enables to obtain information about relative difference in cell surface elasticity with nanometer-scale resolution. The images were acquired by using silicon nitride cantilevers (NSC12/50) with a nominal force constant of 0.65 N/m (NT-MDT, Zelenograd, Russia). The measurements were performed in air at room temperature. SFM images were processed with the Nanoscope software (Digital Instruments/Veeco).

Results and Discussion. The SFM investigations of hMSC exhibited a considerable range of morphologies as well as spreading and the lengthened shape of cells. Fig. 1 shows spindle shaped and star shaped hMSC. As seen from Fig. 1 bright region of the nucleus is surrounded by bright areas of fibers. Cells possess irregularly shaped flat lamellipods. For the spindle shaped cell the height of the nuclear region varies from 400 nm to $1 \mu\text{m}$, whereas lamellipodia thickness varies from 150 to 340 nm. For star shaped cell nuclear region height is about 400–800 nm with lamellipodia thickness from 180 to 300 nm. Lamellipodia contain orthogonally arranged actin networks at hMSC peripheries.

Zoomed area on the nucleus of star shaped cell is shown in Fig. 2, 3. The area around nucleus looks like a smooth fiber mesh. Zooming in on the nucleus the granular structure of elongated bundles of actin filament with granule size of from 20 to 70 nm is visualized.

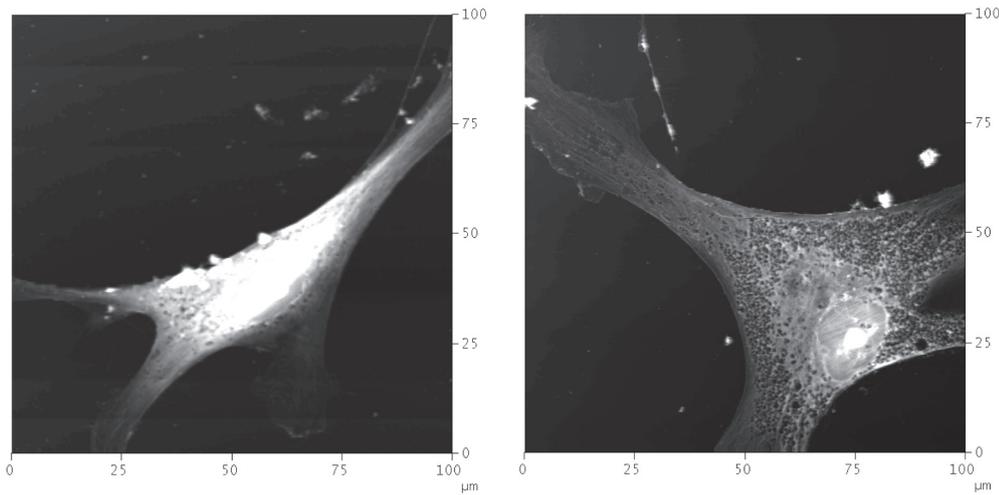


Fig. 1. AFM-images of human mesenchymal stem cells

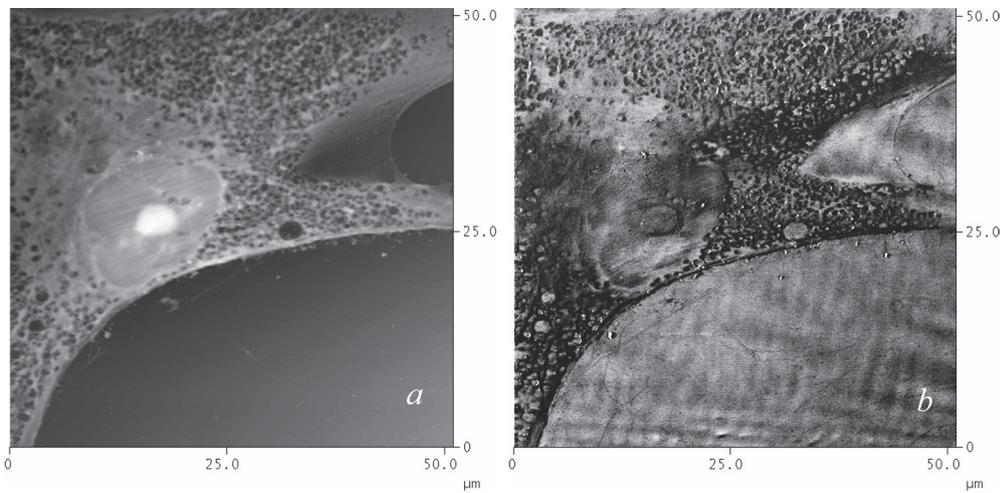


Fig. 2. AFM images of human mesenchymal stem cell: contact mode topography (a) and force modulation image (b)

The hMSCs were stained with Alexa Fluor 633 phalloidin to identify *F*-actin and anti- α -tubulin Alexa Fluor 488-MAT to identify tubulin (Fig. 4). According to the hMSC fluorescent images microfilaments are linear in form and mostly are localized over the nucleus. Microtubules more often appear curved in form and span large regions of hMSCs. Mechanical properties of hMSC most likely are regulated by the actin cytoskeleton, its structure and dynamics [2, 3].

The topographic and adhesion images of the area over nucleus are presented in Fig. 2, 3. AFM images demonstrate many parallel actin bundles extending throughout the nuclear region.

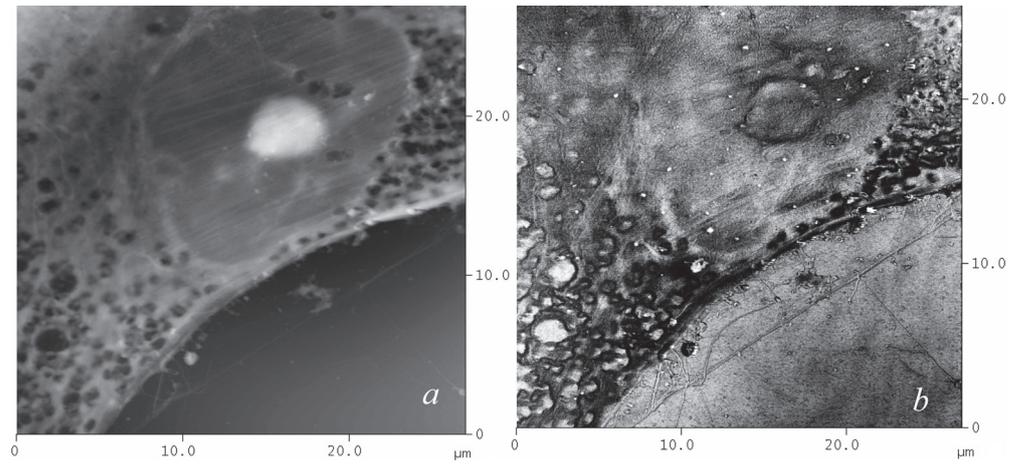


Fig. 3. AFM images of human mesenchymal stem cell: contact mode topography (a) and force modulation image (b)

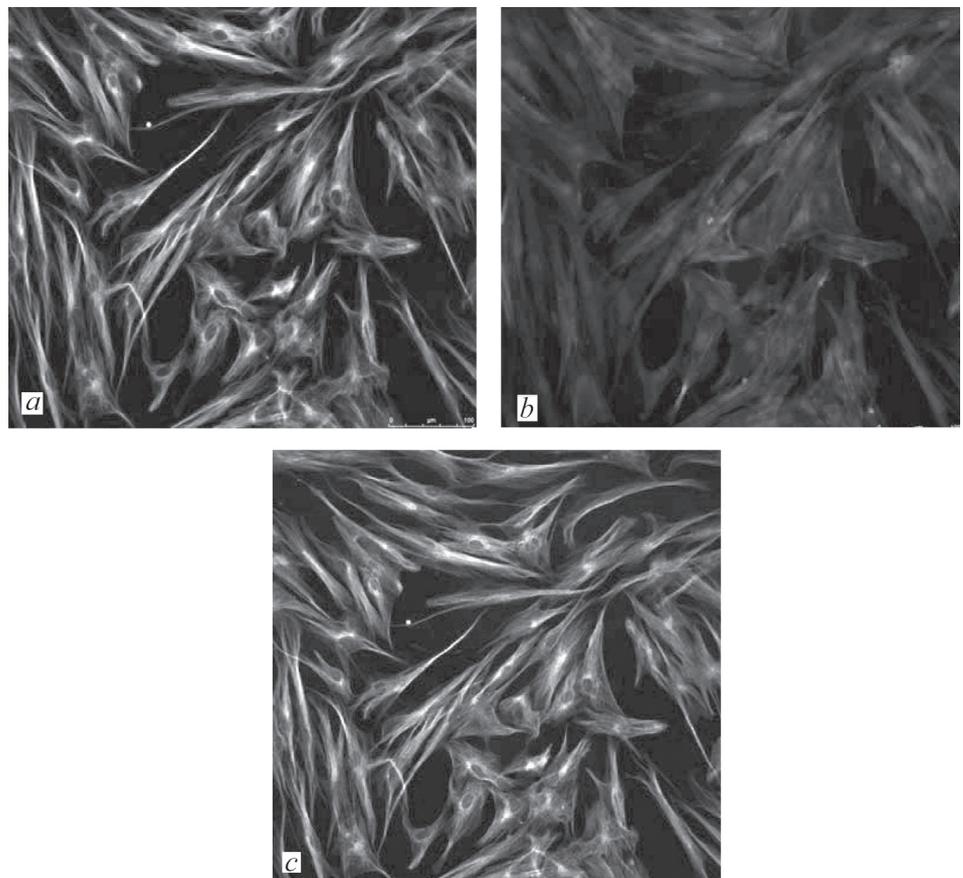


Fig. 4. Fluorescent images of the MSCs stained with Alexa Fluor 633 phalloidin to identify *F*-actin (a) and anti- α -tubulin Alexa Fluor488-MAT to identify tubulin (b); combination of two images (a and b) (c)

Darker parts in the adhesion image correspond to low adhesion value. The nucleus appears to be distinctly softer than the flat lamellipodia.

This study demonstrates that the pulsed force mode for atomic force microscope combined with fluorescence microscopy opens up possibilities for investigating the mechanical properties of hMSCs in relation with cytoskeleton organization.

References

1. Past, present and future of atomic force microscopy in life sciences and medicine / P. Parot [et al.] // J. Mol. Recognit. – 2007. – Vol. 20. – P. 418–431.
2. Titushkin, I. Modulation of cellular mechanics during osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells / I. Titushkin, M. Cho // Biophysical Journal. – 2007. – Vol. 93. – P. 3693–3702.
3. Monitoring of mechanical properties of serially passaged bovine articular chondrocytes by atomic force microscopy / M. Wozniak [et al.] // Micron. – 2009. – Vol. 40. – P. 870–875.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АТОМНО-СИЛОВОЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА С ВНЕДРЕНИЕМ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС В БЕЛОРУССКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ МЕДИЦИНСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

**М. В. Гольцев, Л. В. Кухаренко, В. Г. Лещенко,
М. В. Гольцева, Д. В. Кудрицкий**

Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

Приведены примеры изучения процессов адгезии и агрегации тромбоцитов, функциональных перестроек при некрозе и апоптозе клеток, топографии поверхности микрохирургического инструмента с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) в совокупности с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА).

Введение. Состояние поверхности биологических объектов отражает протекание в них ряда физико-химических процессов, приводящих к изменению химического состава и собственно структуры. Физико-механические и эксплуатационные характеристики современных прогрессивных материалов и инструментов в медицине также в основном определяются структурой и фазовым состоянием рабочей поверхности. В последнее время для изучения топографии, морфологии и микрорельефа поверхности различных по природе структур, все чаще наряду с РЭМ-РСМА находит применение атомно-силовая микроскопия с возможностью трехмерного изображения, анализа профилей сечения поверхности и гистограммами элементов рельефа [1]. Анализ рельефа при этом можно проводить как контактным, так и бесконтактным методом

с использованием различных зондов, при этом в АСМ методиках имеется огромное преимущество перед РЭМ при подготовке образцов биологических объектов. Современные исследования биологических структур и перспективных материалов в медицине с применением новейшего оборудования и компьютерных комплексов основываются именно на результатах научных достижений в областях физики и биофизики и должны быть применены в научных исследованиях и учебном процессе в медицинском высшем учебном заведении. Экспериментальная база одного университета ограничена наличием указанной аппаратуры вследствие как высокой стоимости данной техники, так и высоких требований к обслуживанию научных экспериментов. Наша практика показала, что данная проблема может быть решена благодаря академическому сотрудничеству между отечественными и зарубежными университетами и научными учреждениями [2].

Инновации в системе высшего образования направлены на преобразование традиционного учебного процесса в проблемно-исследовательский с переходом от объяснительно-иллюстративного способа обучения к активно-деятельному, при котором студент из объекта превращается в субъект познавательной деятельности. В рамках этого процесса задача преподавателя – поставить перед студенческой аудиторией проблему, дать необходимые консультации и направления организации самостоятельной работы, начать постепенный отход от накопительно-консервативной модели формирования содержания учебных дисциплин и учебно-методических комплексов к креативному обучению.

Результаты и их обсуждение. При изучении биологических структур объектом исследования выступали процессы адгезии и агрегации тромбоцитов в норме. Исследования проводились с помощью атомно-силового микроскопа (DimensionTM 3000 и Nanoscope IIIa). Результаты исследований включены в учебно-методическое пособие «Метод атомно-силовой микроскопии в исследовании процессов адгезии и агрегации тромбоцитов в норме», где также рассмотрены общие характеристики и ультраструктура тромбоцитов и представлены современные представления о механизмах агрегации тромбоцитов и тромбообразования. На примере полученных АСМ-изображений активированных тромбоцитов при их соприкосновении с чужеродной поверхностью показывается, что адгезия тромбоцитов и их последующее распластывание на поверхности слюды приводят к образованию двух разных актиновых структур, филоподиям и ламеллоподиям, и приводятся их метрические характеристики на нанометровом уровне (рис. 1). Результаты исследований доступны для показа студентам в интерактивном режиме на электронном носителе.

Результаты АСМ-исследований также используются при изучении студентами апоптоза, когда в качестве его индуктора выступает окислительный стресс. В процессе изучения морфологических изменений, сопровождающих функциональные перестройки при некрозе и апоптозе, индуцированных окислительным стрессом, студенты смогут непосредственно работать с изображениями клеток, полученными с помощью АСМ. Использование АСМ позволяет

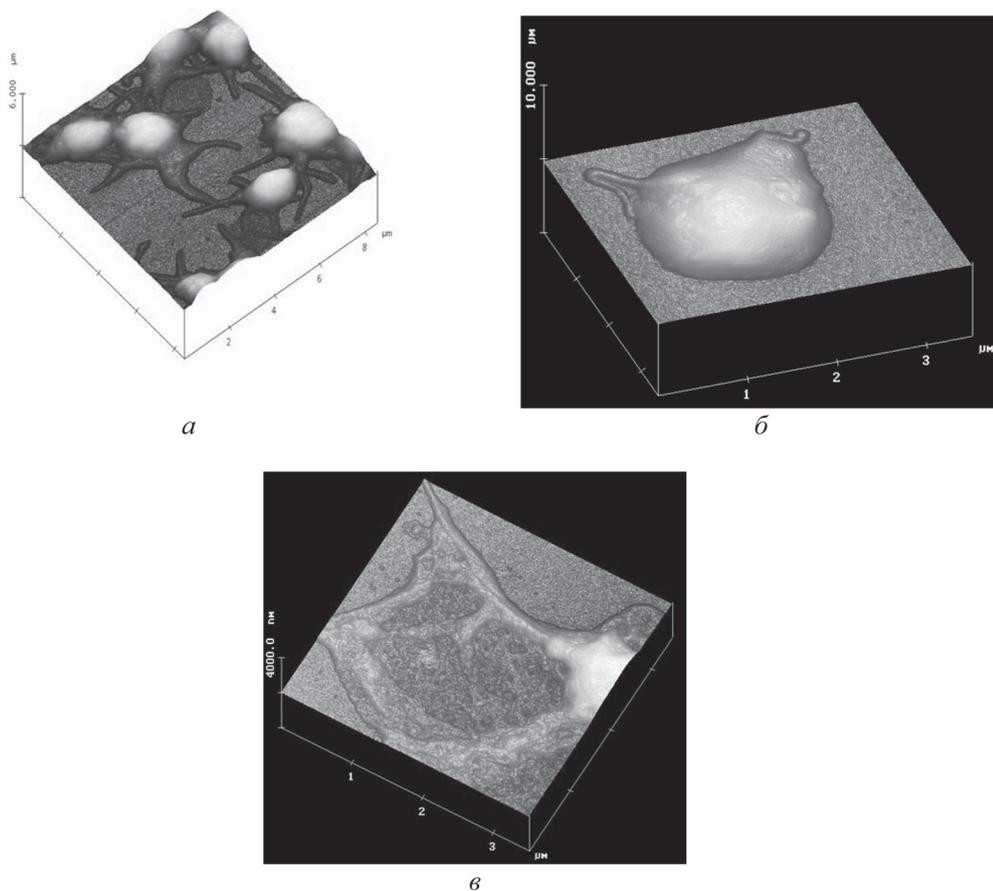


Рис. 1. Адгезия и распластывание тромбоцитов на поверхности слюды с образованием двух активных структур: *а* – адгезия и распластывание; *б* – филоподия; *в* – ламеллоподия

визуализировать характерные морфологические признаки апоптоза: сморщивание клетки и ее фрагментацию; локальные выпячивания наружной мембраны, под которыми находятся остатки фрагментированного ядра; образование апоптических телец (рис. 2).

Использование компьютерных технологий в лабораторном практикуме по медицинской и биологической физике позволяет знакомить студентов с АСМ-методами исследований в интерактивном режиме. АСМ-изображения исследуемого биообъекта в электронном виде передаются студенту, который обрабатывает их в зависимости от поставленной перед ним в данной лабораторной работе задачи через рабочее окно компьютерной программы WSxM, допускающей многооконный интерфейс. Программа предоставляет также широкий набор различных математических функций обработки и анализа данных АСМ-изображений, студент может выполнить усреднение по строкам, убрать точечные выбросы и средний наклон, осуществить подсветку изображения и выбрать цветовую палитру (рис. 3).

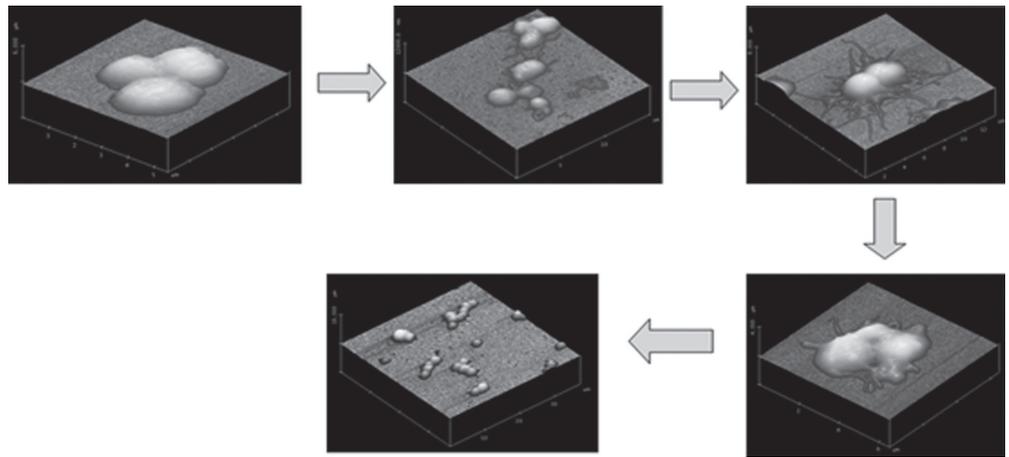


Рис. 2. АСМ-изображения морфологических признаков апоптоза: клетка; сморщивание клетки; фрагментация; локальные выпячивания наружной мембраны, под которыми находятся остатки фрагментированного ядра; образование апоптических телец

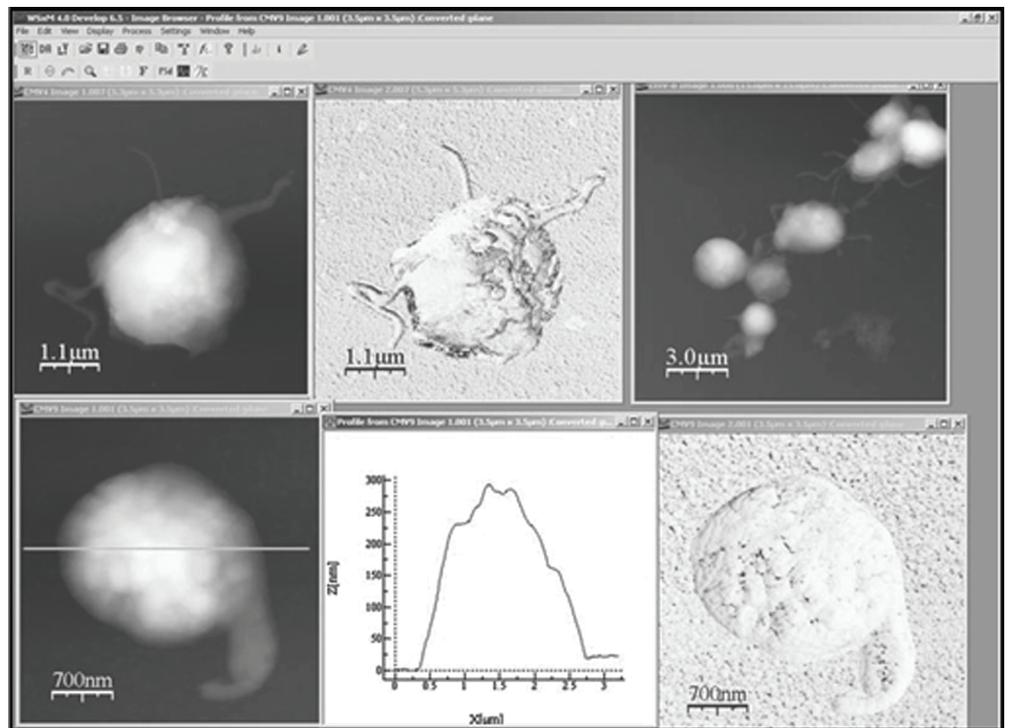


Рис. 3. Рабочее окно программы WSxM для математической обработки АСМ-изображений. В окне программы представлены АСМ-изображения тромбоцитов человека

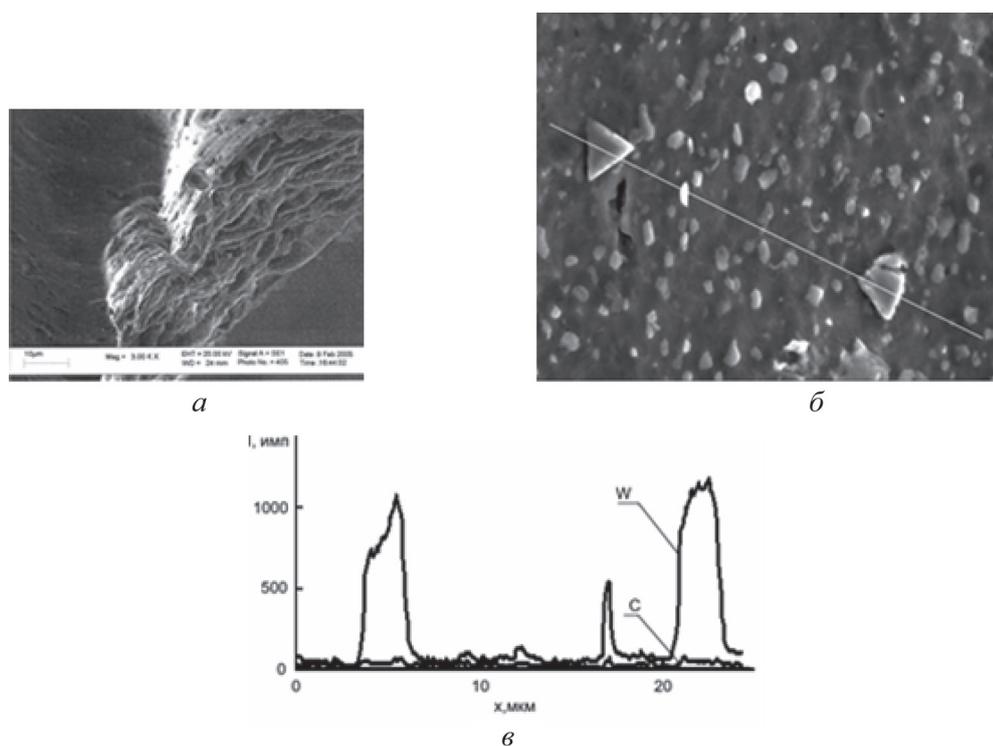


Рис. 4. Результаты РЭМ-РСМА исследований зубного бора из стали ХВ5 после имплантации ионами N^+ флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ ион/см²: *a* – общий вид и топография поверхности бора; *б* – растровая микрофотография; *в* – распределение *W* и *C* вдоль линии

При создании современного медицинского хирургического инструментария вследствие его уникальности и поэтому высокой стоимости на первый план выходят технологии получения приповерхностных слоев, обладающих высокой твердостью, износостойкостью и химической инертностью. Методики АСМ и РЭМ также выступают здесь на передний план при исследовании структурно-морфологических изменений в поверхностном слое разнопланового хирургического инструмента, изготовленного из инструментальной легированной стали, при различных методах его модификации и упрочнения с целью возможного увеличения работоспособности.

С учетом все более широкого применения ионно-лучевой обработки поверхности микрохирургического инструмента вследствие таких преимуществ метода, как сохранение микрогеометрических параметров поверхности изделий и стерильности ионной обработки, упрочнение связывается с целым рядом структурно-фазовых превращений, происходящих в приповерхностных слоях, что было описано в работе [3]. В этом случае практический интерес представляют собой не только рельеф и профиль распределения элементов рельефа, что вкупе с возможностью демонстрации трехмерного изображе-

ния и гистограмм элементов рельефа удовлетворительно достигается АСМ-методами, например с использованием атомно-силового микроскопа марки NT-206 контактным методом зондом серии CSG-100, но и изучение структурно-фазового состоянием рабочей поверхности, что достигается применением РЭМ-РСМА методов с помощью растрового электронного микроскопа «LEO 1455 VP» с рентгеноспектральным микроанализатором «Röntec» (рис. 4).

Заключение. Применение современных компьютерных технологий при обработке данных АСМ и РЭМ позволяют создавать трехмерные изображения, представлять профили сечения поверхности и гистограммы элементов рельефа. Применение АСМ позволяет проводить анализ рельефа как контактным, так и бесконтактным методом с использованием различных зондов. Также, в отличие от РЭМ-РСМА методик, применение АСМ позволяет полностью исключить риск поражения ионизирующим излучением. У АСМ-методик имеются огромное преимущество перед РЭМ при подготовке образцов биологических объектов – не требуется создавать специальный подслон. Однако исследования методом РЭМ-РСМА в совокупности с вышеуказанными методами изучения поверхностных слоев показало актуальность при выявлении образования специфических видов топографии поверхности и профилей распределения компонентов в изучаемых структурах. Таким образом, применение АСМ в совокупности с РЭМ-РСМА, позволяет проводить комплексные исследования как биологических, так и твердотельных структур.

Использование результатов научных исследований поверхностей различного типа структур с применением АСМ и РЭМ-РСМА, применение компьютерных технологий в качестве симуляторов дорогостоящей физической аппаратуры в лабораторном практикуме по медицинской и биологической физике, внедрение возможностей межвузовского сотрудничества позволяют проводить процесс обучения студентов на качественно новом уровне, знакомить их с новыми современными методами изучения медико-биологических объектов [4].

Список использованных источников

1. Модификация структуры и механических свойств Al, Ni, Cu при облучении ионами аргона высокой энергии / М. В. Гольцев [и др.] // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : сб. ст. Междунар. научн. конф., Минск, 25–27 июня 2008 г. / редкол.: С. Н. Черенкевич [и др.]. – Минск : БГУ, 2008. – Ч. 2. – С. 358–360.
2. Гольцев, М. В. Концепция организации научно-исследовательской работы студентов в рамках международного академического сотрудничества университетов / М. В. Гольцев, Л. Ю. Герасимович, М. В. Гольцева // Актуальные проблемы бизнес образования : материалы 8-й Междунар. научно-практич. конф., Минск, 23–24 апр. 2009 г. / редкол.: В. А. Апанасович [и др.]. – Минск : БГУ, 2009. – С. 88–90.
3. Goltsev, M. Ion-plasma modification of microsurgery instrument in stomatology / M. Goltsev, N. Rudkova // Second International Scientific Conference of Med. Stud. And Young Doctors, Bialystok, 27–28 apr. 2006. – Bialystok, Poland, 2006. – P. 63–64.
4. Гольцев, М. В. Об использовании результатов научных исследований в учебном процессе / М. В. Гольцев [и др.] // II Конгресс физиков Беларуси : материалы, Минск, 3–5 ноября 2008 г. / НАН Беларуси ; редкол.: П. А. Апанасевич [и др.]. – Минск, 2008. – С. 11.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА МОРФОЛОГИЮ И УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК

М. С. Судас¹, Е. С. Дрозд¹, А. Э. Станкуть², С. А. Чижик¹,
П. А. Красочко², М. С. Струк²

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

²Институт экспериментальной ветеринарии им. С. Н. Вышелесского,
Минск, Беларусь

Введение. В последнее десятилетие особое внимание уделяется изучению взаимодействия наночастиц с биологическими клетками. Наиболее перспективной и малоизученной областью применения наночастиц является медицина. Благодаря уникальным свойствам наночастицы серебра, цинка, меди и многие другие применяются против некоторых вирусов [1], для лечения ожогов [2], уничтожения опухолевых клеток [3], а также в качестве средств для доставки лекарственных препаратов к больному органу [4].

Известно, что наночастицы могут оказывать влияние на функциональное состояние клеток. Одним из методов, который может быть применен для оценки состояния клеток, является атомно-силовая микроскопия (АСМ) [5]. Она позволяет не только визуализировать, но и оценить изменения механических характеристик исследуемых объектов. В настоящее время в Институте экспериментальной ветеринарии им. С. Н. Вышелесского ведется работа по разработке комплексного препарата с иммуностимулирующим эффектом для профилактики и терапии инфекционных заболеваний животных на основе наночастиц биоэлементов.

Известно, что вирусы проникают в клетку за счет специальных молекулярных структур, находящихся на их поверхности, затем транслируют в клетку собственную генетическую информацию в виде макромолекул белков и нуклеиновых кислот и выходят из нее в межклеточное пространство, лимфу или кровь. Проникновение в клетку и репродукция вирусов зависят от интенсивности энергетического метаболизма клетки и биохимических изменений, происходящих в клеточной мембране и цитоскелете [6].

Разработчиками препарата предлагается использовать два типа наночастиц: серебро и оксид цинка, поскольку ранее было показано, что наночастицы серебра способны ингибировать все *E. coli*, *Coliforms* и *Fungi*, а также клетки *Vibrio cholerae* (холерного вибриона) [1]. Наночастицы оксида цинка способны к ингибированию процесса репликации вирусов [6]. Применение цинка в любой фазе вирусной репликации прекращает формирование нового вируса. Однако цинк обладает иммуностимулирующим эффектом, при небольших концентрациях этого вещества функции иммунной системы восстанавливаются [7]. Цинк участвует в регуляции процессов активации лимфоидных клеток, пролиферации и апоптоза [8].

Цель работы – оценить влияние наночастиц серебра и цинка на структуру поверхности и упругие характеристики клеток, в частности на культуру клеток MDBK (клетки почек быка).

Материалы и методы исследования. Для изучения влияния наночастиц на клетки использовали наночастицы нитрата серебра (AgNO_3) и наночастицы оксида цинка (ZnO). Культуру клеток MDBK на ростовой поверхности инкубировали с раствором наночастиц AgNO_3 и раствором наночастиц ZnO при комнатной температуре $22\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Затем клетки фиксировали 1,5%-ным глутаровым альдегидом в течение 30 мин, после чего двукратно отмывали раствором фосфатного буфера (PBS), а затем дважды – дистиллированной водой, и наносили на предметные стекла.

Оценку средних размеров клеток и локального модуля упругости клеток до и после их инкубации с наночастицами проводили при температуре $37\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь), в контактном режиме сканирования с использованием зонда CSC38 («MicroMash»), радиусом закругления 41 нм и жесткостью консоли 0,03 Н/м.

Результаты и их обсуждение. Исследование морфологии клеток линии MDBK показало, что в результате взаимодействия наночастиц AgNO_3 с клетками (рис. 1, а, б) наблюдаются структурные изменения их поверхности и увеличение линейных размеров на 30% по сравнению с контрольным образцом (рис. 2, а, б). Это может быть связано с проникновением наночастиц в клетки.

В результате взаимодействия наночастиц ZnO с клетками MDBK (рис. 1, в, г) наблюдаются изменения размеров, формы и структуры поверхности клеток. Поверхность клеток неоднородная, с ярко выраженными образованиями, что, возможно, связано с их повреждением. Значения диаметра клеток данного образца на 8% выше диаметра клеток контрольного образца.

Помимо исследования поверхности клеток была проведена оценка их упругих характеристик. Установлено, что наночастицы ZnO существенно не влияют на значение локального модуля упругости клеток (см. таблицу), а при воздействии наночастиц AgNO_3 имеет место снижение значения данного параметра.

Средние значения диаметров и модуля упругости клеток MDBK

Образец клеток	Средний диаметр, мкм	Модуль упругости, кПа
Контроль	3,4	150,17 ± 14,06
AgNO_3	4,5	117,53 ± 6,84
ZnO	3,7	142,10 ± 17,94

Эти изменения, возможно, связаны с окислительно-восстановительными свойствами, присущими благородным металлам. Было показано, что наночастицы серебра увеличивают концентрацию активных форм кислорода [6]. Активные формы кислорода, в свою очередь, инициируют процесс перекисного окисления липидов (ПОЛ). Активация процессов ПОЛ, независимо от факто-

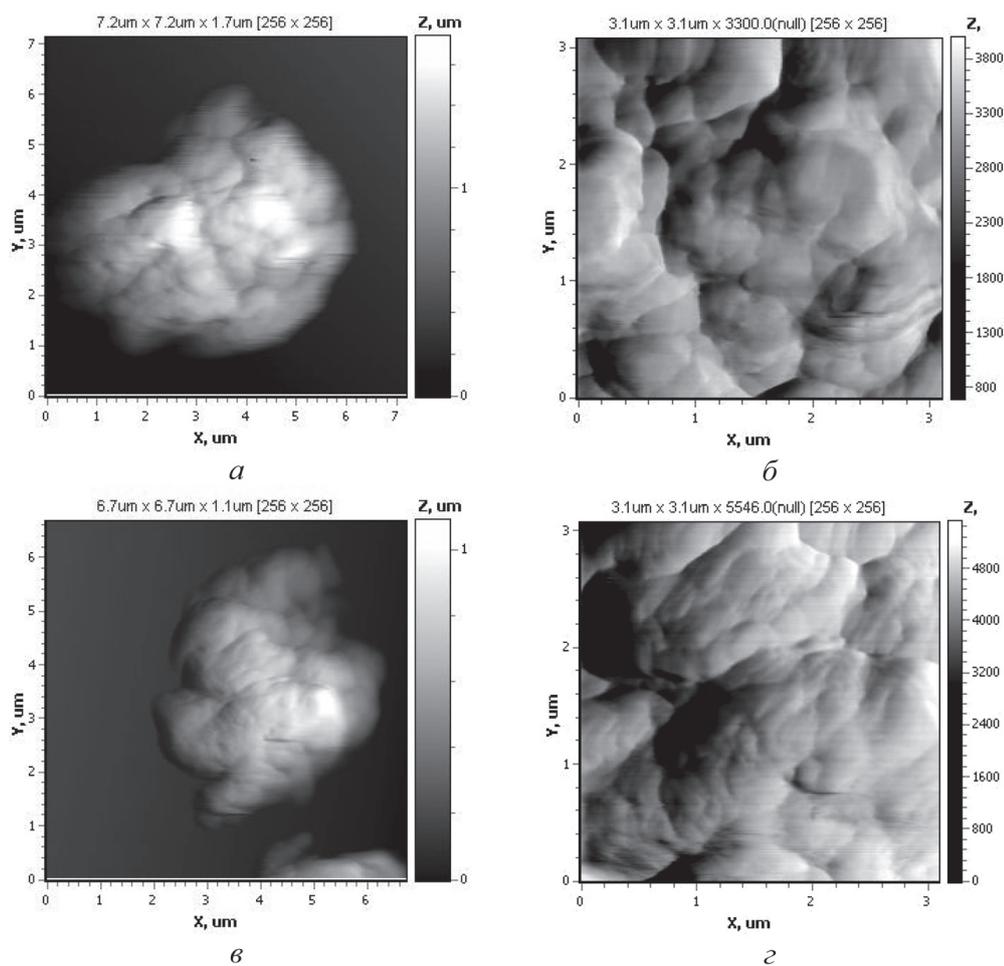


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности клеток MDBK после инкубации с наночастицами AgNO₃ (*a*, *б*); после инкубации с наночастицами ZnO (*в*, *г*): *a*, *в* – топография поверхности; *б*, *г* – изображения в режиме латеральных сил. Область сканирования: *a* – 7,2 × 7,2 мкм²; *б* – 3,1 × 3,1; *в* – 6,7 × 6,7; *г* – 3,1 × 3,1 мкм²

ров индукции, может вести к деструктивным изменениям в клетках, что связано с накоплением продуктов, способных инактивировать мембранные ферменты, нарушать белок-липидные взаимодействия в мембранах, образовывать межмолекулярные шивки, изменять вязкость липидной фракции, что препятствует образованию фермент-субстратного комплекса [9]. Таким образом, воздействие наночастиц серебра может приводить к изменению в структуре мембраны, а в случае больших концентраций – даже к гибели клетки.

Таким образом, установлено, что наночастицы ZnO в отличие от наночастиц AgNO₃ оказывают более сильное влияние на морфологические и структурные особенности клеток. Однако их влияние на упругие характеристики клеток не столь велико, как наночастиц AgNO₃.

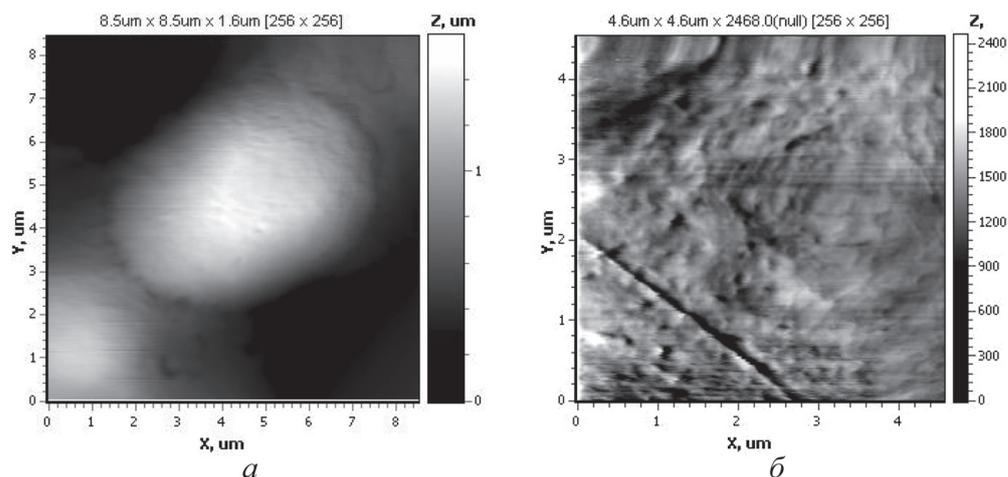


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности клеток MDBK: *a* – топография поверхности (область сканирования $8,5 \times 8,5$ мкм²); *б* – изображение в режиме латеральных сил (область сканирования $4,6 \times 4,6$ мкм²)

Заключение. Проведенные исследования влияния наночастиц на клетки линии MDBK позволили установить, что в результате воздействия наночастицы AgNO_3 и ZnO модуль упругости клеток уменьшается. Изменения, вызванные взаимодействием наночастиц ZnO с клетками, затрагивают структуру поверхности мембраны и средний размер клеток. При этом наночастицы AgNO_3 оказывают воздействие как на структурные, так и на упругие характеристики клеток. Данные изменения связаны с усилением процессов перекисного окисления липидов.

На основании полученных результатов можно заключить, что наночастицы AgNO_3 могут быть рекомендованы для разработки противовирусных препаратов, а наночастицы ZnO – для разработки комплексного препарата с иммуностимулирующим эффектом для профилактики и терапии инфекционных заболеваний животных.

Список использованных источников

1. Some results in manufacturing of nanosilver and investigation of its application for disinfection / Nguyen Hoai Chau [et al.] // Sci. & Tech. – 2008. – P. 73–78.
2. Studies on manufacturing of topical wound dressings based on nanosilver produced by aqueous molecular solution method / Tran Thi Ngoc Dung [et al.] // J. Nanopart Res. – 2008. – N 7(5). – P. 1243–1245.
3. Preferential killing of cancer cells and activated human T cells using ZnO nanoparticles / C. Hanley [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – № 19(29). – P. 295103.
4. Нанотехнологии в биологии и медицине. Полимерные мицеллы / под ред. Е. В. Шляхто // Просто о науке [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа : <http://prostonauka.com/nano/nanotechnology-v-biologii-i-medicine/nanomaterialy/nanochasticy/polimernye-micelly>. – Дата доступа : 06.03.2012.

5. Kirmizis, D. Atomic force microscopy probing in the measurement of cell mechanics / D. Kirmizis, S. Logothetidis // International Journal of Nanomedicine. – 2010. – N 5. – P. 137–145.
6. Титов, Л. П. Вирусы и эукариотические клетки: стадии взаимодействия, стратегии экспрессии геномов, репродукция и исходы вирусной инфекции / Л. П. Титов // Мед. журн. БГМУ. – 2011.
7. Thomas, J. Webster Safety of Nanoparticles / J. Thomas // Springer. – 2009. – 239 p.
8. Dardenne, M. Zinc and immune function / M. Dardenne // Eur. J. Clin. Nutr. – 2002. – N 56. – Suppl. 3. – P. 20–23.
9. Ленинджер, А. Биохимия. Молекулярные основы структуры и функций клетки / А. Ленинджер // Мир. – 1974. – 956 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЛИМФОЦИТЫ ЧЕЛОВЕКА

М. С. Судас¹, Е. С. Дрозд¹, С. А. Чижик¹, Е. В. Жорник²,
Л. А. Баранова², Нгуен Хоай Тьяу³

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

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

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

Введение. В связи с применением наноматериалов в различных областях жизнедеятельности человека возникла необходимость изучения биологических эффектов различных наночастиц и нанокompозитных материалов, прежде всего их действия на организм человека и животных. Главная задача состоит в определении степени токсичности наночастиц для человека и, соответственно, потенциального риска использования наночастиц и препаратов на их основе. Наибольший интерес представляют исследования биологического действия металлических наночастиц, так как они наиболее часто служат объектом прикладных разработок в различных областях промышленности и медицины. За последнее десятилетие накоплены данные как о положительном (лечебный эффект), так и об отрицательном (стимуляция возникновения различных заболеваний) воздействии наночастиц металлов на живые организмы. Одним из наиболее популярных объектов исследований являются наночастицы серебра. Исследовательские работы проводятся, главным образом, на бактериях с целью определения антимикробной активности наночастиц [1–3]. Данные о действии наночастиц серебра (Ag) на высшие организмы весьма немногочисленны. Исследования на токсичность наносеребра показали, что жизнеспособность клеток при взаимодействии с наночастицами Ag зависит от типа клеток, размера наночастиц, их концентрации [4]. Известно, что при совместном воздействии наночастиц меди и серебра на микроорганизмы происходит усиление их антимикробных свойств [5].

Цель работы – провести оценку воздействия – наночастиц серебра на клетки иммунной системы – лимфоциты.

Материалы и методы исследования. Для исследования взаимодействия наночастиц серебра с лимфоцитами человека были выбраны наночастицы коллоидного раствора серебра (Ag), наночастицы нитрата серебра (AgNO_3) и раствор наночастиц меди и серебра (Cu + Ag).

Выделенные лимфоциты инкубировали с растворами наночастиц в течение одних суток, затем фиксировали в 1,5%-ном растворе глутарового альдегида в течение 30 мин, после чего двукратно отмывали раствором фосфатного буфера (PBS) (центрифугировали на 10 000 об/мин в течение 10 мин), затем дважды – дистиллированной водой, и наносили на предметные стекла.

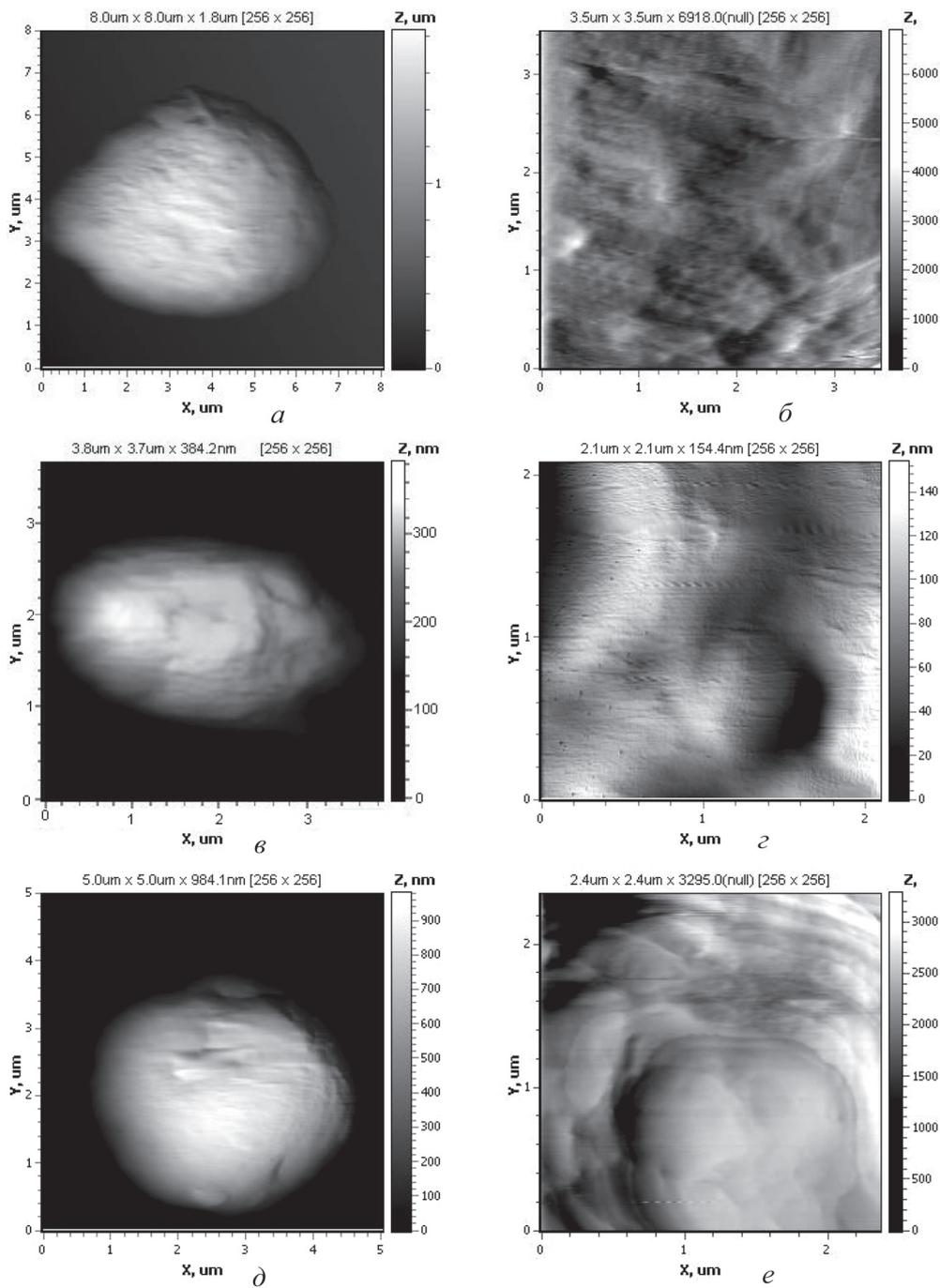
Оценку средних размеров клеток, структурных изменений поверхности мембран и упругих характеристик клеток до и после их инкубации с наночастицами проводили при температуре 37 °С с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «НТ-206» («МикроТестМашины», Беларусь), в контактном режиме сканирования с использованием зонда CSC38 («MicroMash»), радиусом закругления 41 нм и жесткостью консоли 0,03 Н/м.

Результаты и их обсуждение. Исследование морфологии лимфоцитов показало, что в результате взаимодействия наночастиц Ag с клетками наблюдались незначительные изменения в структуре поверхности клеток и увеличение их размеров на 6% по сравнению с контрольным образцом (см. рисунок, а, б).

Иное действие оказывали на клетки наночастицы AgNO_3 (см. рисунок, в, г). При воздействии данного типа наночастиц на лимфоциты изменялась форма клеток и структура поверхности клеточной мембраны. Кроме того, клетки увеличивались в размере на 16% по сравнению с контролем.

При взаимодействии лимфоцитов с наночастицами Cu + Ag обнаружено сильное повреждение клеток. Можно предположить, что оно связано с воздействием большой концентрации наночастиц. Однако не все клетки подвергались разрушению. Часть клеток не имела выраженных морфологических изменений поверхности (см. рисунок, д, е). Размер неповрежденных клеток был на 8% больше по сравнению с клетками контрольного образца.

Помимо исследования поверхности проведена оценка локальных упругих характеристик клеток. Расчет модуля упругости лимфоцитов проводили по модели Герца [6–8]. Исследования показали, что в случае воздействия наночастиц серебра (Ag) значение модуля упругости (E) выше в 1,4 раза относительно контроля. При этом имеет место увеличение линейных размеров клеток (см. таблицу). Возможно, такие изменения связаны с повреждением клеток в результате воздействия коллоидного раствора наночастиц. Известно, что ионы тяжелых металлов (ртуть, серебро, свинец) связывают SH-группы белков, в том числе мембранных ферментов и ионных каналов, вызывая их инактивацию.



АСМ-изображения поверхности лимфоцитов человека при температуре после инкубации: *a, б* – с наночастицами Ag; *в, г* – с наночастицами AgNO₃; *д, e* – с раствором наночастиц Cu + Ag. Область сканирования: *a* – 8,0 × 8,0 мкм²; *б* – 3,5 × 3,5; *в* – 3,7 × 3,7; *г* – 2,1 × 2,1; *д* – 5,0 × 5,0; *e* – 2,4 × 2,4 мкм²

Значения модуля упругости клеток линии MDBK до и после инкубации с наночастицами

Образец	E, кПа
Контроль	244,67 ± 27,10
Ag	174,76 ± 18,14
AgNO ₃	155,19 ± 15,56
Cu + Ag	140,87 ± 18,98

Установлено также, что локальный модуль упругости лимфоцитов после инкубации их с наночастицами AgNO₃ в 1,57 раза, а после воздействия Cu + Ag в 1,74 раза ниже модуля упругости контрольного образца (см. таблицу).

Таким образом, установлен различный эффект от воздействия наночастиц серебра и его производных на клетки иммунной системы человека. Растворы Cu + Ag и AgNO₃ влияют как на морфологию, так и на упругие характеристики лимфоцитов. При этом наночастицы Cu + Ag оказывают более сильное воздействие на морфологию, структурные особенности клеток и модуль упругости, чем наночастицы AgNO₃.

Заключение. В результате проведенного комплексного анализа влияния наночастиц серебра на поверхностную структуру и физико-механические свойства лимфоцитов было установлено, что исследуемые наночастицы оказывают влияние на упругие свойства клеток. В результате воздействия клетки становятся более эластичными, кроме того, увеличиваются их линейные размеры. Эти изменения могут быть обусловлены повреждением клеток. При этом исследование влияния наночастиц коллоидного раствора серебра не выявило существенных изменений в значениях модуля упругости. Наибольшее влияние на клетки оказали наночастицы металлов Cu + Ag. Это позволяет предположить, что токсический эффект от воздействия наночастиц серебра зависит от того, в каком виде они находятся в растворе, коллоидный ли это раствор серебра, или соли серебра (нитраты серебра), или смесь металлов.

Список использованных источников

1. Some results in manufacturing of nanosilver and investigation of its application for disinfection / Nguyen Hoai Chau [et al.] // *Sci. & Tech.* – 2008. – С. 73–78.
2. Metal-Based Drugs / M. Oka [et al.] // *Langmuir.* – 1994. – N 1. – P. 511.
3. Studies on manufacturing of topical wound dressings based on nanosilver produced by aqueous molecular solution method / Tran Thi Ngoc Dung [et al.] // *J. Nanopart Res.* – 2008. – N 7(5). – P. 1243–1245.
4. Thomas, J. Webster Safety of Nanoparticles / J. Thomas // Springer. – 2009. – 239 p.
5. Мосин, О. В. Физиологическое воздействие меди на организм человека [Электронный ресурс] / О. В. Мосин // *NanoWeek.* – 2008. – № 22. – Режим доступа : <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/fiziologicheskoe-vozddeistvie-nanochastits-medi-na-organizm-cheloveka>. – Дата доступа : 02.03.2012.
6. Hertz, H. J. fuer die Reine Angewandte Mathematik / H. J. Hertz. – 1881. – Vol. 92. – P. 156.
7. 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.
8. Mathur, A. B. Atomic force and total internal reflection fluorescence microscopy for the study of force transmission in endothelial cells / A. B. Mathur, G. A. Truskey, W. M. Reichert // *Biophys. J.* – 2000. – Vol. 78, N 4. – P. 1725–1735.

**НОВЫЕ МЕТОДИКИ СЗМ. МОДЕЛИРОВАНИЕ
МИКРО- И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАНЫХ**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ЗОНДОВ
В МИКРОСКОПИИ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ**

Е. Г. Борщаговский¹, У. Фишер², Т. Шмид³, Р. Зеноби³

¹*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
Киев, Украина*

²*Физический институт, Вестфальский университет Кайзера Вильгельма,
Мюнстер, Германия*

³*Лаборатория органической химии, Швейцарский федеральный
технологический институт, Цюрих, Швейцария*

В представленной работе рассматривается применение зондов, функционализированных дополнительными молекулами как новых Раман-активных зондов для микроскопии ближнего поля, а также реализация на их основе внутреннего стандарта для усиленного зондом комбинационного рассеяния.

Введение. Первое предложение использовать функционализированные зонды в сканирующей микроскопии ближнего поля (СМБП) было сделано вскоре после практической реализации ее как метода исследования [1, 2]. Целью помещения микрокристалла люминофора на острие зонда [3] была замена апертуры ярким «точечным» источником, так как светимость отверстия субволнового размера падает пропорционально четвертой степени его диаметра [4, 5].

Следующее предложение по функционализации зонда имело целью повысить разрешение за счет использования прямого Ферстеровского переноса энергии от молекулы-донора, помещенной на острие, к молекуле-акцептору, находящейся на поверхности исследуемой системы [6]. При таком переносе энергии появляется сигнал на частоте люминесценции акцептора, а разрешение ограничено Ферстеровским радиусом.

Предложение использовать специфические взаимодействия, вплоть до снятия запретов на излучательные переходы молекул, нанесенных на зонд, было высказано в работе [7], но практической реализации не получило. Реализация Ферстеровского переноса в СМБП в некоторой степени отвечает этой идее. Однако до использования разнообразных специфических взаимодействий, как

это реализуется в микроскопии атомных сил в силовой спектроскопии или при распознавании отдельных молекул [8], в СМБП дело еще не дошло.

Данная работа предлагает два подхода: с использованием функционализированных зондов в СМБП и с использованием усиленного зондом комбинационного рассеяния (УЗКР).

Результаты и их обсуждение. Возможность регистрации четкого сигнала комбинационного рассеяния от молекул, нанесенных на зонд [9], позволила вернуться к идее использования влияния специфических взаимодействий на регистрируемый в СМБП оптический сигнал. Очевидным требованием к реализации таких измерений является постоянство активных молекул, т. е. не только сохранение их количества, но и отсутствие их фотодеградация. Наилучшим вариантом являются молекулы хемисорбированные на зонде и возбуждаемые вне полос резонансов. Таким образом, люминесценция не является подходящим процессом для такого зонда в отличие от комбинационного рассеяния. В результате была предложена идея Рамановского зонда для СМБП, реализуемая на основе тиолов, адсорбированных на зонд [10].

Для демонстрации чувствительности такого зонда к окружающим условиям был проведен ряд измерений спектра комбинационного рассеяния тиофенола, нанесенного на зонд, находящийся в контакте с чистой поверхностью золота. Измерения проводились в нескольких разных точках и для контроля серии последовательных измерений в одной и той же точке (рис. 1).

Хорошо видно, что спектры, измеренные в разных точках свежееоторванной от слюды чистой золотой подложки, отличаются как наклоном, так и поведением

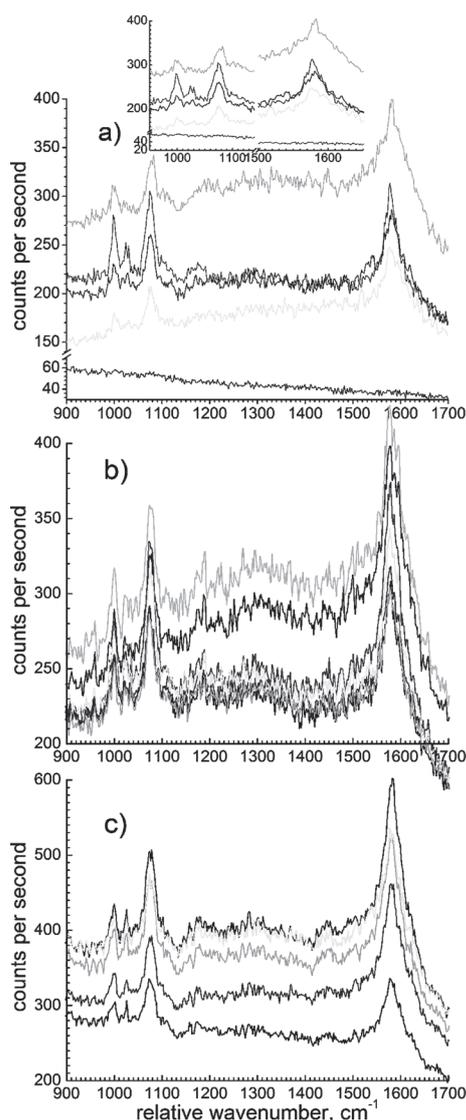


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния тиофенола, адсорбированного на зонде: *a* – при контакте в разных точках чистой золотой подложки (нижняя черная кривая – без контакта), на вставке разное положение пиков; *b, c* – последовательные измерения в двух разных точках. Интенсивность меняется вследствие долговременных флуктуаций интенсивности возбуждения

мелких деталей в районе пика (спектральное разрешение меньше $1,5 \text{ см}^{-1}$). В то же время спектры, измеренные в одной и той же точке с интервалом в 5–10 мин, хорошо воспроизводят друг друга вплоть до мелких деталей, подтверждая, что несоответствие мелких деталей в разных точках не является артефактом.

Таким образом, если спектры комбинационного рассеяния отличаются при контакте в разных точках номинально одинаковой поверхности золота, можно ожидать гораздо большей разницы при появлении любых дополнительных взаимодействий.

Однако даже отсутствие данных взаимодействий может принести большую пользу при использовании таких зондов в УЗКР. Несмотря на относительно долгую историю и яркие результаты, полученные данным методом, УЗКР в таком виде не является аналитическим методом исследования распределения материалов на поверхности. Это связано с тем, что регистрируемый сигнал пропорционален не только количеству активного вещества, но и локальному усиливающему фактору, чье распределение неизвестно. Для регистрации этого распределения можно использовать реперный сигнал от дополнительного материала, присутствующего в постоянном количестве в каждой точке измерения. Для реализации такой возможности именно функционализированный этим реперным материалом зонд является лучшей, если не единственной возможностью.

Единственным условием для реализации этой схемы является совпадение или пропорциональность локального поля на поверхности и на острие зонда при их контакте. Хотя из-за кривизны зонда система не является плоским конденсатором с постоянным полем внутри, простые модели и даже размерный анализ показывают, что поле на поверхности и на зонде пропорционально и зависит от малого в стандартной ситуации параметра – отношения ширины зазора к радиусу кривизны зонда [11]. Остальные условия, касающиеся стабильности сигнала, те же, что и для реализации Рамановского зонда.

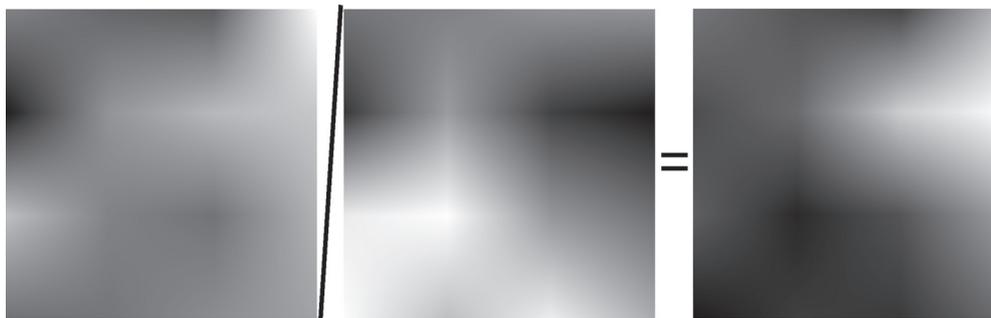


Рис. 2. Измеренные распределения интенсивности комбинационного рассеяния тиоафтола (линия 1381 см^{-1}) – числитель и тиофенола (линия 1002 см^{-1}) – знаменатель, а также результат нормализации, отвечающий за распределение тиоафтола

Для демонстрации работоспособности такого подхода был проделан эксперимент с помощью зонда, покрытого тиофенолом. Результат по нормализации карты распределения интенсивности комбинационного рассеяния тионафтола (линия 1381 см^{-1}) с помощью распределения интенсивности сигнала тиофенола (линия 1002 см^{-1}) показан на рис. 2.

Если распределения интенсивности разных линий тионафтола коррелируют между собой, распределение сигнала тиофенола существенно от них отличается. В результате нормированное распределение, которое соответствует распределению количества тионафтола, отличается от измеренного распределения интенсивности.

Заключение. В работе приведены примеры применения функционализированных зондов в СМБП. Показано, что регистрация сигнала комбинационного рассеяния от такого зонда несет дополнительную информацию о взаимодействии данного зонда с исследуемой системой а также позволяет регистрировать распределение локального усиливающего фактора, открывая путь для превращения УЗКР в аналитический метод исследования поверхности.

Список использованных источников

1. Pohl, D. W. Optical stethoscopy : image recording with resolution $\lambda/20$ / D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 44, N 7. – P. 651–653.
2. Development of 500 Å spatial resolution light microscope / A. Lewis [et al.] // *Ultramicrosc.* – 1984. – Vol. 13. – P. 227–232.
3. Lewis, A. A light source smaller than the optical wavelength / A. Lewis, R. Kopelman // *Science.* – 1990. – Vol. 247. – P. 59–61.
4. Bethe, H. A. Theory of diffraction by small holes / H. A. Bethe // *Phys. Rev.* – 1944. – Vol. 66, N 7–8. – P. 163–182.
5. Bouwkamp, C. J. On Bethe's theory of diffraction by small holes / C. J. Bouwkamp // *Philips Res. Rep.* – 1950. – Vol. 5, N 5. – P. 321–333.
6. Sekatskii, S. K. Single fluorescence centers on the tips of crystal needles : First observation and prospects for application in scanning one-atom fluorescence microscopy / S. K. Sekatskii, V. S. Letokhov // *Appl. Phys. B* – 1996. – Vol. 63. – P. 525–530.
7. The dependence of the symmetry (spin) forbidden photoluminescence of C60 molecules on their proximity to metal / I. Yurchenko [et al.] // *Ultramicrosc.* – 1995. – Vol. 61. – P. 259–263.
8. Chemical and biochemical analysis using scanning force microscopy / H. Takano [et al.] // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, N 10. – P. 2845–2890.
9. Bortchagovsky, E. G. A tetrahedral tip as a probe for Tip-enhanced Raman Scattering and as a Near-Field Raman Probe / E. G. Bortchagovsky, U. C. Fischer // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – Vol. 40. – P. 1386–1391.
10. Bortchagovsky, E. G. The concept of a near field Raman probe / E. G. Bortchagovsky, U. C. Fischer // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – P. 885–889.
11. Bortchagovsky, E. Internal standard for tip-enhanced Raman spectroscopy / E. Bortchagovsky, T. Schmid, R. Zenobi // *Nano Lett.* – В печати.

УЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ШТАМПА С ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫМ ПОКРЫТИЕМ

С. М. Айзикович, Л. И. Кренив

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

В работе рассмотрено численно-аналитическое решение задачи о внедрении горячего кругового в плане штампа с плоской подошвой в функционально-градиентное покрытие однородного термоупругого полупространства. Исследовано влияние различных сочетаний законов изменения термомеханических характеристик покрытия по глубине на деформацию поверхности покрытия и на распределение контактных напряжений

1. Постановка задачи о воздействии горячего кругового штампа на непрерывно-неоднородное полупространство. На поверхность Γ неоднородного полупространства Ω воздействует жесткий круговой в плане штамп-теплоизолятор, который вдавлируется в полупространство силой P . На контактной площадке $0 \leq r < a$ поддерживается постоянная температура и образуется тепловой поток, направленный внутрь неоднородного полупространства.

Далее будем полагать, что коэффициенты Ламе $M(z)$ и $\Lambda(z)$, и коэффициенты теплопроводности $\lambda_T(z)$ и линейного расширения $\alpha_T(z)$ являются непрерывными функциями координаты z , такими, что

$$\begin{aligned} 1. \quad & M(z) = M(-H) = M^S, \quad \Lambda(z) = \Lambda(-H) = \Lambda^S, \quad -\infty \leq z \leq -H \\ & \lambda_T(z) = \lambda_T(-H) = \lambda_T^S, \quad \alpha_T(z) = \alpha_T(-H) = \alpha_T^S. \\ 2. \quad & M(z) = M^C(z), \quad \Lambda(z) = \Lambda^C(z), \quad \lambda_T(z) = \lambda_T^C(z), \quad \alpha_T(z) = \alpha_T^C(z) \quad -H \leq z \leq 0 \\ 3. \quad & M^C(-H) = M^S, \quad \Lambda^C(-H) = \Lambda^S, \quad \lambda_T^C(-H) = \lambda_T^S, \quad \alpha_T^C(-H) = \alpha_T^S, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где H – толщина неоднородного слоя, индекс S соответствует подстилающему однородному полупространству, а C – неоднородному слою.

Под действием центрально приложенной силы P штамп переместится в направлении оси z на величину δ . Граничные условия при сделанных предположениях имеют вид

$$z = 0, \quad \tau_{zr} = \tau_{z\varphi} = 0, \quad \begin{cases} \sigma_z = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0, & r > a \\ w = -\delta(r) = -(\delta - \psi(r)), \quad \theta = \theta_0 & r \leq a \end{cases}. \quad (1.2)$$

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

На бесконечности при $(r, -z) \rightarrow \infty$ смещения, деформации и напряжения исчезают. Значения разности температур и теплового потока при этом также стремятся к нулю.

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow -\infty} (u, w, \varepsilon_r, \varepsilon_\varphi, \varepsilon_z, \varepsilon_{rz}, \sigma_r, \sigma_\varphi, \sigma_z, \tau_{rz}, \theta, \theta') &= 0, \\ \lim_{z \rightarrow \infty} (u, w, \varepsilon_r, \varepsilon_\varphi, \varepsilon_z, \varepsilon_{rz}, \sigma_r, \sigma_\varphi, \sigma_z, \tau_{rz}, \theta, \theta') &= 0. \end{aligned} \quad (1.3)$$

2. Общее решение системы интегральных уравнений задачи о воздействии горячего штампа на термоупругое неоднородное полупространство.

При построении системы интегральных уравнений осесимметричной смешанной задачи статической термоупругости воспользуемся преобразованием Ханкеля и методом моделирующих функций [1] и получим соотношения, выражающие зависимость величины смещения w и температуры θ через неизвестное распределение контактного давления $p(r)$ и теплового потока через контактную зону $\beta(r) = \left. \frac{\partial \theta(r, z)}{\partial z} \right|_{z=0}$.

$$\begin{cases} w(r, z) = \int_0^a p(\rho) \rho d\rho \int_0^\infty L_1^3(\gamma, z) J_0(\gamma \rho) J_0(\gamma r) e^{-\gamma z} d\gamma + \int_0^a \beta(\rho) \rho d\rho \int_0^\infty L_3^3(\gamma, z) J_0(\gamma \rho) J_0(\gamma r) e^{-\gamma z} d\gamma \\ \theta(r, z) = \int_0^a \beta(\rho) \rho d\rho \int_0^\infty L_3^5(\gamma, z) J_0(\gamma r) e^{-\gamma z} d\gamma \end{cases} \quad (2.1)$$

Здесь мы учли то, что контакт штампа с неоднородным основанием гладкий, т. е. $q(r) = 0, 0 \leq r \leq a$.

В рассматриваемой нами задаче упругие характеристики не зависят от температуры, поэтому решение системы (2.1) разобьем на два этапа.

На первом определим величину теплового потока и распределение температуры в неоднородном полупространстве.

После этого решим смешанную задачу о внедрении гладкого кругового штампа с плоской подошвой в неоднородное полупространство, деформированное воздействием найденного нами теплового потока через контактную зону.

Выражение для теплового потока имеет вид

$$\beta(r) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{1}{L_3^5(0)} \frac{1}{\sqrt{1-r^2}} + C \left[\frac{\operatorname{ch} A\lambda^{-1}}{\sqrt{1-r^2}} - A\lambda^{-1} \int_r^1 \frac{\operatorname{sh} A\lambda^{-1} t dt}{\sqrt{t^2 - r^2}} \right] \right\}. \quad (2.2)$$

Проанализируем деформацию поверхности неоднородного полупространства под действием локального статического нагрева. Согласно выражению (2.2), при отсутствии поверхностного механического воздействия получаем:

$$w_i(r, z) = \int_0^a \beta(\rho) \rho d\rho \int_0^\infty L_3^3(\gamma, z) J_0(\gamma \rho) J_0(\gamma r) e^{-\gamma z} d\gamma. \quad (2.3)$$

В случае однородного полупространства формула (2.3) позволяет выписать простые аналитические выражения для описания вертикального смещения поверхности полупространства при действии постоянной температуры. Мы рассматриваем установившийся процесс подвода тепла к полупространству при отсутствии его отвода через поверхность, поэтому форма поверхности описывается логарифмической функцией. Для определенности мы будем фиксировать некоторое значение r_0 на оси r , при котором $w_i(r_0, 0) = 0$.

$$w_i^S(r) = w_i^S(r, 0) - w_i^S(r_0, 0) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1-\rho^2}} J_0(\gamma\rho) \rho d\rho \int_0^\infty \frac{1}{\gamma} (J_0(\gamma r) - J_0(\gamma r_0)) d\gamma =$$

$$\begin{cases} \ln r_0/2 + \sqrt{1-r^2} - \ln(1 + \sqrt{1-r^2})/2 & r < 1 \\ \ln r_0/r & r > 1 \end{cases} \quad (2.4)$$

На рис. 1 представлено относительное изменение формы поверхности неоднородного полупространства под действием постоянной температуры, приложенной в пределах круга единичного радиуса. Обозначения кривых формируются следующим образом.

Последовательно описывается характер изменения модуля Юнга, коэффициента Пуассона, коэффициента теплопроводности и коэффициента линейного расширения в покрытии, при этом предполагается, что:

- значение 0 характеристики в покрытии не отличается от соответствующего значения в подложке;
- значение 3 характеристики на поверхности в 2 раза превышает значение в подложке и линейно убывает по всей толщине покрытия до значения в подложке;
- значение 4 характеристики на поверхности в 2 раза меньше значения в подложке и линейно возрастает по всей толщине покрытия до значения в подложке.

Таким образом, обозначение 0_0_0_0 соответствует однородному термоупругому полупространству. Анализ рис. 1 показывает, что серьезное влияние на величину максимального выпора поверхности оказывает разнонаправленное изменение коэффициентов теплопроводности и линейного расширения в покрытии.

При построении замкнутого приближенного численно-аналитического решения смешанной задачи о внедрении жесткого штампа в неоднородное полупространство, нагретое источником с постоянной температурой в пределах круга радиуса a , рассмотрим парное интегральное уравнение вида

$$\begin{cases} \int_0^\infty P(\gamma) L(\lambda\gamma) J_0(r\gamma) d\gamma = \Theta_0 \delta(1 + f(r)), & r \leq 1 \\ \int_0^\infty P(\gamma) J_0(r\gamma) \gamma d\gamma = 0, & r > 1 \end{cases} \quad (2.5)$$

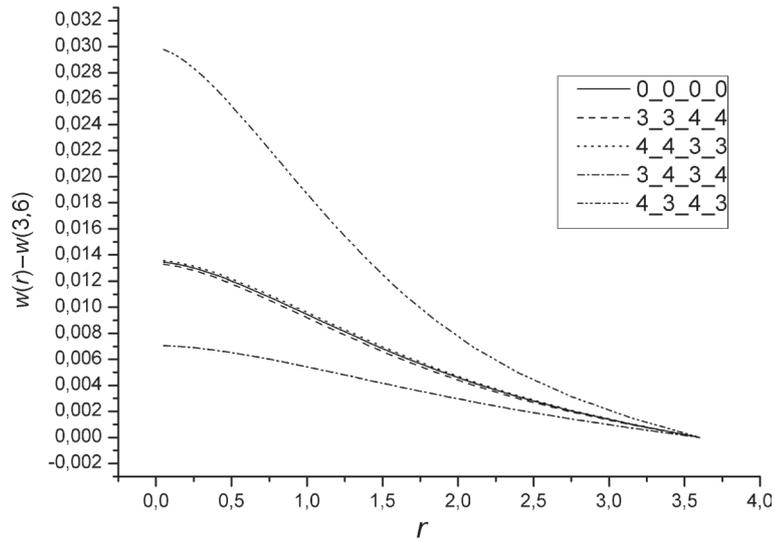


Рис. 1. Термоупругое искривление поверхности неоднородного полупространства для различных случаев изменения свойств в приповерхностном слое под действием равномерной температуры в пределах единичного круга. Толщина слоя равна радиусу круга

Функция $f(r)$ описывает деформацию поверхности под действием источника тепла с постоянной температурой. Ее можно представить в виде ряда Фурье–Бесселя:

$$f(r) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k J_0(\mu_k r), \quad (2.6)$$

Используя численно-аналитический метод, изложенный в работе [1], получим выражение для контактных напряжений под горячим штампом:

$$p(r) = \frac{2\Theta_0\delta}{\pi} \left\{ L^{-1}(0) \frac{1}{\sqrt{1-r^2}} + \sum_{i=1}^N C_i \Psi(r, A_i \lambda^{-1}) + \sum_{j=1}^{\infty} b_j X(r, \mu_j) L_N^{-1}(\lambda \mu_j) \right\}. \quad (2.7)$$

Здесь введены обозначения

$$\Psi(r, A) = \frac{\operatorname{ch} A}{\sqrt{1-r^2}} - A \int_r^1 \frac{\operatorname{sh} Atdt}{\sqrt{t^2-r^2}}; \quad X(r, \mu) = \frac{\cos \mu}{\sqrt{1-r^2}} + \mu \int_r^1 \frac{\sin t\mu dt}{\sqrt{t^2-r^2}}.$$

Постоянные C_i определяются из системы линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{i=1}^N C_i \alpha \left(\frac{A_i}{\lambda}, \frac{B_k}{\lambda} \right) + \frac{B_k^{-1} \lambda}{L_N(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} b_j \beta \left(\mu_j, \frac{B_k}{\lambda} \right) = 0, \quad k=1, 2, \dots, N, \quad (2.8)$$

где

$$\alpha(B, A) = \frac{B \operatorname{ch} A + A \operatorname{sh} A}{B^2 - A^2}; \quad \beta(B, \mu) = \frac{B \cos \mu - \mu \sin \mu}{L_N(\lambda \mu)(\mu^2 + B^2)}.$$

В данном случае связь между приложенной силой и осадкой штампа имеет вид

$$P = 4a^2 \delta \Theta_0 \left[L^{-1}(0) + \sum_{i=1}^N C_i A_i^{-1} \lambda \operatorname{sh} A_i \lambda^{-1} + \sum_{j=1}^{\infty} b_j L_N^{-1}(\lambda \mu_j) \mu_j^{-1} \sin \mu_j \right]. \quad (2.9)$$

На рис. 2 представлены значения контактных напряжений под поверхностью горячего штампа с плоской подошвой, внедряемого в непрерывно неоднородное полупространство. Обозначения кривых соответствуют законам изменения термоупругих характеристик, описанным в предыдущем параграфе. Максимальный уровень напряжений достигается в том случае, когда модуль Юнга и коэффициент Пуассона возрастают по глубине покрытия, а коэффициент теплопроводности и коэффициент линейного расширения убывают.

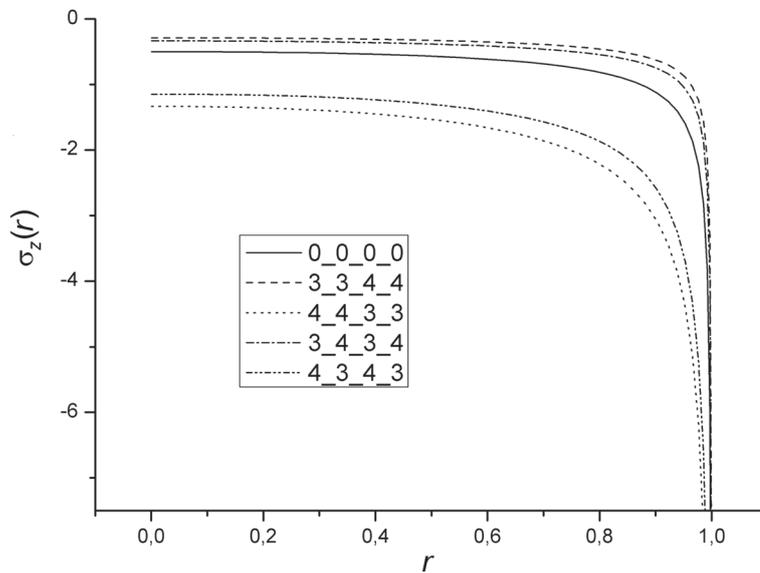


Рис. 2. Контактные напряжения под поверхностью горячего штампа, внедряемого в неоднородное термоупругое полупространство

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-08-91168-ГФЕН_a, 12-07-00639_a) ГК №11.519.11.3015, 11.519.11.3028, Р1107.

Список использованных источников

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

ESTIMATION OF THE VISCOSITY PARAMETERS FOR ULTRA THIN LAYER OF LIQUID

A. Khudoley¹, S. Chizhik¹, K. Wierzcholski², A. Miszczak³,
V. Chikunov¹, D. Shasholko¹

¹*A. V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Technical University of Koszalin, Koszalin, Poland*

³*Gdynia Maritime University, Gdynia, Poland*

Introduction. Behavior of liquids is different for large volumes and for thin layer [1, 2]. Generally, two types of liquids are distinguished: Newtonian and non-Newtonian. Non-Newtonian liquids can be time independent and time dependent (thixotropic and rheopectic) [3]. For comprehensive studies of the viscosity parameters and for recognition of the type of liquid it is necessary to have technique that will allow changing shear rate, time, height of fluid [2, 3]. In this case it is very promising to use combination of atomic force microscopy (AFM) and piezoelectric tuning fork (PTF) [4] for ultra thin layers of liquid.

The present work is focused on implementation of special technique that combines AFM and PTF and allows measuring of the viscosity parameters for Newtonian and non-Newtonian liquids that are presented as thin layer and ultra thin layer.

Viscosity measurements. Function «Viscosity» has been realized on commercial AFM unit (NT-206, Belarus) using PTF (Fig. 1) fixed in special holder. An oscillation of PTF has been done by AFM generator that is typically used for realization of dynamic mode. Feedback control for complex technique has been organized on the criteria of output amplitude of PTF. Laser system of AFM was not used for measurements.

Main window of viscosity control software is shown in Figure 2 and it consists from five panels.

Panel I includes the buttons *Load exp. settings...*, *Save exp. settings...*, and textual field *text*. Button *Save exp. settings...* allows saving all settings for viscosity measurements in special file for follow-up using. Button *Load exp. settings...* is used for loading of the saved settings.

Set up parameters of PTF. Panel II (Fig. 2) includes functions for adjusting the PTF before measurements. Parameters *Working frequency*, *In Amplitude (A_{in})* and

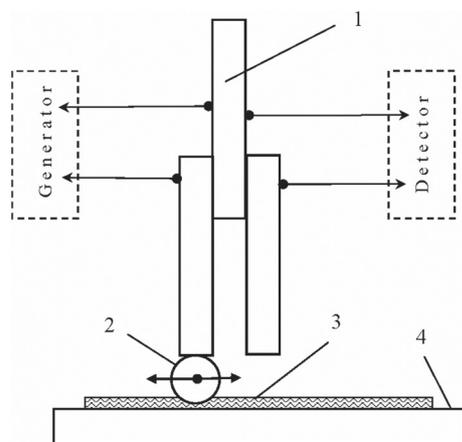


Fig. 1. General scheme of the viscosity measurements by tuning fork technique: 1 – PTF; 2 – probe; 3 – thin layer of liquid; 4 – solid substrate

Out Amplitude (A_{out}) are used to set up working properties of PTF. Button *Get Frequency* activates and loads a special panel *Frequency Sweep* (Fig. 3) to specify PTF frequency sweep. This graph is used for fixing of PFT resonance frequency in the same way as for AFM dynamic mode.

The slider *Amplitude* (Fig. 3) is used for set up input amplitude of PTF. User can also type the value in box below the amplitude indicator. Input amplitude should be in interval of *Frequency Sweep*.

The check-box *Legend* switches on/off descriptions of plotted parameters. Red line is output amplitude of PTF, green line – phase curve. Button *Save*  allows to save the current graph in BMP format or the data as TXT file.

Working frequency, *In Amplitude* and *Out Amplitude* (Fig. 2, panel II) are automatically set up after closing of the *Frequency Sweep* panel. After that system is ready for automatic or manual measurements.

Automatic measurements. Panel III *Automatic Mode* (Fig. 2) includes controls for presetting of measurements parameters. Parameter *Stop Set point* (dA) is the criteria of finding of set point. dA_{cur} is current amplitude in percentages of input amplitude. Parameter *Fast time* sets up the period of time for decreasing and increasing of the input amplitude (*In Amplitude*) on the fixed value (*Amplitude Range*) in percentages. Parameter *Delay* is the time that is used for measurements with the constant input amplitude.

Elapsed time – shows the time of measurements. *Remaining time* – shows the estimated time before ending of measurements.

Measurement starts after pressing the button  and can be interrupted at any instance of time by pressing the button *Stop*. At the beginning of measurement the system fixes AFM piezoscanner in the middle position for Z range. After that PTF approaches to the sample surface by AFM stepper motor with checking of amplitude decrease at each step. If the result of checking is

$dA_{cur} > \text{Stop Set point } (dA)$, then step motor realizes the next step for movement of PTF;

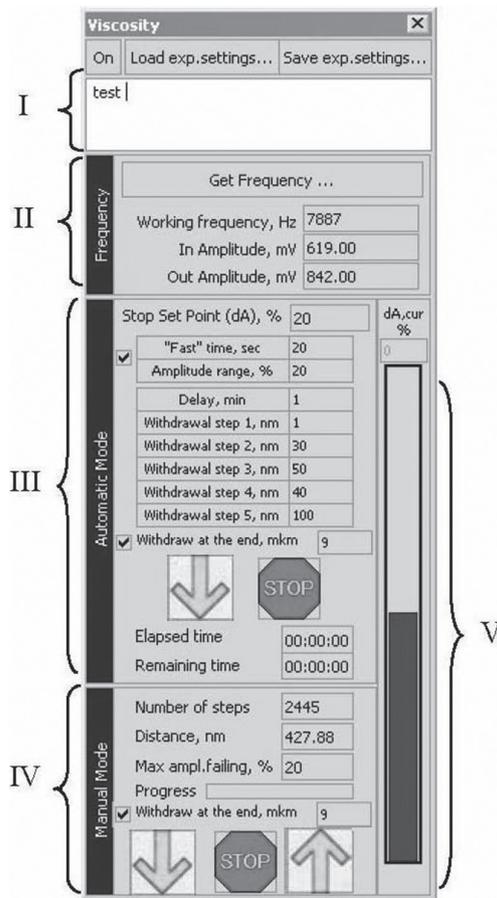


Fig. 2. Main window of viscosity control software: I – general content menu; II – tuning the PTF; III – automatic mode; IV – manual mode; V – panel of amplitude indicator

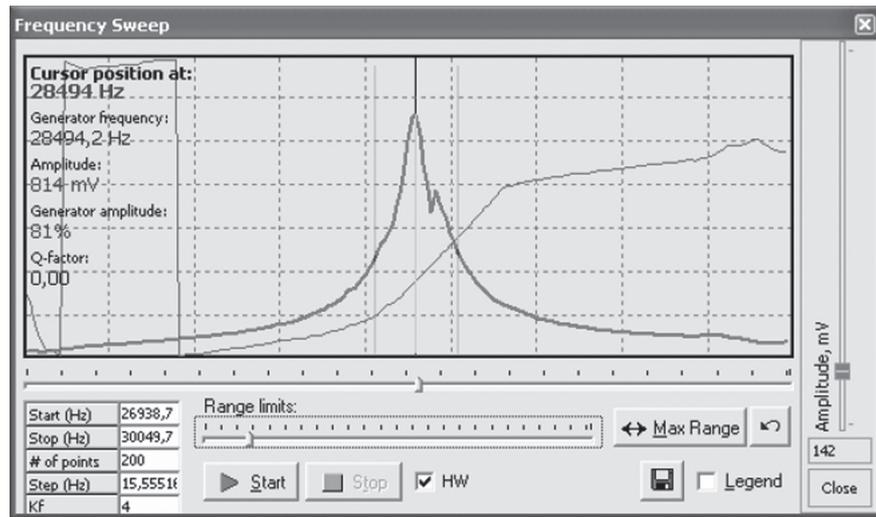


Fig. 3. Frequency sweep panel for tuning the PTF

$dA_{cur} = Stop Set point (dA)$, then system stops the step motor and starts the measurements;

$dA_{cur} < Stop Set point (dA)$, then system stops the step motor, switches off feedback of the piezoscanner and runs it for setting up $dA_{cur} = Stop Set point (dA)$ by withdrawal movement of PTF.

System shows the message for 5 seconds that PTF has reached the solid substrate. All further withdraw movements for automatic measurements will be done very precisely only by AFM piezoscanner. AFM step motor doesn't involve in this stage of the measurements. The piezoscanner starts *Withdrawal step 1*, and after completing of this step the system automatically decreases and increases *Input Amplitude* of PTF on value of *Amplitude Range* for time *Fast time*. Next stage of the measurements will be done with permanent input amplitude for time *Delay*. After that system repeats the same procedure for *Withdrawal step 2, 3, 4 and 5*.

The Results of measurements for glycerin layer are represented in visualization window *Viscosity graph* (Fig. 4). Dependence includes the next parameters: Input amplitude (A_{in}), Output amplitude (A_{out}), Z position of PTF (height of thin layer of the liquid) and time with step 0.1 second.

If check box *Withdraw at the end* is on then step motor will withdraw the PTF from sample on the distance in micrometers indicated in the section (Fig. 2, panel III) and measurements of the viscosity parameters in automatic mode will be completed.

Manual measurements. Panel IV *Manual Mode* contains the controls for manual measurements (Fig. 2, panel IV). All measurements are performed only via vertical moving of PTF by AFM step motor in the direction of approach. Main difference between the manual and automatic modes is that AFM piezoscanner doesn't use for the manual mode and all graphs and data are measured only in approach to surface of the sample.

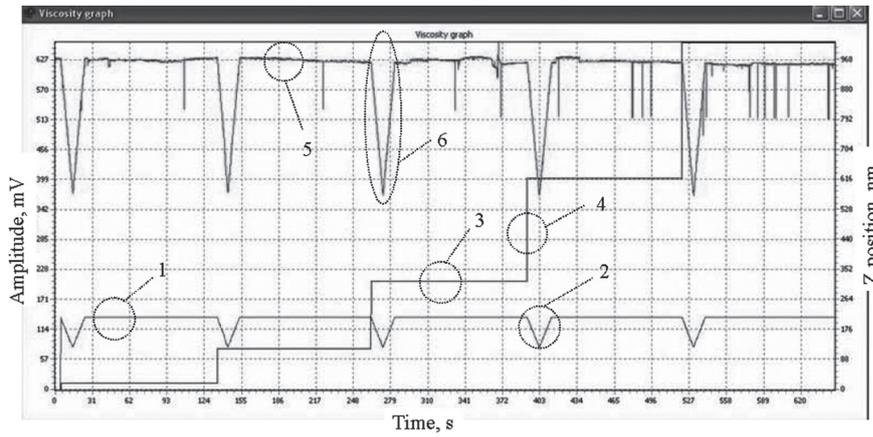


Fig. 4. Visualization window of viscosity measurements results: 1 – $A_{in} = \text{const}$; 2 – A_{in} is variable; 3 – Z position of PTF above the sample; 4 – Changing of Z position of PTF; 5 – A_{out} under $A_{in} = \text{const}$; 6 – A_{out} under variable A_{in}

The parameter *Number of steps* sets up the number of steps for step motor. *Distance, nm* is automatically calculated via number of steps. User can specify *Distance* or *Number of steps*. Parameter *Max ampl. falling* sets up the maximum value for decreasing of PTF amplitude. System will stop the approach moving of PTF after reaching of the maximum. This regime is mainly used for safety reason to prevent possible damage to the instrument. Measurements start by pressing the button  according to specified parameters (Fig. 2, panel II, IV). Indicator will show the progress for one cycle (number of steps). Indicator *Progress* visualizes the progress in measurements. The process of measurements can be interrupted at any moment by pressing button *Stop*. Withdraw of PTF from the sample starts by pressing the button . User can set up the distance of withdraw in micrometers (Fig. 2, panel IV).

Discussion. Shear rate depends on linear velocity of the probe that is moving into liquid. PTF vibrates and as the result the probe executes reciprocal motion into liquid. Increasing of the input amplitude leads to the increasing of linear velocity of the probe at the same frequency of PTF (Fig. 4, regime 2). The frequency influences on the value of linear velocity as well. Thus, the developed technique allows changing the shear rate via variation of the input amplitude and frequency of PTF.

Non-Newtonian time-dependent liquids can be characterized by measurements of the parameters over a period of time under permanent input amplitude and frequency of PTF (constant shear rate). Changes in behavior of the liquid can be recognized by the increasing or decreasing of output amplitude of PTF in time. In this way non-Newtonian liquids can be separated on two types: thixotropic and rheopectic fluids.

Atomic force microscopy has the unique possibilities for precise movements of the sample by build in piezoscanner with accuracy about 0.1 nm for Z coordinate that opens the great possibilities for exact changing of the thickness of liquid and investigation of layers with height even less than one nanometer.

Conclusions. It is proposed to use combination of atomic force microscopy and piezoelectric tuning fork for measurements of the viscosity parameters of ultra thin layer of Newtonian and non-Newtonian liquid. Algorithm and software have been developed and tested. Software has been incorporated in commercial AFM control software SurfaceScan. New function is available in version 210 or higher of SurfaceScan program and compatible with all AFM NT-206 scanning units (Microtestmachines Ltd., Belarus) without any changes in control unit.

We believe that proposed technique has very promising application for tribology, in the first place, for investigations of boundary and mixed lubrication regimes under micro contact interaction. There are many options to change roughness and texture of substrate and probe; substrate and probe materials can vary in rather broad range; the probe geometry can be sphere, cylinder, plate or wedge bar; sample can be studied in vacuum or under height pressure; the substrate material and liquid can be additionally heated and/or vibrated.

References

1. Myllerup, C. M. Local effects in thin films lubrication / C. M. Myllerup, B. J. Hamrock // Tribology Series. – 1993. – Vol. 25. – P. 39–57.
2. Wierzcholski, K. Bioandslidebearings: their lubrication by non-Newtonian fluids and application in non conventional systems / K. Wierzcholski. – Gdansk : Gdansk University of Technology, 2007. – Vol. III : Tribology process for cells, human joints and micro-bearing. – 150 p.
3. VISCOSITY OF LIQUIDS: Theory, Estimation, Experiment, and Data / D. S. Viswanath [et al.]. – B. : Springer, 2007. – 676 p.
4. Patent BY No 7274. Viscosity sensor (2011) / S. Chizhik, A. Khudoley, V. Chikunov. – u20100869, 19.10.2010.

PRECISION MEASUREMENTS OF SLIDING MICROBEARING RADIAL CLEARANCE AND GROOVES GEOMETRY

A. Khudoley¹, T. Kuznetsova¹, S. Chizhik¹, K. Wierzcholski², A. Miszczak³

¹A. V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

²Technical University of Koszalin, Koszalin, Poland

³Gdynia Maritime University, Gdynia, Poland

Introduction. Fluid dynamic bearings (FDB) with grooves are widely used in hard disk drives (HDD) and ventilators since the beginning of the 2000's, as they have a better service performance compared with ball bearings [1, 2]. Hydrodynamic lubrications (HDL) can produce spherical or ring-like bubbles in oil that reduces the bearing stiffness. Radial clearance, number of grooves, and the groove geometry are substantially influence on the rate of bubble mixture and HDL condition of sliding bearing [2–4].

Radial clearance (RC) of bearing is formed by outer cylindrical surface of the journal and the inner cylindrical surface of the sleeve. In areas of grooves and chillers

RC is increased on value of the depth of the elements. RC of large-scale bearings is usually measured by contact methods using probes, removable strips, gauges and micrometers with maximal accuracy about 2 μm . Such resolution is not applicable for microbearings, as according to specifications mentioned in literature, the microbearings can have the following parameters:

RC 2.8 μm , radius of journal – 2 mm, 15000 RPM, groove angle 26°, groove type – herringbone, number of grooves – 8 [5];

RC 3.15 μm , radius of journal – 1.995 mm, 5000–10000 RPM, groove angle 26°, groove type – herringbone, number of grooves – 8 [4];

RC 5 μm and 15 μm , radius of journal – 2.5 mm, 20000 RPM, groove angle 15, 30 and 60°, groove type – herringbone, number of grooves – 8 and 16 [2].

In the present paper we utilized the methods of high-resolution control based on the use of various types of microscopy for geometric analysis of microbearing components.

Experimental procedure. Optical, scanning electron (SEM) and atomic force microscopy (AFM) have been utilized for RC measuring of microbearings. All measurements have been performed on metallographic samples that have been represented the cross sections of components. Metallographic samples have been prepared using standard procedure without any etching treatment of polished samples.

Two types of samples were produced for geometrical measurements: a) journal and sleeve separately, b) journal and sleeve assembled together. The first types of samples have been used for measurement of outer diameter of the journal and inner diameter of the sleeve with following calculation of RC. The second types of samples have been utilized for direct measurements of RC.

All tests have been done on optic microscope (Micro 200, Planar, Belarus) with magnification 200X and 400X; SEM (Mira, Oxford Instruments) and AFM (NT-206, Belarus). Commercial CSC38 silicon probes were used for AFM imaging under static regime.

Linear dimensions of component elements have been determined by geometrical analysis and using software «Distance Measurement» for optic microscopy and SEM. AFM measurements has been performed on the basis of 2D and 3D AFM-images, lateral force imaging (Torsion mode) and surface profiles of the components.

Two types of commercial sliding microbearings have been tested: a) extra long life ventilator with «V» shaped grooves onto sleeve surface (120 000 hrs, 2900 RPM, 80 mm case fan) and b) HDD fluid dynamic bearing (7200RPM, 80Gb, 3.5”).

Result and discussion. Measurement of outer diameter of the journal and inner diameter of the sleeve with following calculation of RC have been done by SEM (Fig. 1) and by optical microscopy under full observation of the component cross sections. It is established that SEM technique allows to see the cross sections of the sleeve more clearly than optical microscope in spite of the maximum difference of the diameter registered in four measurements was 40 μm even for SEM. AFM technique cannot be used for such type of measurements at all because it has very small scanning area (maximum 100 \times 100 μm) that does not allow complete observation of the component cross section.

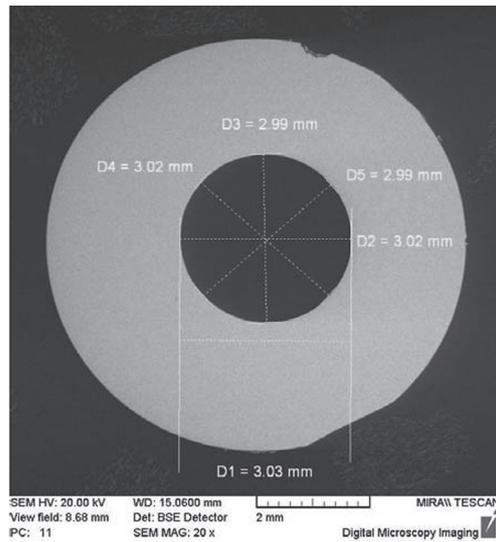


Fig. 1. SEM image of the cross section of ventilator sleeve with dimension data markers

Analysis of preparation procedure for metallographic samples showed that accuracy of cutting, press-fitting, grinding and polishing of the components result in deviation from the perpendicularity of sample cross-sections. The deviation can very easy reach 1–3 degree especially in consideration of small sizes of the components. In practice the real cross-section will be always not circle but oval and difference in diameter value will be occurring. For example inaccuracy of 2 mm diameter sample preparation can leads to 4 μm difference for one component (Fig. 2, *a*) and total 8 μm difference for microbearing (journal and sleeve) that is not permissible for RC measurements.

Preparation of samples that includes the journal and sleeve assembled together allows observing RC of microbearing directly (Fig. 3). Optical microscopy shows two types of RC: a) RC with groove depth (Fig. 3, *a*) and b) RC without groove (Fig. 3, *b*). SEM observation of full area of sample cross section gives the data on the quantity of the grooves manufactured into inner surface of sleeve (Fig. 4). Eight grooves are recognized for ventilator and HDD microbearings. Real value of ventilator groove width – 225 μm is determined on the basis of measurement of the groove width represented in cross-section (Fig. 4, *b*) taking into account the axial angle of the groove (26°).

RC dimension procedure should include opposite to each other measurements on diameter and subtraction of groove depth (if it is presented). The value of groove

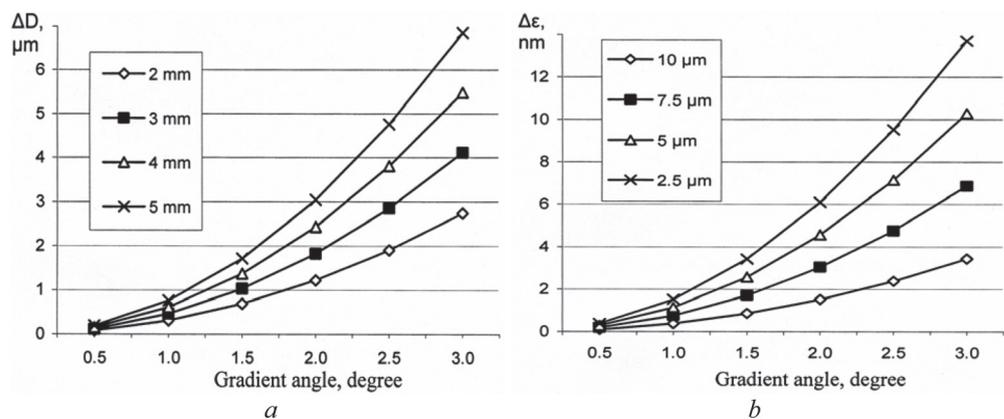


Fig. 2. Dependence of size deviation vs. sample surface slope: *a* – deviation of the diameter; *b* – deviation of the RC

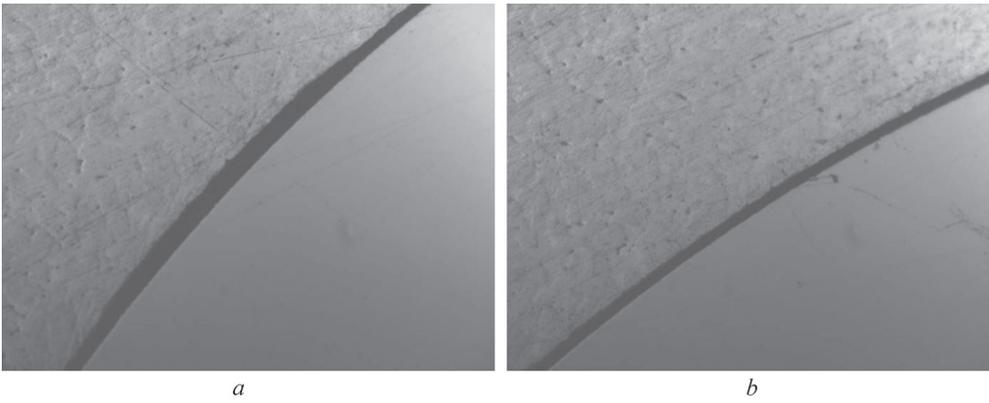


Fig. 3. Optic microscope image of the radial clearance between sleeve and journal, $\times 400$: *a* – groove clearance; *b* – clearance without groove

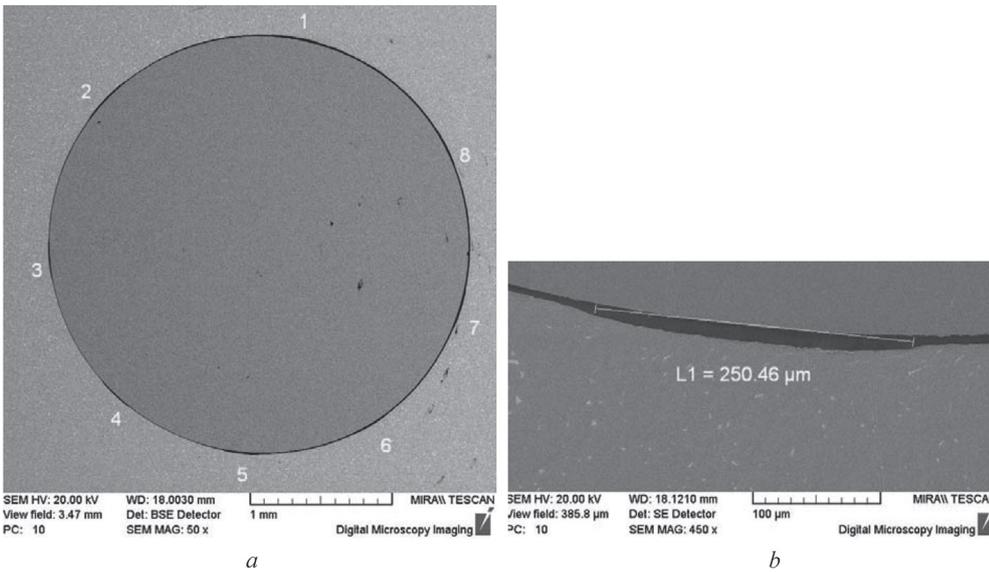


Fig. 4. SEM image of the cross section of assembled microbearing: *a* – RC with marked grooves; *b* – width of the groove

depth is determined according to two measurements: a) RC without groove, b) RC with groove. The main advantage this RC measurement method consists in high accuracy because sample preparation procedure not significantly affects the accuracy of measurement. For example inaccuracy of $5 \mu\text{m}$ RC measurement is only 10 nm (Fig. 2, *b*).

Optical microscopy measurements of the clearance and depth of groove have been done 20 times under magnification $400\times$ for each size (Fig. 3). Average values of the clearance are presented in Table.

SEM measurements have been done three times for each size under magnification $5,000\times$ – $10,000\times$ times (Fig. 5, 6). Average values of SEM data are presented in the Table.

Results of size measurements utilizing different techniques

Technique	Long Life Ventilator		3.5" HDD	
	RC, μm	Groove Depth, μm	RC, μm	Groove Depth, μm
Optic microscopy	6.90	5.40	2.60	3.10
SEM	7.23	7.62	2.55	2.90
AFM	6.70	5.90	2.70	–

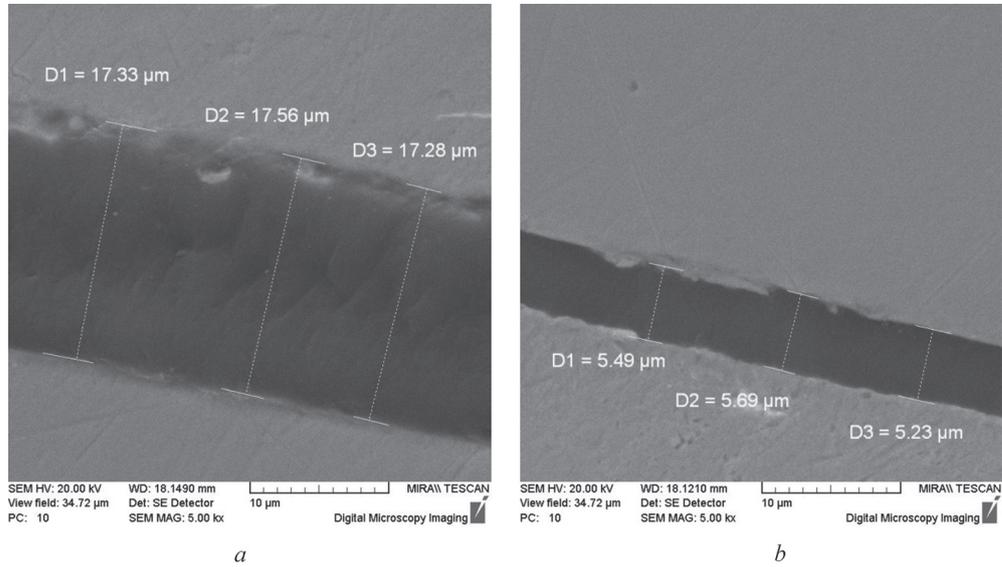


Fig. 5. SEM image of two opposite measurements of the clearance (ventilator microbearing):
a – clearance with groove; *b* – clearance without groove

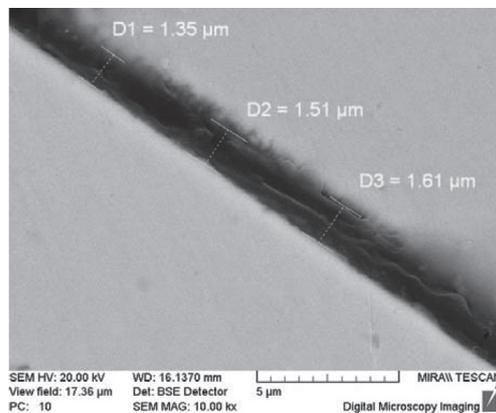


Fig. 6. SEM image of extremely low value of RC (HDD microbearing)

AFM technique has been utilized one time for each size (Fig. 7, 8). Values of AFM measured data are presented in Table.

Hard materials (metal base alloys used for journal and sleeve) are grinded and polished more slowly than soft material (glue) during preparation of the metallographic samples. As the result there occurs a step on the border of two materials. This step is not horizontal but has a radius of curvature that causes an error in the measurement while using different types of microscopy. Also softer

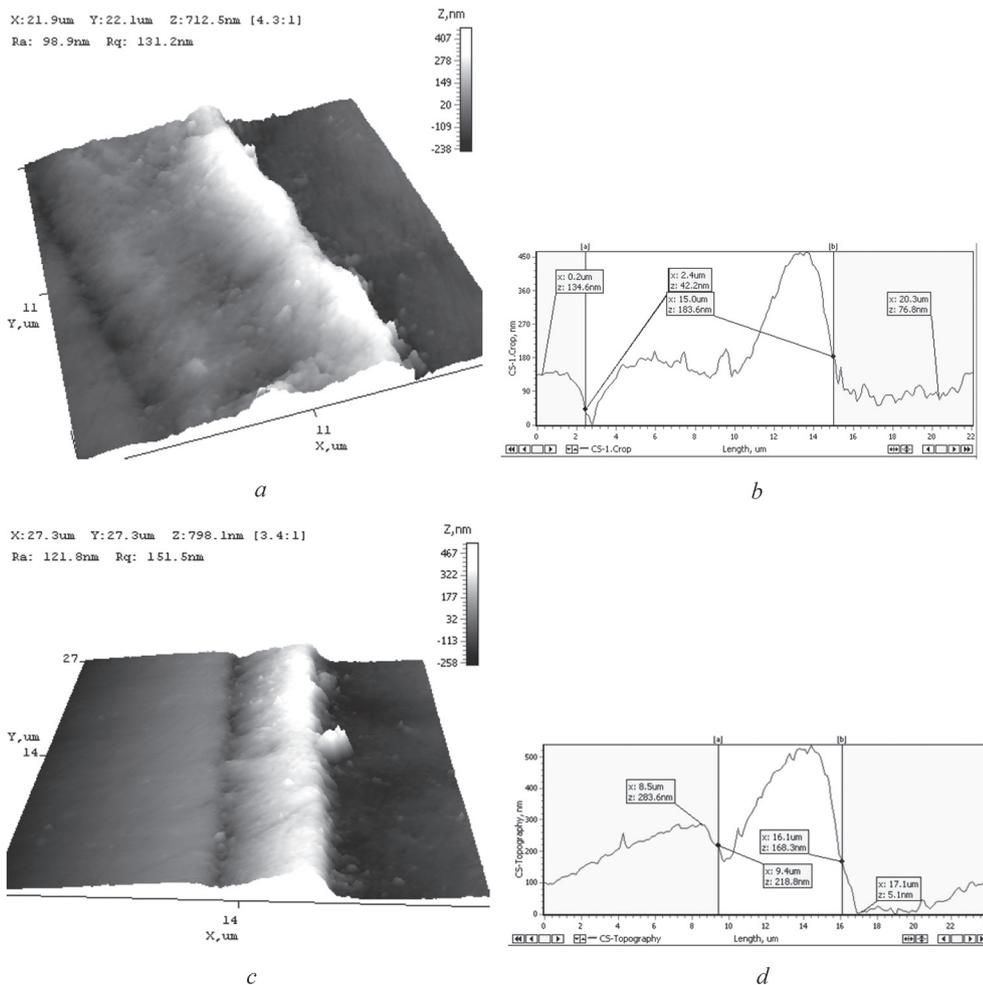


Fig. 7. AFM measurements of the clearance (ventilator microbearing): *a* – 3D AFM image of 12.6 μm clearance with groove; *b* – surface profile «*a*»; *c* – 3D AFM image of 6.7 μm clearance without groove; *d* – surface profile «*c*»

material can be partially rub onto interface of two materials that additionally creates difficulties of border recognizing.

We believe that AFM technique allows determining the interface (border) between two materials more accurately than optical and SEM microscopy. This is achieved by co-analysis of Topography profile, Torsion image and Torsion profile (Fig. 8).

According to [6, 7] RC and surface roughness are the main parameters for HDL. Surface roughness of microbearing components has been studied by AFM. Typical roughness profiles for microbearing component are represented in Figure 9. It is established that value of dimension tolerance for HDD and ventilator components is the same for all surfaces – about 320 nm (Fig. 9) and the arithmetical average of

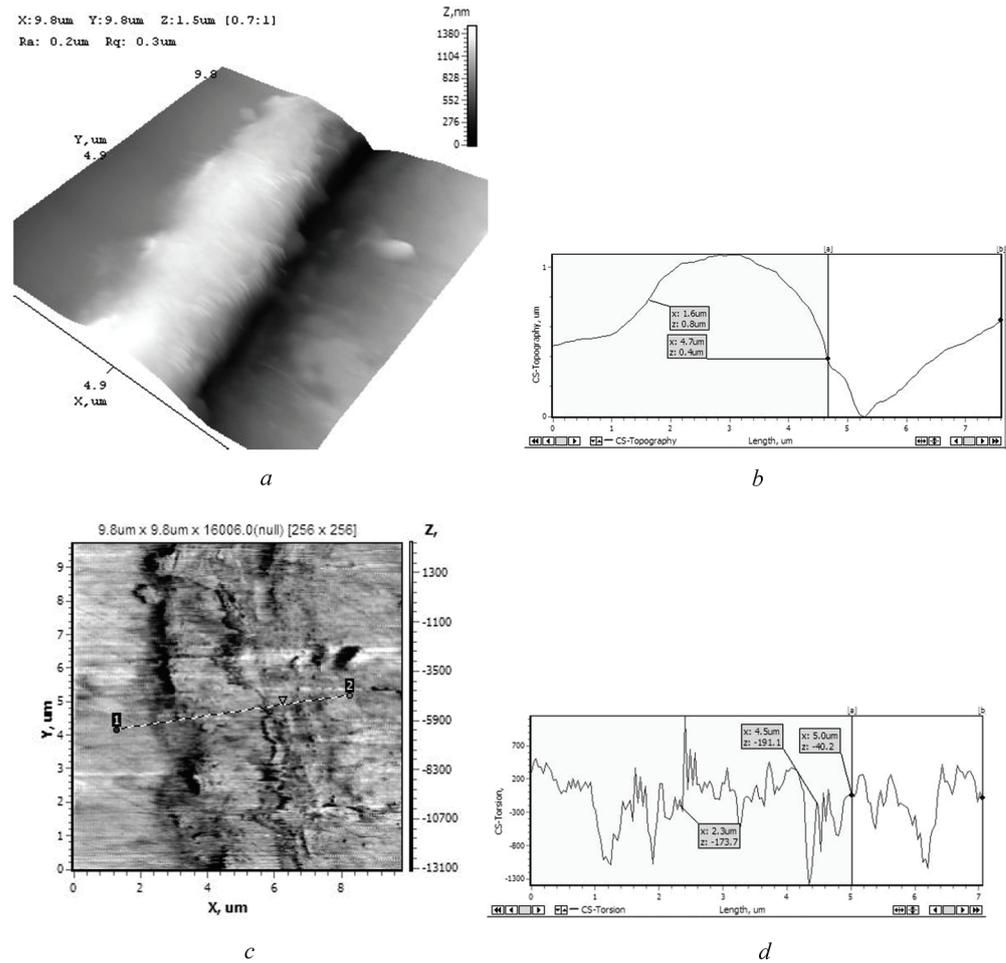


Fig. 8. AFM measurements of 3.1 μm clearance (HDD microbearing): *a* – 3D AFM image of the clearance without groove; *b* – surface profile «*a*»; *c* – 2D AFM Torsion image of the clearance «*a*»; *d* – Torsion profile «*c*»

the roughness profile Ra 12–48 nm. The maximum difference in clearance caused by the roughness of journal and sleeve surfaces can reach 640 nm. That additionally supported the difference in measured data (Table).

Checking of lubrication regimes has been done using the film parameter λ that is calculated through minimum film thickness and roughness of two components [7]. According to [7] $\lambda = 10$ is limit for HDL and elastohydrodynamic lubrication (EHL). EHL regimes are recognized when λ parameter is between 3.5 and 10, HDL – λ is more than 10, mixed lubrication – 1.5–3.5. Lubrication regimes are analyzed with assumption that measured value of RC (Table) is minimum film thickness and it means that we have used larger value of parameter λ than can be in real operation condition. Analysis of lubrication shows that the ventilator microbearing has HDL type

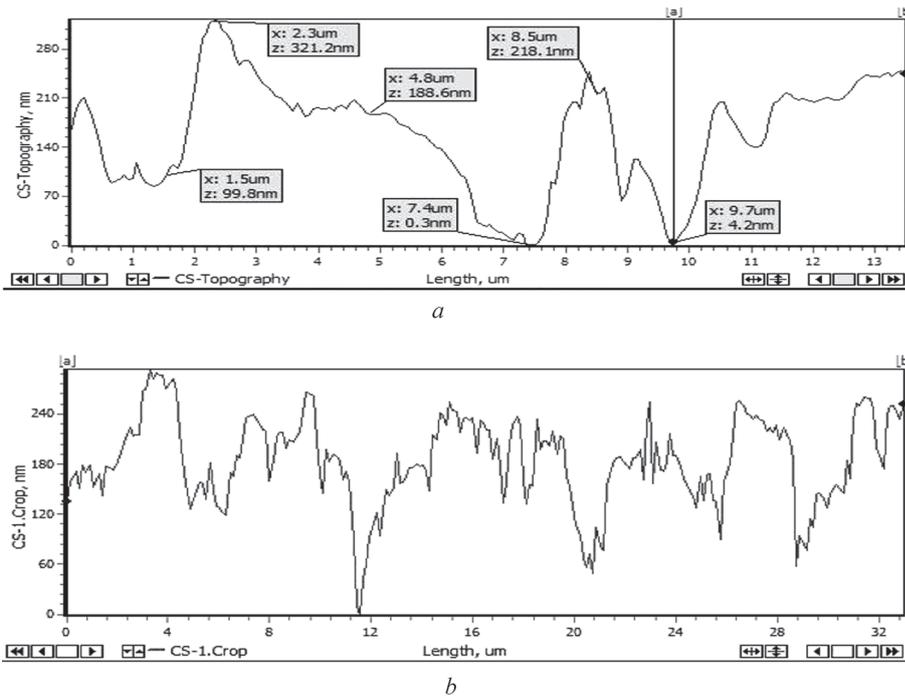


Fig. 9. Typical roughness profile for microbearing component: *a* – journal of ventilator; *b* – HDD sleeve

of lubrication with low coefficient of friction ($\lambda = 14.85$) and the HDD microbearing has EHL type of lubrication with middle coefficient of friction ($\lambda = 5.98$). The lowest value of RC – $1.35 \mu\text{m}$ was measured for the HDD microbearing (Fig. 6) with $\lambda = 2.99$ and mixed lubrication with high coefficient of friction.

Utilizing of optical microscopy requires statistic measurements that take a lot of time and that are rather routine procedure. Optical microscopy is useful technique on stage of samples preparation. SEM is very fast instrument but on the other hand AFM allows to do metrological testing of dimensions with traceability.

Conclusions. It is shown that measurements of the radial clearance of microbearings cannot be determined with the required accuracy for hydrodynamic calculations and wear analysis just through subtraction from internal diameter of sleeve to external diameter of the journal. It is proposed to measure clearance directly by high-resolution microscopy using metallographic sample of cross section of the assembly of sleeve and journal with the gap filled with glue.

Precision measurements of radial clearance and grooves depth have been done using optical, SEM and AFM technique for the ventilator and the HDD microbearings with journal diameter 3 and 4 mm, correspondingly. Radial clearance for the ventilator long life microbearing is $6.7\dots7.23 \mu\text{m}$, depth of groove is $5.40\dots7.62 \mu\text{m}$, for the HDD microbearing RC is $2.5\text{--}2.7 \mu\text{m}$ and groove – $2.90\dots3.10 \mu\text{m}$. The accuracy

of measurement is limited to the quality of the preparation of metallographic sample and the accuracy of alignment of the measuring markers.

Dimension tolerance of microbearing diameters is determined through analysis of roughness profiles for different components. It is established that value of dimension tolerance for the HDD and ventilator components is the same for all surfaces – about 320 nm and the arithmetic average of the roughness profile Ra 12–48 nm. It is shown that maximum difference in clearance caused by the roughness of the surface can reach 640 nm. Analysis of lubrication shows that the ventilator microbearing has hydrodynamic type of lubrication and HDD microbearing has elastohydrodynamic type of lubrication.

The proposed method can also be used for quality control of adhesive, soldered or welded joints, in which the thickness of the layer of solder or glue up to 40–70 microns, that is limited to the area of AFM scanning. Addition to the measurement of the gap can be collected on information about the continuity of the joint, the structural homogeneity, physic, mechanical and electrical properties of the adhesive or solder.

References

1. Development of FDB Spindle Motors for HDD Use / K. Matsuoka [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. – 2001. – Vol. 37, N 2. – P. 783–788.
2. Design of hydrodynamic bearings for high-speed HDD / T. Asada [et al.] // Microsystem Technologies. – 2002. – Vol. 8. – P. 220–226.
3. Lee, J. Robust optimal design of the FDBs in a HDD to reduce NRRO and RRO / J. Lee, G. Jang, H. Ha // Microsystem Technologies. – 2012. – DOI: 10.1007/s00542-012-1539-4.
4. 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.] // Microsystem Technologies. – 2005. – Vol. 11. – P. 499–505.
5. Jang, G. H. Development of a highly efficient hard disk drive spindle motor with a passive magnetic thrust bearing and a hydrodynamic journal bearing / G. H. Jang, J. S. Park // J. of Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97, N 10. – P. Q507–Q509.
6. Bhushan, B. Principles and applications of tribology / B. Bhushan. – New York : John Wiley and Sons, 1999. – 1001 p.
7. Sharma, S. Journal bearing performance and metrology issues / S. Sharma, D. Hargreaves, W. Scott // Journal of AMME. – 2009. – Vol. 32(1). – P. 98–103.

РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО КЛИНА

И. С. Трубчик

Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, Россия

В качестве расчетной модели деформирования клинообразных градиентных покрытий, лежащих на недеформируемом основании, предлагается решение контактной задачи для неоднородного по толщине клина, жестко закрепленного по нижней грани. Получено замкнутое аналитическое решение контактной задачи для случая упругих модулей (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модуль сдвига), представляющих собой непрерывную дифференцируемую функцию по угловой координате. Иллюстрируется влияние градиентности клина на распределение контактных напряжений под штампом. Задача поставлена в связи с необходимостью прогнозирования явления отслаивания современных покрытий сложной структуры от недеформируемой подложки.

1. Постановка задачи. Рассматриваются статические контактные задачи для упругой клиновидной области с углом раствора α ($0 \leq \varphi \leq \alpha$). С областью связана цилиндрическая система координат (r, φ, z) . Считаем, что грань клина $\varphi = 0$ жестко закреплена, а на грань $\varphi = \alpha$ действует недеформируемый полосовой штамп. На единицу длины штампа действует сдвигающее усилие P_c , параллельное оси z , под действием которого штамп переместится в направлении оси z на величину ε , вызвав в клине деформацию чистого сдвига (задача 31); или штамп вдавливается силой P (здесь сила отнесена к единице длины штампа), приложенной на расстоянии H от вершины клина (задача 32). Предполагаем, что силы трения между штампом и поверхностью клина отсутствуют и вне штампа поверхность клина $\varphi = \alpha$ не нагружена. Ширина области контакта штампа с клином определяется неравенством $a \leq r \leq b$, а форма основания штампа в области контакта – функцией $\gamma(r)$.

Для обеих задач коэффициент Пуассона $\nu = \text{const}$, модуль сдвига и модуль Юнга клина изменяются по закону

$$G = G_\alpha f(\varphi), E = E_\alpha f(\varphi), \nu = \nu_\alpha f(\varphi), 0 \leq \varphi \leq \alpha, \quad (1.1)$$

где $f(\varphi)$ – произвольная, непрерывно дифференцируемая всюду в области определения, положительно определенная функция. Градиент изменения упругих свойств клина может быть положительным, отрицательным или менять знак в интервале $0 \leq \varphi \leq \alpha$.

Граничные условия задачи при сделанных предположениях имеют вид

$$(31): w(r, 0, z) = 0; (32): u(r, 0) = v(r, 0) = 0, a \leq r \leq b, \varphi = 0. \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} 31: \tau_{\varphi z}(r, \alpha, z) = 0 (0 < r < a, r > b); w(r, \alpha, z) = \varepsilon (a \leq r \leq b); \\ 32: \tau_{r\varphi}(r, \alpha) = 0, \sigma_{\varphi}(r, \alpha) = 0 (0 < r < a, r > b); v(r, \alpha) = -\delta(r) (a \leq r \leq b). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Требуется определить распределение контактных касательных (для 31) и нормальных (для 32) напряжений под штампом:

$$(31): \tau_{\varphi z}(r, \alpha, z) = -\tau(r); (32): \sigma_{\varphi}(r, \alpha) = -q(r) \quad (a \leq r \leq b). \quad (1.4)$$

Задачи (31) и (32) сводятся к решению интегрального уравнения Фредгольма с логарифмическим ядром

$$\int_{-1}^1 \varphi(\xi) k\left(\frac{\xi-x}{\lambda}\right) d\xi = 2\pi C_0 g(x'), \quad |x'| \leq 1, \quad k(t) = \int_0^{\infty} L(\alpha) \alpha^{-1} \cos(\alpha t) d\alpha, \quad (1.5)$$

где $k(t) = \int_0^{\infty} L_1(u, \alpha) u^{-1} \cos(ut) du$, $t = \ln(\rho/r)$, $\xi = \lambda \ln(\rho/a) - 1$, $x = \lambda \ln(r/a) - 1$, $\lambda = 2(\ln(b/a))^{-1}$, $\varphi(\xi)$ – функция распределения контактных напряжений; $\theta_{\alpha} = G_{\alpha}/(1-\nu)$, $G_{\alpha} = G(\xi)$, – модуль сдвига на верхней грани клина.

Здесь $\varphi(\xi) = \rho\tau(\rho)$, $g(x) = G_{\alpha}\lambda\varepsilon$ (для задачи 31), $\varphi(\xi) = \rho q(\rho)$, $g(x) = G_{\alpha}\lambda\varepsilon$ (для задачи 32). Безразмерный параметр λ ($0 < \lambda < \infty$) характеризует собой относительное положение штампа на грани клина. Если параметр λ велик (мал), то штамп расположен относительно далеко (близко) от вершины упругого клина. Заметим, что интегральное уравнение (1.5) при $\alpha \rightarrow 0$ и при фиксированном $H = ag\alpha$ вырождается в интегральное уравнение соответствующих контактных задач для упругого слоя (полосы) [1].

Для завершения постановки рассмотренных контактных задач для упругого неоднородного клина к интегральному уравнению (1.5) следует добавить условие равновесия штампа

$$(31): P_c = \int_a^b \tau(r) dr; \quad (32): P = \int_a^b q(r) dr,$$

которое (при $\alpha = \pi$ и $\alpha = 2\pi$) позволяет определить связь между сдвигающим усилием P_c и перемещением штампа ε (31) или вдавливающим усилием P и перемещением штампа δ (32). При корректной постановке должно выполняться условие $\tau(r) \geq 0$ или $\sigma(r) \geq 0$ при $a \leq r \leq b$.

2. Полуаналитический метод решения поставленных контактных задач.

Для численного построения трансформант ядер интегральных уравнений применяется метод интегральных преобразований и обобщение метода моделирующих функций для систем координат, отличных от декартовых [2].

Уравнения равновесия Ляме в цилиндрической системе координат представляем в перемещениях, учитывая закон Гука и уравнения Коши, связывающие деформации и перемещения. Решение полученной системы дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка относительно перемещений ищем в форме интеграла Меллина

$$\bar{\mathbf{u}} = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \bar{\mathbf{x}}(s, \varphi) r^{-s} ds, \quad \bar{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} u(r, \varphi) \\ v(r, \varphi) \\ w(r, \varphi) \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} U(s, \varphi) \\ V(s, \varphi) \\ W(s, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Поставленные задачи сводятся к решению обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка (в антиплоской задаче 31) или системы дифференциальных уравнений второго порядка (в плоской задаче 32) относительно трансформант интегрального преобразования Меллина функций перемещений с переменными коэффициентами

$$\frac{d\bar{\mathbf{x}}(u, \varphi)}{d\varphi} = \mathbf{A}\bar{\mathbf{x}}(u, \varphi), \quad \varphi \in [0, \alpha]. \quad (2.1)$$

В задаче 31 ранг матрицы \mathbf{A} равен двум, а в задаче 32 – четырем. Коэффициенты матрицы являются переменными по z . Краевые условия для уравнения (2.1) выписываются из условий на верхних и нижних гранях клина. В частности, в задаче 31 матрица \mathbf{A} имеет вид

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ s^2 & -\kappa(\varphi) \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} W(u, \varphi) \\ W'(u, \varphi) \end{pmatrix}, \quad \kappa(\varphi) = \frac{G'(\varphi)}{G(\varphi)},$$

где штрих означает производную по φ . Граничные условия: $z_1(u, \alpha) = 0$, $z_2(u, \alpha) = 1$.

В задаче 32:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -\frac{2(1-\nu)}{1-2\nu}(s^2-1) & -F_1(\varphi) & (s+1)F_1(\varphi) & \frac{s+1}{1-2\nu}+2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ F_2(\varphi) & \frac{s-3+4\nu}{2(1-\nu)} & -\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}(s^2-1) & -F_3(\varphi) \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} U(u, \varphi) \\ U'(u, \varphi) \\ V(u, \varphi) \\ V'(u, \varphi) \end{pmatrix},$$

где

$$F_1(\varphi) = \frac{E'}{E} - \frac{\nu'}{\nu+1}, \quad F_2(\varphi) = \frac{E'}{E} \left(s \frac{\nu}{1-\nu} - 1 \right) + \frac{\nu'}{1-\nu^2} \frac{s(1+2\nu^2) + 2\nu(\nu-2)}{1-2\nu},$$

$$F_3(\varphi) = \frac{E'}{E} - \frac{2\nu\nu'(\nu-2)}{(1-\nu^2)(1-2\nu)}, \quad \nu = \nu(\varphi), \quad E = E(\varphi).$$

Граничные условия для данной задачи получаем из условий в виде (1.2) и (1.3).

Далее решение системы дифференциальных уравнений представляется в виде линейной комбинации фундаментальных решений

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^r C_i(u) \bar{\Psi}_i^F(u, \varphi), \quad (2.2)$$

где $\bar{\Psi}_i^F(u, \varphi) = \mathbf{T}_i(u, \varphi) \bar{\Psi}_i(u, \varphi)$, $\mathbf{T}_i(u, \varphi)$ – диагональные матрицы, на диагонали которых – компоненты векторов $\bar{\mathbf{t}}_i(u, \varphi) = (t_i^1(u, \varphi), t_i^2(u, \varphi), \dots, t_i^r(u, \varphi))$.

Векторы $\bar{\Psi}_i(u, \varphi)$ являются собственными векторами матриц \mathbf{A} для $k(\varphi) = 0$ (для однородной среды), $\bar{\mathbf{t}}_i(u, \varphi)$ – векторы моделирующих функций, связанных с неоднородностью среды, $C_i(u)$ – некоторые коэффициенты, не зависящие от φ и определяемые из решения системы линейных алгебраических уравнений, получающейся из граничных условий. Данный прием позволяет выделить в выражении (2.2) составляющие $\bar{\Psi}_i(u, \varphi)$, затрудняющие процесс численной реализации решения. Вид компонент приведен, например, в работе [3].

Векторы моделирующих функций $\bar{\mathbf{t}}_i(u, \varphi)$ определяются из задач Коши при фиксированных значениях u :

$$\frac{d\bar{\mathbf{t}}_i(u, \varphi)}{d\varphi} = \bar{\Psi}_i^{-1} \left(\mathbf{A} \bar{\Psi}_i - \mathbf{E} \frac{d\bar{\Psi}_i}{d\varphi} \right) \bar{\mathbf{t}}_i(u, \varphi) \quad (i = 1, \dots, r), \quad 0 \leq \varphi \leq \alpha. \quad (2.3)$$

Начальные условия $\bar{\mathbf{t}}_i(u, 0)$ определяются, исходя из вида решения уравнения (2.1) для однородного клина на их нижней грани.

Таким образом, получены следующие выражения для численного построения трансформант $L_1(u, \alpha)$:

$$(31): L_1(u, \alpha) = \text{th}(uA\alpha) t_1^1 / t_1^2;$$

$$(32): L_1(u, \alpha) = V(iu, \alpha) = a_1 t_1^3 l + a_2 t_2^3 k + a_3 t_3^3 n + a_4 t_4^3 m, \\ l = \cos(iu + 1)\alpha, \quad k = \sin(iu + 1)\alpha, \quad n = \cos(iu - 1)\alpha, \quad m = \sin(iu - 1)\alpha,$$

где $t_i^3 = t_i^3(u, \alpha)$ – решения задач Коши (2.4); $a_i = a_i(u)$ – решения системы алгебраических линейных уравнений, полученной из граничных условий задачи (32).

Исследованы свойства трансформант ядер $L_1(u, \alpha)$ интегральных уравнений. В частности, для функционально-градиентного клина трансформанты ядер парного интегрального уравнения обладают следующими свойствами:

$$L(u) = A|u| + Bu^2 + O(u^3), \quad u \rightarrow 0; \quad A = \lim_{u \rightarrow 0} L(u)u^{-1}; \\ L(u) = 1 + C|u|^{-1} + Du^{-2} + O(u^{-3}), \quad u \rightarrow \infty. \quad (2.4)$$

Установлено отличие свойств трансформант ядер интегральных уравнений, полученных для многослойного и однородного основания [1], от аналогичных свойств трансформант ядер интегральных уравнений, полученных для градиентного клина.

В работе [4] доказана теорема о том, что функцию $L_1(u, \alpha)$, обладающую свойствами (2.4), можно аппроксимировать выражениями вида

$$L(u) = L_N(u) = \text{th} Au \prod_{n=1}^N \frac{u^2 + \delta_n'^2}{u^2 + \gamma_n'^2}, \quad \delta_n' = \delta_n \lambda^{-1}, \quad \gamma_n' = \gamma_n \lambda^{-1}. \quad (2.5)$$

При численной реализации метода для определения коэффициентов δ_n, γ_n используется эффективный алгоритм, описанный в работе [3]. Интегральное уравнение (1.5) сводится к решению парного интегрального уравнения, решение которого для функции $L_1(u, \alpha)$ вида (2.5) найдено в случае, когда функция $g(x)$ может быть представлена в виде ряда Фурье, т. е. размер зоны контакта фиксирован и не зависит от нагрузки.

Используя метод работы [5], получен аналитический вид решения в виде, удобном для технических приложений [3], который выражается через присоединенные функции Лежандра $P_u^m \equiv P_u^m(\text{ch } \theta)$, $Q_u^m \equiv Q_u^m(\text{ch } \theta)$ и интегралы от них, $\theta = \pi / (A\lambda)$, A, δ_n, γ_n – коэффициенты аппроксимации трансформанты $L_1(u, \alpha)$ выражением (2.5) при $N = 1$.

$$\varphi(x) = C \left\{ \vartheta F_1 (2(\text{ch } \vartheta - \text{ch } \vartheta x))^{-0,5} (Q_{-0,5} L(0))^{-1} + \right. \\ \left. (F_2 \delta^2 \lambda^{-2} \text{sh}^{-1} \vartheta (\delta^2 F_3 + \gamma^2 F_4)^{-1} \right) I(x) \right\}, \quad (2.6)$$

где

$$\omega = -0,5 + \delta / (\lambda \vartheta), \quad \nu = -0,5 + \gamma / (\lambda \vartheta), \quad F_1 = 1 - h(\omega; 0,5), \\ F_2 = (\delta^2 - \gamma^2) Q_0, \quad F_3 = P_\omega G(-0,5; \nu), \quad F_4 = Q_0 h(\omega; -0,5), \\ h(a, b) = P_a(\text{ch } \vartheta) Q_b^1(\text{ch } \vartheta) - P_a^1(\text{ch } \vartheta) Q_b(\text{ch } \vartheta), \\ G(a, b) = Q_a(\text{ch } \vartheta) Q_b^1(\text{ch } \vartheta) - Q_a^1(\text{ch } \vartheta) Q_b(\text{ch } \vartheta), \\ I(x) = \int_x^1 P_\omega(\text{ch } \vartheta \tau) (2(\text{ch } \vartheta - \text{ch } \vartheta x))^{-0,5} \text{sh } \vartheta \tau d\tau.$$

Установлено [3], 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 однородного клина из работы [1] показало погрешность менее 1% при $\lambda < 1$ и $\lambda > 2,8$. Наибольшие расхождения (более 10%) наблюдаются при $\lambda = 2$. Явный аналитический вид решений данной модели обеспечивает возможности их широкого использования для оценки как механических (функции жесткости), так и защитных свойств (термостойкости, износостойкости) функционально-градиентных покрытий сложной структуры.

3. Численные примеры построения трансформант ядер интегрального уравнения. Далее приведены численные результаты для ряда композитных покрытий, для которых при всех возможных типах законов неоднородности значение отношения модуля сдвига на поверхности покрытия к модулю сдвига в любой внутренней точке (обозначим ее n_a) находится в интервале $1/3,5 < n_a < 3,5$. Такими свойствами описывают, например композитные среды Al–Fe, Cr–Al, Ag–Au. Анализ проводится в случае закона изменения модуля Юнга по угловой координате клина, первая производная которого неоднократно меняет

знак для любого значения $\varphi \in [0; \pi/4]$. Для модуля Юнга вида (1.1) и коэффициента Пуассона $-1 < \nu < 0.5$ рассмотрим следующие типы неоднородности:

$$E/E_0 = f_a(\varphi) = 2.25 - 1.25 \cos(8a\varphi) \quad \text{или} \quad E/E_0 = g_a(\varphi) = 1/f_a(\varphi), \quad (3.1)$$

$$0 < \varphi < \pi/4.$$

На рис. 1 собраны в одной координатной плоскости кривые $F_a(u) = L_a(u)/L_0(u)$, соответствующие законам неоднородности клина (3.1) по отношению к транс-

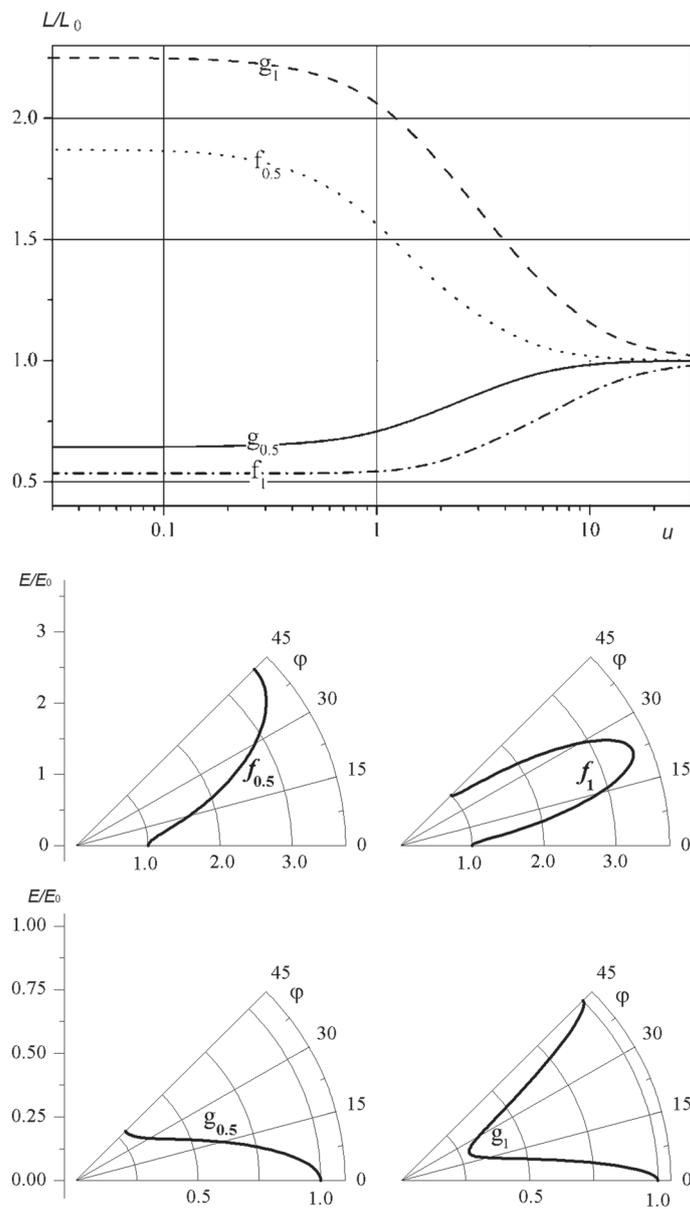


Рис. 1. Значения относительных трансформант $F_a(u)$ для законов неоднородности $f_a(\varphi)$ и $g_a(\varphi)$ для $a = 0,5$ и $a = 1$

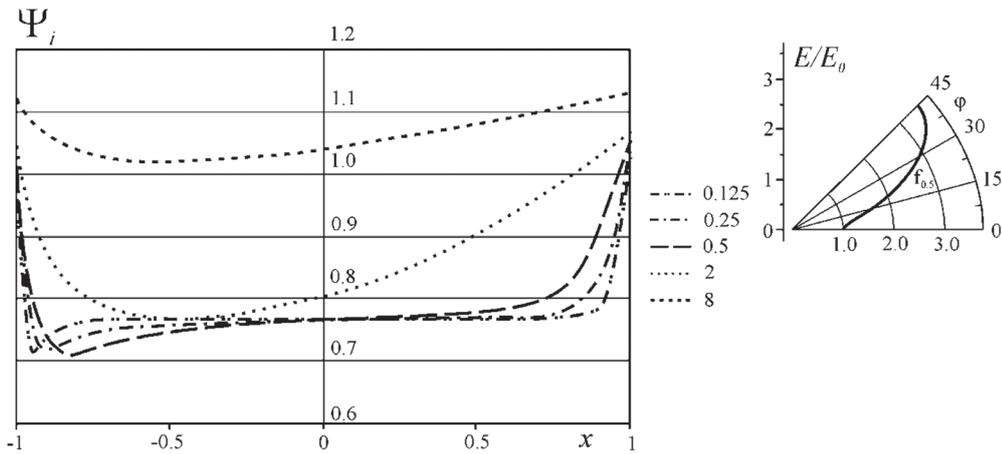


Рис. 2. Относительные контактные напряжения $\psi_i(x) = \varphi(x)/\varphi_0(x)$ для закона неоднородности $f_{0,5}(\varphi)$ для различных значений λ

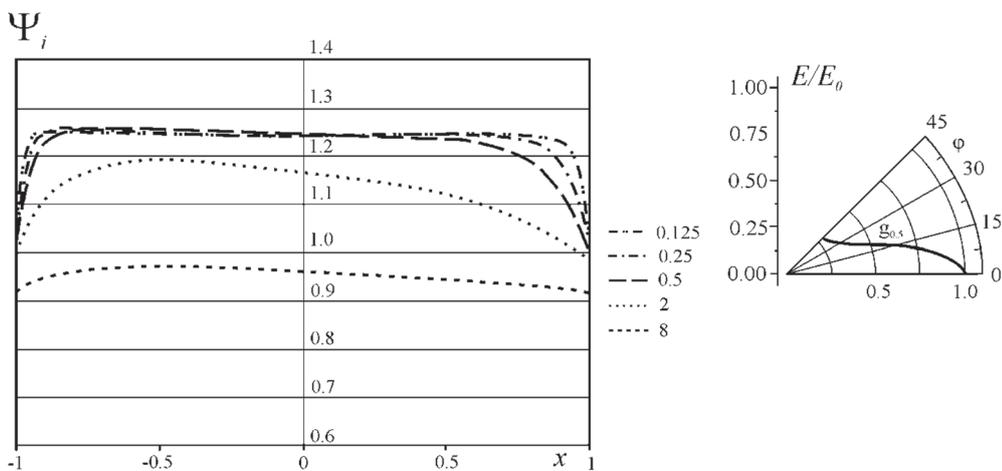


Рис. 3. Относительные контактные напряжения $\psi_i(x) = \varphi(x)/\varphi_0(x)$ для закона неоднородности $g_{0,5}(\varphi)$ для различных значений λ

форманте $L_0(u)$ для однородного слоя с модулем Юнга E_0 . Анализ кривых на рисунке показал, что тип (класс) трансформант, а следовательно, и вид решения контактных задач для неоднородного клина, определяется, главным образом, свойствами верхних слоев клина.

На рис. 2, 3 приведены графики относительной величины $\Psi_i(x) = \varphi(x)/\varphi_0(x)$, характеризующей распределение контактных нормальных напряжений $\varphi(x)$ под штампом, вдавливаемым единичной силой в неоднородное полупространство с модулем Юнга вида (1.1) при $a = 0,5$ и разных значениях $\lambda = 2(\ln(b/a))^{-1}$. Коэффициент Пуассона ν в данном примере равен 0,333. Величина $\varphi_0(x) = r q_0(r)$ – безразмерное распределение контактных напряжений под штампом для одно-

родного клина при $E(\varphi) = E_0$. Номер на кривых соответствует значению λ . Значения $\varphi(x)$ найдены по формуле (2.6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10–08–00839–а, 11–08–91168_ГФЕН–а), а также Российской государственной целевой программы ГК РФ № П1107 от 02.06.2010 г.

Выводы

1. Для знакопеременных законов в случае функционально-градиентного покрытия недеформируемого основания удалось построить простейшие аналитические решения контактной задачи, погрешность которых составляет менее 10%. Данные решения качественно отличаются от решений для слоистых материалов.

2. Получено приближенное аналитическое решение контактной задачи в виде, удобном для технических приложений (определяется тремя параметрами).

3. Явный аналитический вид решений данной модели обеспечивает возможности их широкого использования для оценки как механических (функции жесткости), так и защитных свойств (термостойкости, износостойкости) функционально-градиентных покрытий сложной структуры.

4. Численный анализ модели показывает, что определяющими для распределения контактных напряжений под штампом являются приповерхностные свойства клина. Однако существенное влияние на характер контактных напряжений оказывает также увеличение количества чередований мягкого и жесткого слоев при уменьшении раствора клина.

Список использованных источников

1. Александров, В. М. Контактные задачи в машиностроении / В. М. Александров, Б. Л. Ромалис ; под ред. О. Ф. Корсун. – М. : «Машиностроение», 1986. – 176 с.
2. Трубчик, И. С. Метод сведения к парным интегральным уравнениям контактных задач для полубесконечных областей / И. С. Трубчик, С. М. Айзикович // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2006. – № 1. – С. 52–59.
3. Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред / С. М. Айзикович [и др.] ; под ред. Н. Б. Бартошевич-Жагель. – М. : «Физматлит», 2006. – 240 с.
4. 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.
5. Зеленцов, В. Б. О решении одного класса интегральных уравнений / В. Б. Зеленцов // ПММ. – 1982. – Т. 46, вып. 5. – С. 815–820.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЯГКОГО НЕОДНОРОДНОГО СЛОЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. С. Волков¹, Б. И. Митрин¹, И. Федотов², Е. С. Дрозд³

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Tshwane University of Technology, Претория, ЮАР

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

Введение. Развитие методов динамической атомно-силовой микроскопии (АСМ) представляет большой интерес для изучения механических свойств полимеров, биологических тканей, различного рода композиционных материалов и материалов сложной структуры. Так, в работе [1] методами АСМ были исследованы образцы материалов, модули Юнга которых менялись в диапазоне от 0,001 ГПа до 1 ГПа. Этот диапазон изменения упругих свойств как раз соответствует свойствам полимеров и биологических объектов. С другой стороны, используя сканирующий зондовый микроскоп «Наноскан», предназначенный для исследования механических свойств поверхности и измерения твердости сверхтвердых материалов и тонких пленок (покрытий), в работе [2] были исследованы материалы, модули упругости которых достигли значения 1050 ГПа.

Построение точной математической модели, взаимодействия индентора с реальным материалом, представляет большой интерес. Для адекватного описания процесса внедрения индентора в материал образца, необходимо учитывать целый ряд факторов, влияющих на этот процесс, в частности неоднородность материала, влияние механических свойств подложки (особенно это важно для мягких материалов), а также форму и размеры индентора по сравнению с толщиной исследуемого слоя материала.

Ранее был построен ряд математических моделей взаимодействия индентора (штампа) с плоской и параболической подошвой внедряющегося в однородный упругий слой, но эти модели не учитывали влияния упругих свойств подложки, причем построенные решения были эффективны только для узкого диапазона значений характерного геометрического параметра задачи (отношение толщины слоя к радиусу зоны контакта) [3, 4]. Некоторые решения для неоднородного слоя были построены для частных законов неоднородности в слое (экспоненциальный закон изменения модуля Юнга с глубиной [5] и показательный закон).

В данной работе развивается двусторонне-асимптотический метод решения контактных задач для неоднородных сред, разработанный С. М. Айзиковичем [6, 7]. Математическая модель, основанная на данном методе, позволяет получить решение осесимметричной контактной задачи для слоя, во всем диапазоне изменения характерного геометрического параметра задачи, учитывать широкий класс законов, изменения модуля Юнга с глубиной, а также влияние подложки на основные механические характеристики задачи.

Предлагается метод контроля законов изменения неоднородности материала по глубине, основанный на построении «функции жесткости». Метод позволяет использовать АСМ для контроля упругих свойств мягких биоматериалов.

Постановка и решение контактной задачи. Рассматривается осесимметричная контактная задача о вдавливании штампа с плоской, параболической или конической подошвой в непрерывно-неоднородный упругий слой, лежащий на упругом полупространстве (рис. 1). Слой считается жестко сцепленным с подложкой, на границе слоя и подложки задан скачок упругих свойств (модуль Юнга подложки может отличаться более чем на порядок от модуля Юнга слоя).

Недеформируемый круглый штамп вдавливается в верхнюю грань упругого полупространства с неоднородным покрытием силой P . С полупространством связана цилиндрическая система координат r, φ, z . Силы трения между штампом и полупространством предполагаются отсутствующими. Вне штампа полупространство не нагружено. Штамп представляет собой осесимметричное тело с поперечным сечением $\Omega(r \leq a)$ и поверхностью основания $z = \psi(r)$.

Коэффициенты Ламе Λ и M полупространства с глубиной изменяются по закону

$$\begin{aligned} 1) \quad & \Lambda = \Lambda_0(z), \quad M = M_0(z), \quad -H \leq z \leq 0; \\ 2) \quad & \Lambda = \Lambda_1, \quad M = M_1, \quad -\infty < z < -H. \end{aligned} \quad (1)$$

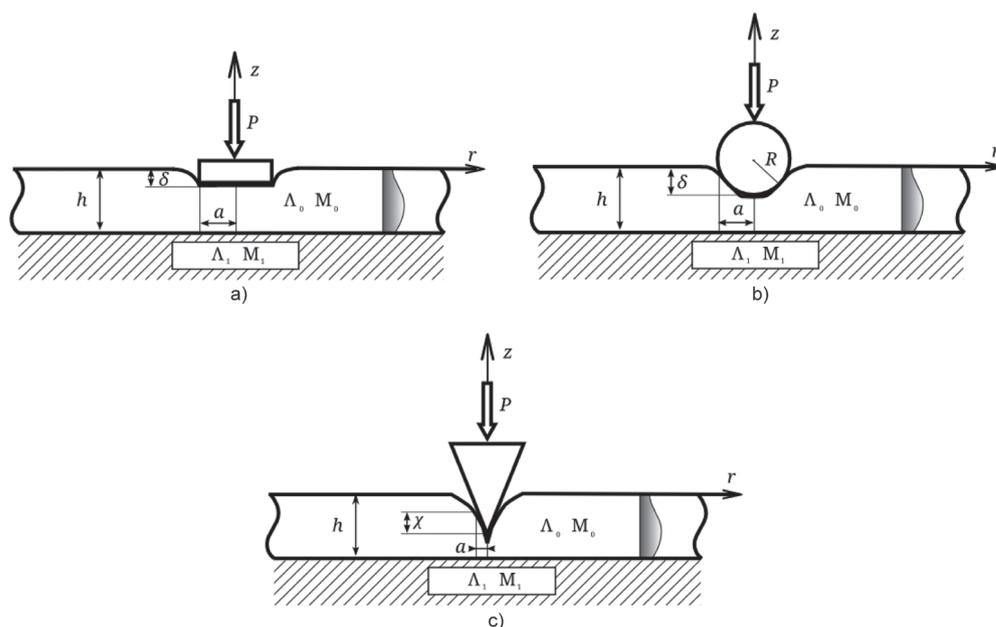


Рис. 1. Постановка задачи: a – индентер с плоской подошвой; b – сферический индентер; c – конический индентер

Под действием центрально приложенной силы P штамп переместиться 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 покрытие–подложка имеют место условия сопряжения

$$z = -H, \quad \begin{cases} \tau_{zr}^{(1)} = \tau_{zr}^{(2)}, \quad \sigma_z^{(1)} = \sigma_z^{(2)} \\ w^{(1)} = w^{(2)}, \quad u^{(1)} = u^{(2)} \end{cases} \quad (3)$$

При $(r; -z) \rightarrow \infty$ напряжения в полупространстве исчезают. Требуется определить перемещение штампа и распределение контактных нормальных напряжений под штампом:

$$\sigma_z^{(1)}|_{z=0} = -q(r), \quad r \leq a. \quad (4)$$

Поставленная контактная задача сводится к решению следующего интегрального уравнения:

$$\int_0^1 \tau(\rho) \rho d\rho \int_0^\infty L(u) J_0(ur\lambda^{-1}) J_0(u\rho\lambda^{-1}) du = \lambda \Theta_0(0) f(r), \quad r \leq 1. \quad (5)$$

Здесь $\Theta_0(0)$ параметр, связанный с коэффициентами Ламе на поверхности слоя; $q(\rho/a) = \tau(\rho)$; $\lambda = H/a$ — геометрический параметр задачи.

Для трансформанты ядра

$$L(u) = \prod_{i=1}^N \frac{u^2 + A_i^2}{u^2 + B_i^2} \quad (6)$$

в работах [6, 7] получено аналитическое выражение контактных напряжений для индентора с плоской и сферической подошвой соответственно:

$$\tau(r) = \frac{2\Theta_0(0)\delta}{\pi} \left\{ L^{-1}(0) \frac{1}{\sqrt{1-r^2}} + \sum_{i=1}^N C_i A_i \lambda^{-1} \int \frac{sh(A_i t)}{r \sqrt{t^2 - r^2}} dt \right\}, \quad (7)$$

$$\tau(r) = \frac{2a\Theta_0(0)}{\pi R} \left\{ 2L^{-1}(0) \sqrt{1-r^2} + \sum_{i=1}^N C_i A_i \lambda^{-1} \int \frac{sh(A_i t)}{r \sqrt{t^2 - r^2}} dt \right\}. \quad (8)$$

Метод определения констант A_i, B_i также описан в работах [6, 7]. Константы C_i определяются из системы линейных алгебраических уравнений. Для

контактных напряжений в случае конического индентора удается получить решение следующего вида:

$$\tau(r) = \Theta_0(0) \frac{\chi}{a} \left(L^{-1}(0) \left(\ln \frac{1 + \sqrt{1 - r^2}}{r} \right) + \sum_{i=1}^N A_i \lambda^{-1} \left(C_i \int_r^1 \frac{sh(A_i \lambda^{-1} t)}{\sqrt{t^2 - r^2}} dt + D_i \int_r^1 \frac{ch(A_i \lambda^{-1} t)}{\sqrt{t^2 - r^2}} dt \right) \right). \quad (9)$$

Формулы (7)–(9) эффективны во всем диапазоне значений параметра λ . Трансформанта ядра $L(u)$ вида (6) позволяет учитывать неоднородность слоя и влияние подложки.

Метод определения и контроля свойств неоднородного упругого слоя основан на построении и анализе свойств функции жесткости. Для однородного полупространства функция жесткости является константой и представляется в виде

$$E_w = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (10)$$

где E – модуль Юнга; ν – коэффициент Пуассона однородного полупространства.

В случае если мы имеем слой с неоднородными упругими свойствами, функция жесткости является многопараметрической функцией и для штампа с плоской подошвой представляется в виде

$$E_w = \frac{1}{4a\Theta_0(0)} \frac{dP}{d\delta}. \quad (11)$$

Здесь P вдавливающая сила, аналитическое выражение которой имеет вид

$$P = 4a\delta\Theta_0(0) \left[L^{-1}(0) + \sum_{i=1}^N C_i A_i^{-1} \lambda sh A_i \lambda^{-1} \right]. \quad (13)$$

Рассмотрим два немонотонных закона изменения модуля Юнга с глубиной:

$$1) \varphi_1(z) = \frac{\varphi_0 + 1}{2} - \frac{\varphi_0 - 1}{2} \cos\left(2\pi \frac{z}{H} k\right); \quad 2) \varphi_2(z) = \frac{\varphi_0 + 1}{2\varphi_0} + \frac{\varphi_0 - 1}{2\varphi_0} \cos\left(2\pi \frac{z}{H} k\right).$$

На рис. 2 построена функция жесткости для законов 1 и 2 ($\nu = 0,3$; $\varphi_0 = 3,5$; модуль Юнга основания в 100 раз отличается от модуля Юнга слоя на границе слой–основание). По λ взята зона, на которой функции жесткости отличаются друг от друга, для разных значений параметра k .

Метод определения упругих свойств слоя заключается в следующем: штампы различной формы вдавливаются в материал, измеряя связь между осадкой и вдавливающей силой; получаем набор точек, который наносится на график. Затем строим функции жесткости для различного набора законов неоднород-

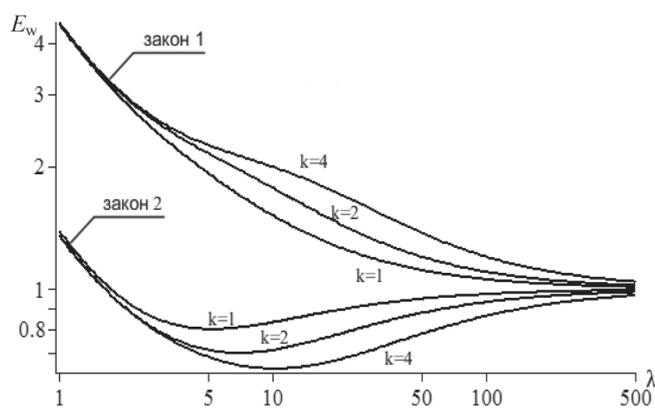


Рис. 2. Функция жесткости

ности и подбираем ту функцию жесткости, которая наиболее близка к полученному набору значений.

Определение закона неоднородности, таким образом, неоднозначно. В ряде случаев функции жесткости, полученные из экспериментальных данных, оказываются близкими друг к другу. Для более достоверного определения закона неоднородности при эксперименте в слое необходимо охватить как можно более широкий диапазон параметра λ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-08-91168-ГФЕН_а, 12-07-0639_а), ГК № P1107, ГК № 11.519.11.3015, 11.519.11.3028.

Список использованных источников

1. Погоцкая, И. В. Влияние физико-механических свойств «мягких» материалов на характеристики колебания зонда в динамической атомно-силовой микроскопии / И. В. Погоцкая, С. О. Абетковская, С. А. Чижик // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : VIII Междунар. семинар, 2008. – С. 169–174.
2. Гоголинский, К. В. Измерение модуля упругости сверхтвердых материалов с помощью сканирующего силового микроскопа «Наноскан» / К. В. Гоголинский, А. С. Усеинов // БЕЛСЗМ-6. – 2004. – С. 47–53.
3. Ворович, И. И. Неклассические смешанные задачи теории упругости / И. И. Ворович, В. А. Александров, В. А. Бабешко. – М. : Наука, 1974. – 456 с.
4. Torskaya, E. V. The effect of interface imperfection and external loading on the axisymmetric contact with a coated solid / E. V. Torskaya, I. G. Goryacheva // Wear 254. – 2003. – P. 538–545.
5. Александров, В. М. Осесимметричная контактная задача для неоднородного по глубине полупространства / В. М. Александров, В. В. Клиндухов // МТТ. – № 2. – 2005. – С. 55–60.
6. Evaluation of the elastic properties of a functionally-graded coating from the indentation measurements / S. Aizikovich [et al.] // ZAMM. – 2011. – P. 1–23.
7. Analytical solution of the spherical indentation problem for a half-space with gradients with the depth elastic properties / S. Aizikovich [et al.] // International Journal of Solids and Structures. – 2002. – Vol. 39. – P. 2745–2772.

РАЗВИТИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КОЛЕБАНИЙ ЗОНДА В ДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛУКОНТАКТНОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

С. О. Абетковская, С. А. Чижик

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

Характер взаимодействия зонда с образцом в динамическом режиме работы атомно-силового микроскопа (АСМ) определяет получаемый результат. Для интерпретации экспериментальных данных необходимо выявить механизм этого взаимодействия. Поэтому важен выбор модели взаимодействия зонда с образцом, которая позволяет наиболее полно объяснить экспериментальные результаты.

В 1987 г. Y. Martin, C. C. Williams и H. K. Wickramasinghe из компании IBM опубликовали работу о модифицированном атомно-силовом микроскопе, в котором АСМ-зонд совершал вынужденные колебания в режиме амплитудной модуляции [1]. Новый метод предлагался авторами для измерения сил взаимодействия зонда и образца как функции расстояния.

В 1993 г. компания Digital Instruments запатентовала АСМ, работающий в динамическом полуконтактном режиме TappingMode™ [2]. В этом же году авторами Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller и V. B. Elings опубликована первая известная работа о результатах использования режима TappingMode™ [3]. В 1994 г. J. Chen, R. K. Workman, D. Sarid и R. Нёрер предложили математическую модель колебаний зонда АСМ для полуконтактного режима [4]:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + k [z(t) - z_1 - A \sin(\omega t)] - F[z(t)] = 0; \quad (1)$$

$$F[z(t)] = \begin{cases} f_0 R \left[-(\sigma/z)^2 + \frac{1}{30} (\sigma/z)^8 \right], & z > z_0; \\ g_0 (z - z_0)^{3/2}, & z < z_0; \end{cases}$$

$$g_0 = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi(\kappa_1 + \kappa_2)} \sqrt{R}; \quad \kappa_i = \frac{1 - \nu_i^2}{\pi E_i}.$$

Здесь f_0 – параметр в выражении притягивающих сил взаимодействия; σ – межатомное расстояние; R – радиус кривизны острия зонда; ν_i – коэффициенты Пуассона и модули Юнга материалов острия ($i = 1$) и образца ($i = 2$); z_0 – расстояние, при котором силы взаимодействия уравниваются; z – координата острия; t – время; m – масса зонда; Q – добротность зонда; k – его жесткость; z_1 – расстояние от точки закрепления консоли зонда до поверхности образца; A – амплитуда колебаний закрепленного конца консоли зонда; ω_0 и ω –

собственная и рабочая частоты колебаний зонда, соответственно. Модель основана на уравнении движения острия зонда как гармонического осциллятора и учитывает как ван-дер-ваальсово взаимодействие зонда с образцом, так и их упругий контакт согласно модели Герца [5].

Обзор значимых работ по моделям взаимодействия зонда и образца в динамической полуконтактной атомно-силовой микроскопии (ДПАСМ), выполненных до 2002 г., приведен в работе [6]. Здесь представлено уравнение движения зонда как двумерного объекта и приведены ссылки на попытки его решения. Далее на основе анализа многочисленных работ предлагается уравнение вынужденного движения пружины точечной массы с учетом трения и сил взаимодействия острия и образца в общем виде как наиболее перспективное для описания движения острия зонда в динамической АСМ. Ключевым членом уравнения является взаимодействие острия и образца, которое в общем случае может включать целую группу взаимодействий, как неконтактных (межмолекулярных, электростатических и магнитных), так и контактных (упругих, вязкоупругих, пластических, адгезионных, капиллярных). Эти взаимодействия различной природы имеют одно общее свойство – обратную пропорциональность от расстояния между острием и образцом. Данная нелинейная зависимость является препятствием для нахождения аналитического решения уравнения, поскольку расстояние острие–образец зависит от координаты острия, являющейся интегралом уравнения. Поэтому различные авторы предлагают численное моделирование при выборе одного из взаимодействий острие–образец, либо комбинирования двух из них. В первую очередь предлагается учитывать контактные взаимодействия как наиболее подходящие для большинства практических случаев. Так, наилучшим первым приближением является модель Герца контакта сферы и плоскости. Моделирование движения зонда, сочетающее теорию Герца с неконтактными взаимодействиями Ван-дер-Ваальса и отталкивающими взаимодействиями ближнего действия, прекрасно описал D. Sarid в работе [7].

N. A. Vignham и соавторы [8] выполнили моделирование при учете контактного взаимодействия согласно модели Можи [9, 10] и ван-дер-ваальсово взаимодействие при выходе острия зонда из контакта с образцом. Модель Можи комбинирует модель Джонсона–Кенделла–Робертса (ДКР) и модель Дерягина–Муллера–Топорова (ДМТ) с помощью безразмерного параметра, разделяющего области применения этих двух теорий: для «мягких» тел (с малым модулем упругости, большим радиусом закругления и значительной поверхностной энергией) применяется теория ДКР, для «жестких» – теория ДМТ [11].

В работе [12] моделирование с учетом поверхностной адгезии продолжено. Предложена модель, построенная по аналогии с моделью D. Sarid [7] и использующая теорию ДКР вместо теории Герца. Модель (1)–(2) учитывает гистерезис адгезии и позволила разделить влияние на колебания острия зонда упругих и адгезионных свойств образца, объяснить причину переключения между двумя устойчивыми режимами колебаний зонда в динамической АСМ, заклю-

чающуюся в преобладании на определенном сближении зонда и образца притягивающего либо отталкивающего взаимодействий в зависимости от высокой либо низкой адгезионности контакта (рис. 1).

$$F[z(t)] = \begin{cases} F_{LJ}[z(t)], & z > z_0 \\ F_{JKR}[z(t)], & z \leq z_0 \end{cases}, \quad (2)$$

$$F_{LJ}[z(t)] = -\frac{HR}{6} \left(\frac{1}{z^2} - \frac{\sigma^6}{4z^8} \right),$$

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

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

$$z_c = \frac{1}{3R} \left(\frac{3RP_c}{k_s} \right)^{2/3}, \quad P_c = \frac{3}{2} \pi R \Delta \gamma, \quad k_s = \frac{4}{3\pi} \frac{1}{\kappa_1 + \kappa_2}.$$

Здесь $\Delta \gamma$ – удельная поверхностная энергия, H – постоянная Гамакера образца.

До сих пор остается актуальной работа J. P. Cleveland и соавторов [13], выполненная в 1998 г. Авторы предложили соотношение для определения энергии диссипации зонда в процессе взаимодействия с поверхностью образца

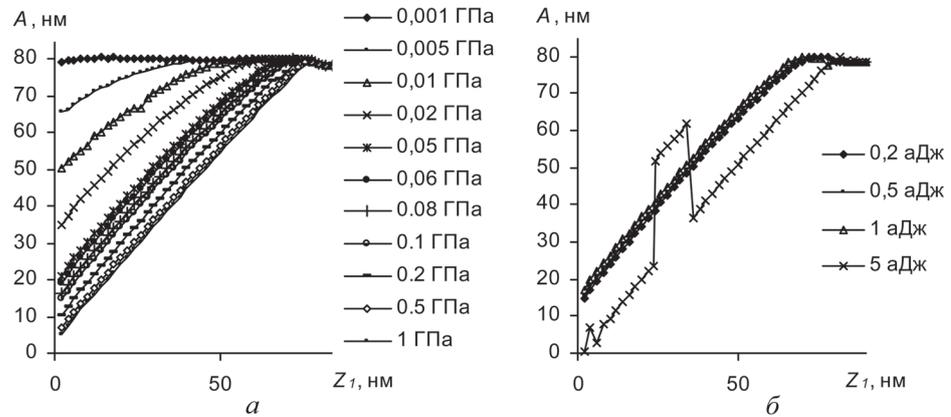


Рис. 1. Зависимости амплитуды колебаний АСМ-зонда от расстояния зонд–образец: а – варьирование Юнга образца (при $H = 0,2$ аДж); б – варьирование постоянной Гамакера образца (при $E = 0,1$ ГПа)

и показали, что при отсутствии потерь энергии острием амплитуда и фаза его колебаний не являются независимыми, а также доказали взаимосвязь амплитуды и сдвига фазы колебаний острия с диссипацией энергии. Работы в этом направлении продолжались и значительно позднее [14].

В работе [15] 2003 г. R. W. Stark, G. Schitter и A. Stemmer выполнили численное моделирование с учетом ван-дер-ваальсового взаимодействия и модели ДМТ, показав влияние выбора рабочей частоты колебаний зонда вблизи резонанса на изменение характера взаимодействия с притягивающего на отталкивающее. При этом зонд рассматривался как пружина точечной массы. Полученные данные сопоставлены с экспериментом.

Сравнение двух моделей: пружины точечной массы и консоли с распределенной массой, – можно найти в работе [16] 2002 г. Показано, что для последней вторая гармоника имеет амплитуду колебаний в 1700 раз меньшую, чем первая гармоника. Авторы предложили аппроксимацию для пружины точечной массы, объясняющую факт меньшего вклада низших гармоник в колебания зонда при более высоких частотах колебаний. В любом случае вклад высших гармоник в амплитуду колебаний зонда не превышает порядка 0,1 нм.

В том же 2002 г. авторами A. San Paulo и R. García выполнен анализ влияния притягивающих и отталкивающих взаимодействий и обобщение резонансных кривых для пружины точечной массы при начальных амплитудах колебаний в диапазоне 9,0–12,4 нм [17]. В работе [18] выполнено моделирование зонда как пружины точечной массы, испытывающей притягивающие ван-дер-ваальсовы взаимодействия, отталкивающее контактное взаимодействие по модели ДМТ, а также притягивающие капиллярные силы. Развитие математических моделей, учитывающих взаимодействия Ван-дер-Ваальса и капиллярные силы, можно найти в работе [19].

В 2003 г. R. Dianoux и соавторы выполнили моделирование ДПАСМ в присутствии сил Ван-дер-Ваальса и электростатических сил [20].

В работе [21] 2003 г. проведен аналитический анализ колебаний острия зонда как пружины точечной массы в присутствии ван-дер-ваальсовых сил. Применен метод вариационного исчисления с помощью уравнения Эйлера–Лагранжа. В работе 2011 г. [22] выполнен анализ аналогичного взаимодействия для пружины точечной массы и численное моделирование для консоли распределенной массы.

В работе 2004 г. R. W. Stark и соавторы [23] рассмотрели физическую систему «микроконсоль зонда и нелинейное взаимодействие зонд–образец» как линейную систему с многими степенями свободы (где время – инвариант) и нелинейной обратной связью. Для описания контактного взаимодействия зонда и образца взята модель ДМТ. Неконтактное взаимодействие также учтено. Авторами показано, что для малых расстояний острие–образец (от одного до нескольких нанометров) при больших амплитудах колебаний зонда необходимо принимать во внимание высшие гармоники.

Описанные выше модели кратко рассмотрены также в одном из разделов обзорной работы [24] в 2004 г.

В работе 2004 г. U. Gysin с соавторами [25] выполнили эксперименты и теоретический анализ зависимости резонансной частоты колебаний зонда от температуры. Выявлены закономерности изменения добротности зонда и минимальной силы взаимодействия от температуры в диапазоне от 0 до 300 К. Обзор моделирования туннельных токов и магнитных туннельных переходов приведен в работе [26] 2003 г.

В 2006 г. Y. Song и B. Bhushan [27] выполнили конечно-элементное моделирование динамики зонда в режиме ДПАСМ, где консоль зонда была представлена десятью трехмерными конечными элементами, учтены также параметры острия. В рассмотрение включены неконтактные отталкивающие взаимодействия ближнего действия и контактные силы по моделям ДМТ и Герца.

В 2007 г. O. Sahin и соавторами [28] предложен прибор и два новых метода для ДПАСМ с использованием *T*-образного зонда и записью не только его вертикальных, но и крутильных колебаний. Новые методы, названные Harmonix™ и Peak Force Tapping™, явились прорывом в ДПАСМ, позволяющим при использовании математического аппарата строить количественные карты локальных механических свойств материалов. Это привело к появлению ряда работ, где получены карты модуля упругости и поверхностной адгезии материалов. Например, в работах [29, 30] такие карты построены на основе модели ДМТ для полимеров, ультратонких полимерных пленок, слюды.

В работе 2009 г. [31] авторами Sh. C. Feng, Ch. B. Joung и Th. V. Vorburger выполнено конечно-элементное моделирование ДПАСМ. В предложенной модели зонд рассматривается как балка с конусообразным острием, которое заканчивается прямоугольным элементом (моделирует нанотрубку на острие зонда). Учтены межмолекулярные силы взаимодействия зонда и образца, вводимые с помощью потенциала Леннарда–Джонса.

ЗАО «НТ-МДТ», крупнейший российский производитель АСМ, предлагает некоторые аналитические решения для описания колебаний зонда как пружины точечной массы вблизи поверхности [32]. Применены два подхода: в случае линейных колебаний, когда отклонения зонда от положения равновесия малы, силу взаимодействия зонд–образец раскладывают в ряд Тейлора; для нелинейных колебаний зонда используется теория возмущений. Для первого случая получены, с некоторыми ограничениями, достаточно простые приближенные соотношения, связывающие сдвиг фазы, резонансную частоту и изменение амплитуды колебаний зонда с градиентом силы взаимодействия:

$$\Delta\varphi \cong -\frac{Q}{k} F'_{ts}; \quad \Omega_A = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} F'_{ts}} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right); \quad \Delta A \approx -\left(\frac{2\tilde{Z}_{\max} Q}{3\sqrt{3}k} \right) F'_{ts}.$$

Здесь ΔA – максимальное изменение амплитуды, происходящее из-за сдвига частоты благодаря ненулевому градиенту силы; Ω_A – резонансная частота, при

которой достигается это максимальное изменение амплитуды; Q – добротность зонда; k – его жесткость; ω_0 – собственная частота зонда; F'_{is} – градиент силы взаимодействия зонда и образца; \tilde{Z}_{\max} – амплитуда колебаний зонда при новой резонансной частоте зонда в присутствии ненулевого градиента силы.

В рамках теории возмущений предложены соотношения для амплитуды и фазы колебаний зонда при условии небольших амплитуд колебаний зонда для любой силы взаимодействия с образцом. Однако выражения имеют неявный вид и применимы для численного моделирования. Если условие малых колебаний не выполняется и сила взаимодействия зонда и образца значительно изменяется в процессе колебаний, то возможно существование нескольких устойчивых колебательных состояний. Сравнение амплитудно-частотных характеристик, полученных в рамках теории возмущений и путем интегрирования уравнения движения зонда, для случая ван-дер-ваальсового взаимодействия зонда и образца приведены на рис. 2.

В русском издании «Справочника по микроскопии для нанотехнологии» 2011 г. англоязычной версии 2005 г. отмечено, что до сих пор «теппинг-мода» остается самым распространенным режимом АСМ, а проблемы локальных измерений физико-механических свойств и создания подходящего теоретического описания взаимодействия зонд–образец, сформировавшиеся с момента возникновения АСМ, все еще актуальны, равно как и проблема выбора зонда: «Перед началом эксперимента бывает сложно определить, какой минимальной жесткости должен быть зонд для успешных измерений данного конкретного образца» [33, 34].

Заключение. В работе кратко охарактеризованы основные математические модели, применяющиеся для описания динамического взаимодействия зонда АСМ с исследуемыми образцами в полуконтактном режиме работы АСМ. Перечень значимых работ в данной области является далеко не полным, однако дает представление о направлениях развития понимания динамики системы зонд–образец.

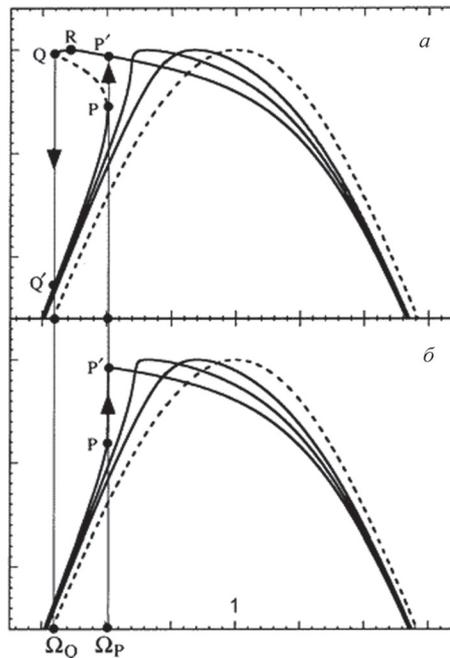


Рис. 2. Амплитудно-частотные характеристики системы зонд–образец, вычисленные в рамках теории возмущений (а) и путем численного интегрирования уравнения движения пружины точечной массы (б) [32]

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Martin, Y. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale / Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe // *J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 61, N 10. – P. 4723–4729.
2. Jumping probe microscope : pat. 5266801 USA, H01J 3726 / V. B. Elings, J. A. Gurley ; Digital Instruments. – 26.01.93 ; 30.11.93 // US Patent and Trademark Office.
3. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy / Q. Zhong [et al.] // *Surf. Sci. Lett.* – 1993. – Vol. 290. – P. L688–L692.
4. Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever / J. Chen [et al.] // *Nanotechnology.* – 1994. – Vol. 5. – P. 199–204.
5. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон ; пер. с англ.; под ред. П. В. Гольдштейна. – М. : Мир, 1989. – 510 с.
6. García, R. Dynamic atomic microscopy methods / R. García, P. Pérez // *Surface Sci. Rep.* – 2002. – Vol. 47. – P. 197–301.
7. Sarid, D. Exploring Scanning Probe Microscopy with Mathematica / D. Sarid. – New York : John Wiley & Sons, Inc., 1997.
8. How does a tip tap? / N. A. Burnham [et al.] // *Nanotechnology.* – 1997. – Vol. 8. – P. 67–75.
9. Maugis, D. Adhesion of spheres: The JKR–DMT transition using a dugdale model / D. Maugis // *J. Coll. Interface Sci.* – 1992. – Vol. 150 (1). – P. 243–269.
10. Maugis, D. JKR–DMT transition in the presence of a liquid meniscus / D. Maugis, B. Gauthier-Manuel // *J. Adhesion Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 8 (11). – P. 1311–1322.
11. Свириденко, А. И. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск : Наука і тэхніка, 1990. – 272 с.
12. Абетковская, С. О. Модель движения зонда в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии / С. О. Абетковская, С. А. Чижик // *Инженерно-физический журнал (ИФЖ).* – 2007. – Т. 80, № 2. – С. 173–179.
13. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy / J. P. Cleveland [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72, N 2. – P. 2613–2615.
14. Material anisotropy revealed by phase contrast in intermittent contact atomic force microscopy / M. S. Marcus [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88, N 22. – P. 226103.
15. Stark, R. W. Tuning the interaction forces in tapping mode atomic force microscopy / R. W. Stark, G. Schitter, A. Stemmer // *Phys. Rev. B* 68. – 2003. – P. 085401.
16. Rodríguez, T. R. Tip motion in amplitude modulation (tapping-mode) atomic-force microscopy : comparison between continuous and point-mass models / T. R. Rodríguez, R. García // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80, N 9. – P. 1646–1648.
17. San Paulo, A. Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy / A. San Paulo, R. García // *Phys. Rev. B* 66. – 2002. – P. 041406.
18. Zitzler, L. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy / L. Zitzler, S. Herminghaus, F. Mugele // *Phys. Rev. B* 66. – 2002. – P. 155436.
19. Feedback-induced instability in tapping mode atomic force microscopy: theory and experiment / O. Payton [et al.] // *Proc. R. Soc. A.* – 2011. – Vol. 467, N 2130. – P. 1801–1822.
20. Detection of electrostatic forces with an atomic force microscope : Analytical and experimental dynamic force curves in the nonlinear regime / R. Dianoux [et al.] // *Phys. Rev. B* 68. – 2003. – P. 045403.
21. Noncontact atomic force microscopy: Stability criterion and dynamical responses of the shift of frequency and damping signal / G. Couturier [et al.] // *Rev. Sci. Instr.* – 2003. – Vol. 74, N 5. – P. 2726–2734.
22. Zhang, Wen-Ming. Nonlinear dynamic analysis of atomic force microscopy under bounded noise parametric excitation / Wen-Ming Zhang, Guang Meng, Zhi-Ke Peng // *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics.* – 2011. – Vol. 16, N 6. – P. 1063–1072.
23. State-space model of freely vibrating and surface-coupled cantilever dynamic in atomic force microscopy / R. W. Stark [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 085412.
24. Jalili, N. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences / N. Jalili, K. Laxminarayana // *Mechatronics.* – 2004. – Vol. 14. – P. 907–945.

25. Temperature dependence of the force sensitivity of silicon cantilevers / U. Gysin [et al.] // *Phys. Rev.* – 2004. – Vol. B 69. – P. 045403.
26. Hofer, W. A. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale / W. A. Hofer, A. S. Foster, A. L. Shluger // *Reviews of modern physics.* – 2003. – Vol. 75. – P. 1287–1331.
27. Song, Y. Simulation of dynamic modes of atomic force microscopy using a 3D finite element model / Y. Song, B. Bhushan // *Ultramicroscopy.* – 2006. – Vol. 106. – P. 847–873.
28. An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces / O. Sahin [et al.] // *Nat. Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 2. – P. 507–514.
29. Sahin, O. High-resolution and large dynamic range nanomechanical mapping in tapping-mode atomic force microscopy / O. Sahin, N. Erina // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – P. 445717.
30. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM / P. Schön [et al.] // *European Polymer Journal.* – 2011. – Vol. 47, N 4. – P. 692–698.
31. Feng, Sh. C. Characterization of probe dynamic behaviors in critical dimension atomic force microscope / Sh. C. Feng, Ch. B. Joung, Th.V. Vorburger // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2009. – Vol. 114. – P. 201–214.
32. NT-MDT. Application notes [Электронный ресурс] / ЗАО «НТ-МДТ». – Зеленоград, 1998–2012. – Режим доступа : <http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/sfm>. – Дата доступа : 05.07.2012.
33. Справочник по микроскопии для нанотехнологии / под ред. Нан Яо, Чжун Лин Ван ; пер. с англ. – М. : Научный мир, 2011. – 712 с.
34. Handbook of microscopy for nanotechnology / ed. by Nan Yao, Zhong L. Wang. – Springer. – 2005. – 742 p.

LAYER-BY-LAYER ANALYSIS OF MULTILAYERED MATERIALS

A. Alyamani¹, A. Khudoley², T. Kuznetsova², S. Alfihed¹, M. Alotaibi¹

¹King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh, Saudi Arabia

²A. V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

Introduction. Multilayered materials (MLM) are widely used in engineering because they allow combining different types of functional layers and creating unique custom design. First of all MLM should have required mechanical strength and adhesion between layers after that meet the electric, magnetic and optic properties. Atomic force microscopy (AFM) is efficient technique for precise measurements at micro/nanoscale. Authors [1] were announced the complex method of AFM SEM TEM studies of wear process using a diamond tip at a normal force and one scan cycle on Si surface. According [2] micromachining can be done using even commercial AFM silicon tip and overload regime. Technique [2] was developed in [3] for soft thin layers with analysis using of AFM torsion regime (lateral microscopy imaging).

The present work is focused on studies of properties inside soft and hard thin layer(s) under overload AFM regime.

Experimental. Scheme of MLM is presented in Fig.1. This material consists of substrate, deposited the 1st layer (under layer) and the 2nd layer located on the top of MLM. Complete studies of MLM should include: *a)* tests for face of the substrate, face of the 1st layer, face of the 2nd layer, separately and *b)* measurements of the

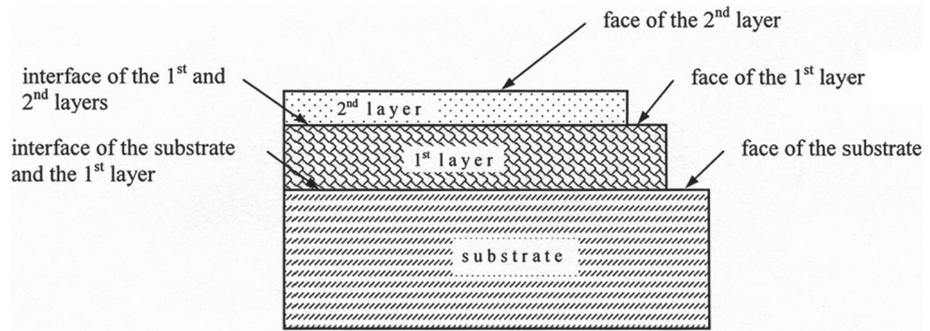


Fig. 1. Scheme of multilayered material

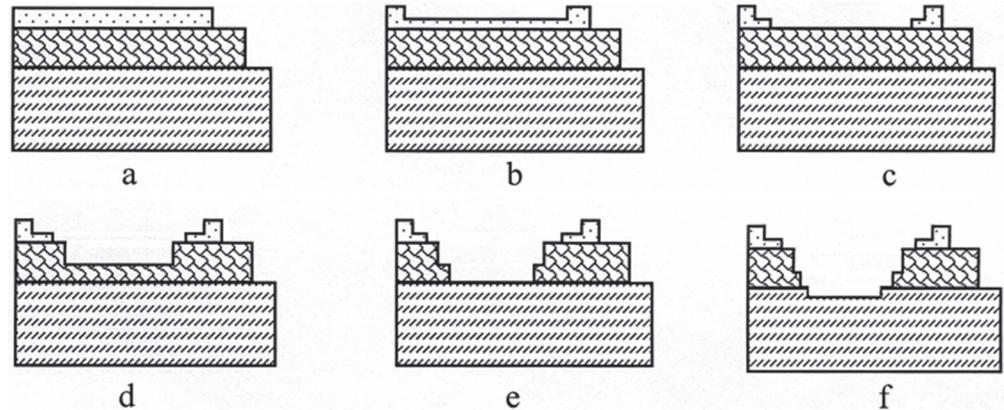


Fig. 2. General stages of the layer-by-layer analysis (a-f)

internal structure of the substrate, the 1st layer, the 2nd layer and *c*) examination of the interface of the substrate, the interface of the 1st layer, the interface of the 2nd layer and *d*) comparison and analysis of all results. Measurements inside the material of thin layers and studies of interfaces are the most difficult procedure especially for MLM with the thickness of layers less than 100 nm because it requires using unique methods and equipment with ultra-high resolution.

The main idea of the layer-by-layer (LBL) analysis consists in successive removing of material and generation of new surface(s). This destructive procedure allows to organize the step by step access to under layers and to investigate the internal structure of MLM over its volume by AFM or other methods. General stages of the LBL analysis are shown in Fig. 2. Realization of different stages of LBL analysis provides access to:

- a* – face of the 2nd layer, face of the 1st layer and face of the substrate;
- b* – face of the 2nd layer, face of the 1st layer, face of the substrate and *plus* the internal structure of the 2nd layer;
- c* – face of the 2nd layer, face of the 1st layer, face of the substrate and *plus* the interface of the 1st and 2nd layers;

d – face of the 2nd layer, face of the 1st layer, face of the substrate and *plus* the internal structure of the 1st layer;

e – face of the 2nd layer, face of the 1st layer, face of the substrate and *plus* the interface of the substrate and the 1st layer;

f – face of the 2nd layer, face of the 1st layer, face of the substrate and *plus* the internal structure of the substrate.

Such manipulation inside the MLM using AFM requires monitoring of load that will apply on a probe.

Proposed technique have been tested on two types of MLM: *a*) «soft» polyvinylpyridine (PVP) film of thickness 33 nm on a silicon substrate and *b*) «hard» film of WS₂ and ZnO on a sapphire substrate. Trilaminar PVP film was created by Langmuir–Blodgett (LB) deposition method. Pulsed laser deposition (PLD) technique [4] was utilized to deposit the 42 nm Indium doped ZnO layer (under layer) and 60 nm WS₂ top layer on the sapphire substrate.

AFM probe with a diamond tip and steel cantilever was utilized for creating of new surfaces in PLD film by multi scanning. Tip radius was 100 nm, stiffness of cantilever – 2240 N/m. Areas of scanning have been placed symmetrically relative to center of the first scan. Size of rectangle areas has been variable from 14 × 18 μm to 0.5 × 3.0 μm. Micromachining has been done by single-pass scanning with «Set point» parameter equal to 40 percent, which allows to create stable contact under scanning and to remove material with regular thickness. AFM imaging of new created surfaces in PLD film have been done by diamond tip with «Set point» parameter 30 percents.

Natural diamond sample was used for calibration of the load parameters of steel cantilever with diamond tip. Calibration coefficient was determined as $k = Defl/z\ poz$ ($k = 0.3187$) for calculation bending value of the cantilever in nanometers. «Static force spectroscopy in point» function was utilized for receiving of force versus indentation depth curves. Load occurred under scanning process was specified through real deflection of the cantilever – 3.4–3.5 N.

AFM commercial probe NSC 11 was utilized for creating and imaging of new surfaces in PVP film by multi scanning. Silicon tip radius was 10 nm, cantilever shape – triangular (*V*-type), stiffness of the short cantilever of «*B*» type – 48 N/m. Micromachining and imaging have been done by single-pass scanning with «Set point» parameter – 40 percents. Load in scanning process was $3.4 \cdot 10^{-3}$ N. The same probe was used for imaging of PLD film after LBL removing of material by diamond tip. Silicon wafer was used for calibration of load parameters of the NSC 11 probe and the obtained calibration coefficient was 5.8211. «Static force spectroscopy in point» function was utilized for receiving of force versus indentation depth curves.

Results and discussion. Realization of the LBL method is shown in Fig. 3 for soft trilaminar PVP LB film. At first sight, AFM Topography image (Fig. 3, *a*) gives a view of surface with region of fully removed thin layer and view of the silicon substrate. But Torsion image (Fig. 3, *b*) – Lateral force microscopy – shows the same color for the face of LB film and new generated surface. It means that physical,

chemical and mechanical properties of the materials in the two regions are the same. The conclusion of qualitative analysis is also proved by measurement of the depth of generated surface – 20–22 nm that is less than thickness of all LB film – 33 nm. Thus PVP thin film can be characterized by the LBL and AFM qualitative analysis.

It should be noted that process of micro/nanomachining of the material depends on many parameters: shape and sharpness of the tip; load and speed of the probe; cohesion, adhesion and self-organization of the material; hardness and elasticity of the material etc., that is why precession removing of monomolecular and nanolayers in practice requires routine finding of optimal parameters and, in some cases, cannot be done at all. For example, it was observed that the layers with thickness less than 22 nm of PVP can't be removed by NSC 11 probe with regularly depth because decreasing of the load result in unstable contact and partly micromachining of LB film.

Results of the LBL analysis by diamond tip for double layered PVD thin film are shown in Fig. 4, step 1 (Fig. 4, a) is not completely removed top layer and it represents an internal material of WS_2 film, steps 2, 3 are ZnO material and steps 4–6 belong to sapphire substrate according to data presented in Table 1.

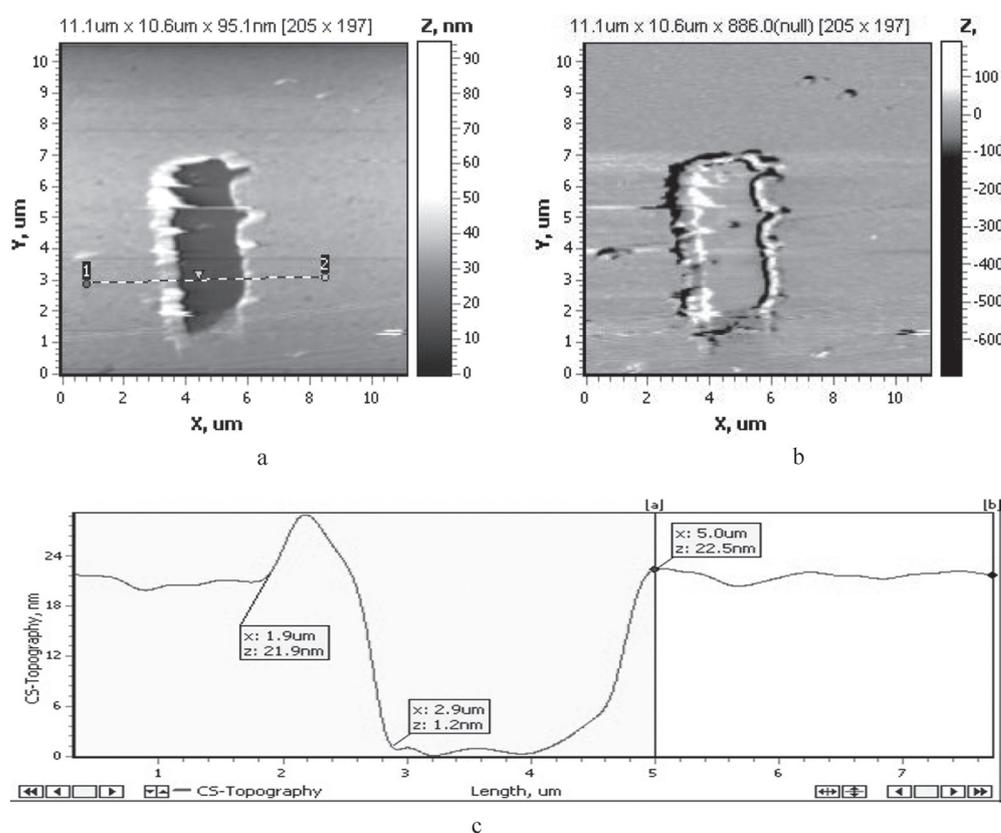


Fig. 3. 2D AFM data for trilaminar PVP LB film: a – topography; b – torsion regime; c – surface profile (1, 2)

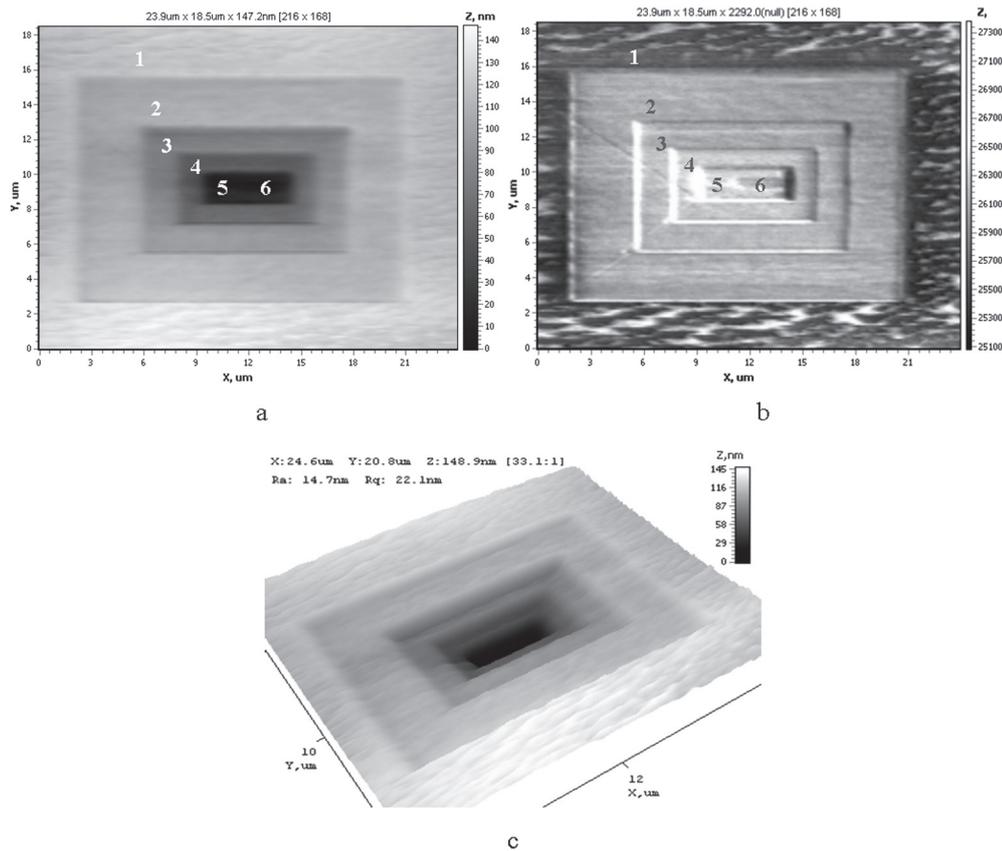


Fig. 4. Results of the LBL analysis for PVD MLM: 1–6 – steps

Table 1. Generalized data of the LBL analysis for Fig. 4

Material	Thickness	Step Number	Depth of the step, nm	Depth in the material, nm	Total Depth, nm
WS ₂ top layer	42 nm	1	28	28	28
Indium doped ZnO under layer	60 nm	2	18	4	46
		3	37	41	83
Sapphire substrate	1 mm	4	28	9	111
		5	50	59	161
		6	10	69	171

Friction forces map for PVD MLM is presented in Fig. 4, b. Difference in friction data are observed between step 1 and steps 2–6. This result can be explained through comparison of friction properties of WS₂ and ZnO materials. Tungsten disulphide is common dry lubricant with low friction coefficient. Darker zone on the map indicates material with low friction coefficient – WS₂ material; light grey represents ZnO and substrate materials. Torsion regime can not detect the difference

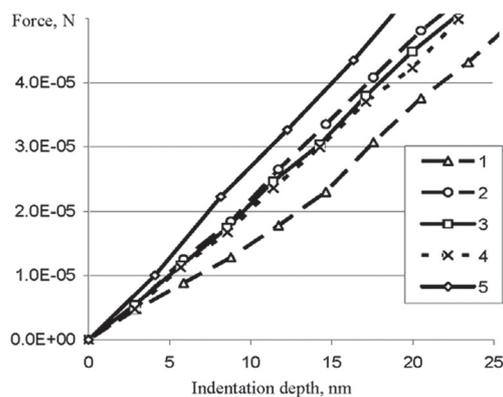


Fig. 5. Force versus indentation depth curve (Fig. 4, steps 1–5)

behavior is registered for WS_2 and substrate materials (Fig. 5, step 1, 5). Indentation of ZnO material (Fig. 5, step 2, 3) gives the same result for all sublayers. Step 4 (9 nm depth into the substrate) belongs to substrate material but shows the same mechanical behavior as ZnO layer that can be explained by indentation not exactly of the substrate but of the particles from destroyed MLM which may be present onto the surface of step 4.

Results of the LBL analysis using diamond and silicon tips for double layered PVD thin film are shown in Fig. 6. The diamond tip was used only for micromachining and NSC 11 silicon tip – for imaging of the topography (Fig. 6, a) and friction forces mapping (Fig. 6, b). Step 1 (Fig. 6, a) is top layer (WS_2 film) without any removing of the material, Steps 2–5 are ZnO material and Steps 6, 7 belong sapphire substrate according to data expressed in Table 2. Torsion regime (Fig. 6, b) detects the particles with low friction coefficient (dark spots) for Step 2–6. Surface of Step 7 is clean and free of particles.

Table 2. Generalized data of the LBL analysis for Fig. 6

Material	Thickness	Step Number	Depth of the step, nm	Depth in the material, nm	Total Depth, nm
WS_2 top layer	42 nm	1	0	0	0
Indium doped ZnO under layer	60 nm	2	51	9	51
		3	5	14	56
		4	17	31	73
		5	12	43	85
Sapphire substrate	1 mm	6	20	3	105
		7	35	38	140

Mechanical properties analysis of the data represented in Fig. 5, 7 shows that using of common silicon tip (Fig. 7) gives more accurate difference between materials of PVD MLM in comparison with diamond tip (Fig. 5). Significant difference in mechanical

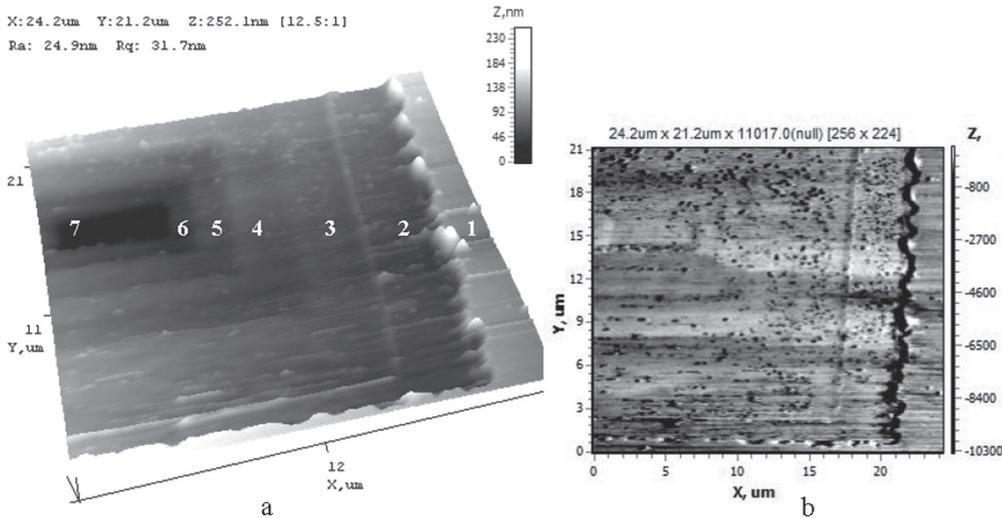


Fig. 6. The LBL analysis for double layered PVD thin film: *a* – AFM image of topography; *b* – torsion regime; 1–7 – steps

behavior is registered for top layer and substrate materials (Fig. 7, step 1, 7). Indentation of ZnO material (Fig. 7, step 2–5) gives the same result for all layers. A small decrease of stiffness is also observed for substrate material located very nearly (3 nm) under the interface of the substrate and ZnO layer, which can have an effect on PVD treatment of the substrate material under deposition of ZnO layer.

Access to interface surfaces of MLM can be easily organized when there is a significant difference between the properties of the layers. Other way, it is not easy to reach the interface surface.

The main advantages of the proposed method against to focused ion beam (FIB) technique [5] are that the LBL analysis by AFM can be done on air without any contamination by spattered Ga ions and it allows to study organic MLM with monomolecular layers and biological samples as well.

Conclusions. AFM micromachining method for layer by layer analysis is developed for thin film and multilayered material. Main steps of layer-by-layer analysis are described and sample preparation procedure is characterized. Soft and hard types of MLM materials are studied by diamond and silicon AFM tips.

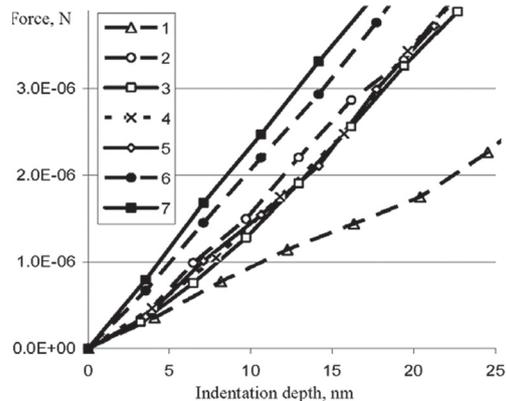


Fig. 7. Force versus indentation depth curve (Fig. 6, steps 1–7)

It is shown that new surfaces in thin film and multilayered material can be generated by AFM scanning under overload regime. Uncovered surfaces have been analyzed qualitatively using AFM Torsion mode and quantitatively utilizing AFM force spectroscopy regime.

References

1. Bhushan, B. Micro/nanoscale Friction and Wear Mechanisms of Thin Films Using Atomic Force and Friction Force Microscopy / B. Bhushan, S. Sundararajan // *Acta Materialia*. – 1998. – Vol. 46, N 11. – P. 3793–3804.
2. Chizhik, S. The behavior of different types of materials under AFM overload regime / S. Chizhik, A. Khudoley, T. Kuznetsova // *NANOSTRUCTURES: Physics and Technology. Proceedings of 17th International symposium, Minsk, Belarus, June 22–26, 2009*. – Minsk, 2009. – P. 40–141.
3. Patent of Belarus N. 13751, G01N 13/10 (2010): Control Method of physic and chemical properties constancy of thin film on its volume / S. Chizhik, A. Khudoley, T. Kuznetsova. – № u 20080778, 03.10.2008.
4. Morphology of Al-doped ZnO nanocrystalline thin films obtained by the pulsed laser deposition method using different gases / A. Khudoley, A. Alyamani, T. Kuznetsova, S. Chizhik, V. Chikunov, Y. Alshetwee, M. Al-Owairdini // *Materials, Technologies, Tools*. – Vol. 15, N 2. – 2010. – P. 33–38.
5. Volkert, C. Focused Ion Beam : Microscopy and Micromachining / C. Volkert, A. Minor // *Materials Research Society Bulletin*. – 2007. – Vol. 32. – P. 389–395.

ВЛИЯНИЕ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕДНЕГО КОНТАКТА НА ПРОЦЕССЫ РАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ КРЕМНИЕВОМ СОЛНЕЧНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

**О. В. Сергеев, Ю. Лакомбе, К. Чаканга, Ш. Гейзендорфер,
К. Майдель, К. Агерт**

*Научно-исследовательский центр технологий энергосбережения «NEXT ENERGY»,
Ольденбург, Германия*

Введение. Высокая эффективность современных тонкопленочных фото-вольтаических элементов во многом достигается за счет применения светорассеивающих структур для оптимизации светопоглощения [1]. Общий подход заключается в текстурировании переднего контакта на основе прозрачного проводящего оксида (ППО). Шероховатости поверхности приводят к увеличению рассеяния падающего света и многократному переотражению фотонов на границе контакт–поглощающий слой. Эффективность генерации носителей заряда при этом возрастает, что дает возможность уменьшить толщину поглощающего слоя. Это приводит не только к общему снижению себестоимости продукта, но также позволяет значительно снизить влияние эффекта деградации ячейки, особенно актуального при больших толщинах поглощающих слоев.

Для лучшего понимания влияния топографии поверхности на распространение света внутри солнечной ячейки необходимо применить объемное моделирование. Современные исследования вследствие высоких требований к аппаратному обеспечению в основном ограничиваются анализом периодических двумерных структур [4]. Наша работа впервые посвящена трехмерному моделированию произвольно текстурированных структур. Все расчеты произведены без использования каких-либо подгоночных параметров и соотнесены с экспериментальными результатами.

Цель работы – получить объективную картину усиления эффекта фотоэлектрического преобразования при увеличении рассеяния света на текстурированных подложках. Реальная топография поверхности светорассеивающей подложки была получена средствами АСМ и использована в моделировании процессов распространения света в тонкопленочной кремниевой солнечной ячейке методом конечных разностей во временной области.

Эксперимент. Коммерческие образцы ППО на стекле $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (толщина слоя 887 нм), текстурированные в процессе роста, а также химически [2] текстурированные образцы $\text{ZnO} : \text{Al}$ на стеклянной подложке (толщина слоя 816 нм) были использованы при определении входных параметров для моделирования солнечной ячейки. Топографию поверхности определяли методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на площади $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Среднеквадратичная шероховатость составила порядка 40 нм для образцов $\text{SnO}_2 : \text{F}$, 47 нм для $\text{ZnO} : \text{Al}$. Значения показателя преломления в зависимости от длины волны измеряли методом спектральной эллипсометрии. Оптические свойства интерфейса стекло/ППО, а именно полное и диффузное светопропускание и полное отражение, измеряли в диапазоне волн от 300 до 1500 нм с использованием спектрофотометра. Поглощение и коэффициент матовости поверхности рассчитывали на основе этих данных.

Моделирование. Метод конечных разностей во временной области (КРВО) был применен для решения уравнения Максвелла, что позволяет рассчитать электромагнитное поле во временном пространстве [3, 4]. Для описания оптических свойств материалов использовался комплексный показатель преломления. Источником возбуждения служила монохроматическая, гармоническая плоская волна с длиной λ и s -поляризацией, падающая перпендикулярно поверхности подложки. На пространственных краях структуры предполагаются периодические граничные условия. Результаты моделирования, такие, как напряженность электромагнитного поля, плотность потока и интенсивность фотогенерации, отображены в предопределенной xy -плоскости сечения через всю структуру. Более того, сенсоры, интегрированные в плоскость сечения, суммировали интенсивность потока на протяжении всего времени расчета. Это позволило рассчитать значения величин пропускания и отражения.

На первом этапе была создана модель границы стекло/ППО для всех образцов. Для постройки структуры модели применялся редактор Sentaurus

Structure Editor. Это программа способна экспортировать АСМ-изображение и на его основе создавать модели трехмерных приборных структур. Слева на рис. 1 показана реальная топография поверхности переднего контакта на основе текстурированного ППО, полученная методом АСМ-сканирования, справа – соответствующая ей компьютерная модель топографии. Размер скана уменьшен до $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ для уменьшения времени моделирования. Толщина ППО слоя в модели установлена на основе данных, полученных методами профилометрии и эллипсометрии.

На рис. 2 представлена смоделированная структура. Система состоит из подложки плоского, гладкого стекла с нанесенным текстурированным передним контактом на основе ППО. Оба слоя окружены сверху и снизу воздушной прослойкой. Структура смоделирована с помощью тензорной сетки $10\text{nm} \times 10\text{nm} \times 5\text{nm}$ (xyz).

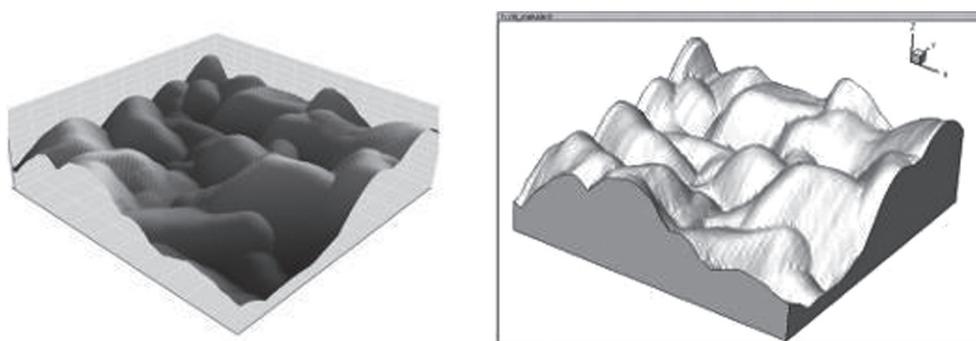


Рис. 1. Перенос топографии поверхности ППО из АСМ-скана (слева) в программу моделирования (справа)

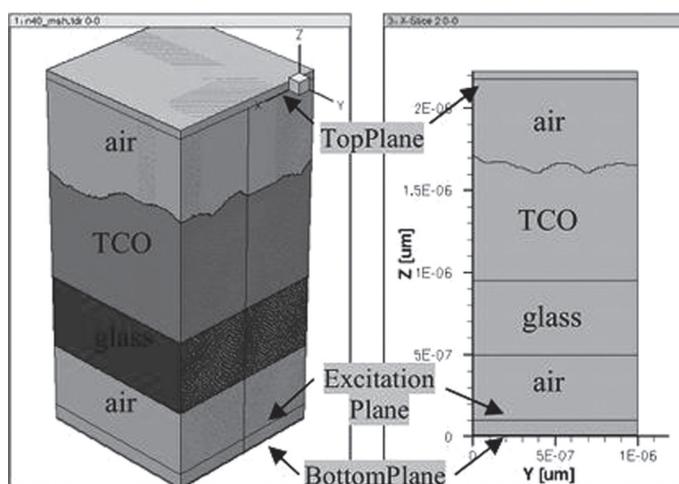


Рис. 2. Структура модели «Стекло/ППО» в трехмерном представлении (слева) и двумерном сечении (справа)

Одной из основных проблем является эффект стоячих волн внутри стеклянной подложки. Для минимизации эффекта толщина стекла варьировала однородно в пределах толщин, соответствующих конструктивной и деструктивной интерференции. Результаты вариаций затем суммировались и усреднялись. Длины волн падающего излучения выбраны как $\lambda = 450$ нм и $\lambda = 700$ нм.

На рис. 3 представлены результаты моделирования распределения интенсивности света по верхней и нижней границам ППО на основе $\text{SnO}_2 : \text{F}$ для $\lambda = 450$ нм. Однозначно отмечается неоднородность распределения, вызванная рассеянием на границе ППО/воздух.

Если интенсивность источника света известна, то можно определить общее пропускание и отражение – на рис. 4 сравниваются расчетные и фактически полученные значения.

Эффективное рассеяние света на текстурированном переднем контакте приводит к значительному усилению фотогенерации в поглощающем слое по сравнению с ячейкой на нетекстурированном контакте. Особенно важен такой эффект как для длин волн, близких к запрещенной зоне, где коэффициент поглощения сравнительно мал, так и для тонких поглощающих слоев, где вероятность поглощения фотона низка, но вследствие рассеяния изменяется направление распространения света и увеличивается длина пробега фотона.

На рис. 5 представлена структура модели. Слой аморфного кремния толщиной 300 нм сформирован на поверхности переднего контакта $\text{SnO}_2 : \text{F}$.

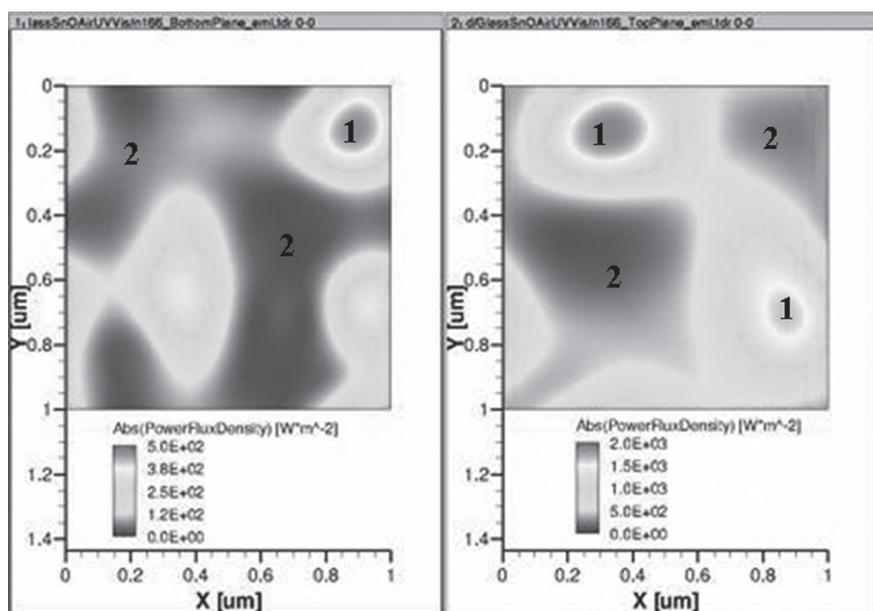


Рис. 3. Распределение интенсивности света по нижней (слева) и верхней плоскостям (справа) ППО на основе $\text{SnO}_2 : \text{F}$ и $\lambda = 450$ нм. Плотность энергии светового потока: 1 – высокая; 2 – низкая. Для ППО на $\text{ZnO} : \text{Al}$ аналогично

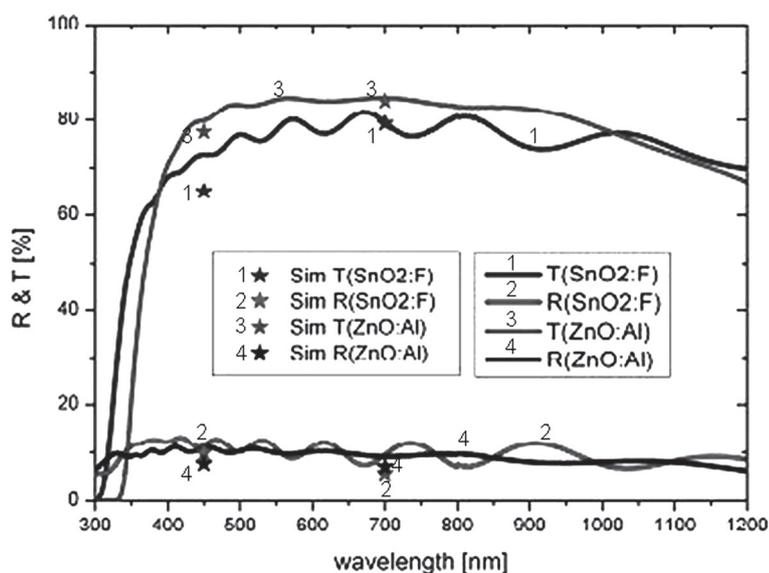


Рис. 4. Сравнение измеренных и вычисленных значений величин полного отражения и пропускания для ППО на основе SnO₂ : F и ZnO : Al

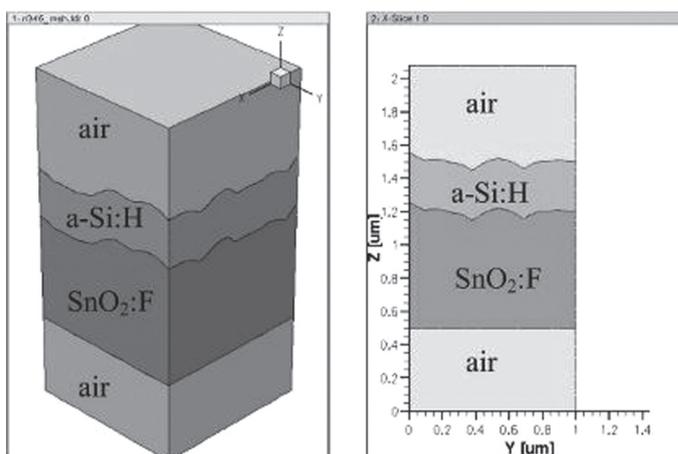


Рис. 5. Структура модели «ППО/аморфный кремний» в трехмерном представлении (слева) и двумерном сечении (справа)

Система опять же ограничена воздушной прослойкой. Оптические константы взяты из литературы [5]. Спектр излучения варьировал от 300 до 700 нм с шагом 50 нм. Также угол освещения изменялся от 0° до 60° с шагом 15°. Интенсивность оптической генерации в поглощающем слое аморфного кремния для $\lambda = 600$ нм показан на рис. 6. Вследствие развитой поверхности раздела ППО/кремний отмечаются локальные максимумы и минимумы интенсивности

ности. Соответствие интенсивности оптической генерации и геометрической формы поверхности раздела рассмотрено при помощи двумерного поперечного сечения. Очевидно, что максимальная интенсивность поглощения фотонов и генерация носителей заряда происходит в области над нижними экстремумами поверхности, что объясняется законами геометрической оптики.

На рис. 7 в двумерном виде представлена зависимость интенсивности оптической генерации от угла падения солнечного излучения. В случае больших углов падения корреляция между экстремумами поверхности и интенсивностью теряется и генерация «размазывается» по объему поглощающего слоя.

Спектральные зависимости величин общих пропускания и отражения от угла падения показаны на рис. 8. Общее отражение возрастает при больших углах: с 15% при 0° до 30% при 60° на длине волны 450 нм и приводит к уменьшению общего поглощения с 85 до 75%, что объясняется недостаточно эффективным захватом света в такой структуре солнечной ячейки.

На рис. 9 показаны спектральные зависимости относительных величин пропускания и поглощения от угла падения без учета эффекта отражения. Вследствие высокого коэффициента поглощения для длин волн менее 500 нм солнечное излучение поглощается при любых углах падения. При увеличении длины волны относительное поглощение усиливается при больших углах: с 79% при 0° до 90% при 60° ($L = 650$ нм), соответствующим образом с 21 до 10% уменьшается относительное пропускание. Это объясняется увеличением оптического пути фотона и вероятности его поглощения.

Этот факт подтверждает, что поглощающая способность ячейки высока и при угловом освещении.

Заключение. Трехмерная оптическая модель тонкопленочной кремниевой солнечной ячейки была разработана с использованием реальной топографии текстурированной поверхности переднего контакта, полученной методом

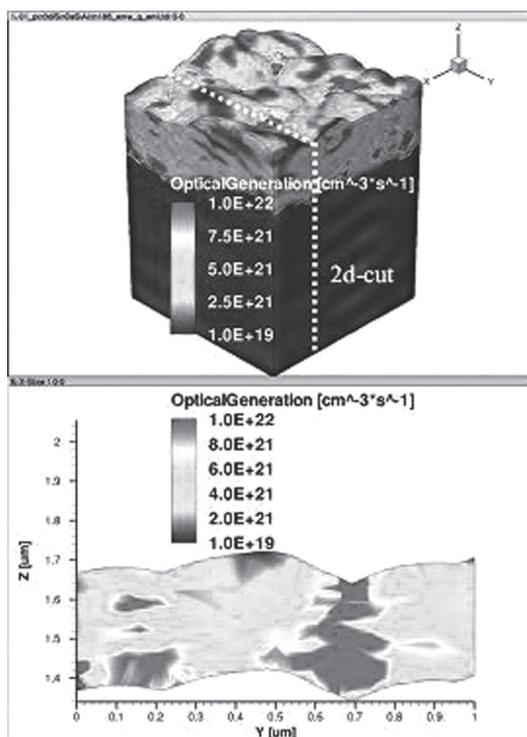


Рис. 6. Распределение интенсивности фотогенерации в поглощающем слое кремния на $\lambda = 600$ нм (вверху – 3d, внизу – 2d-сечение)

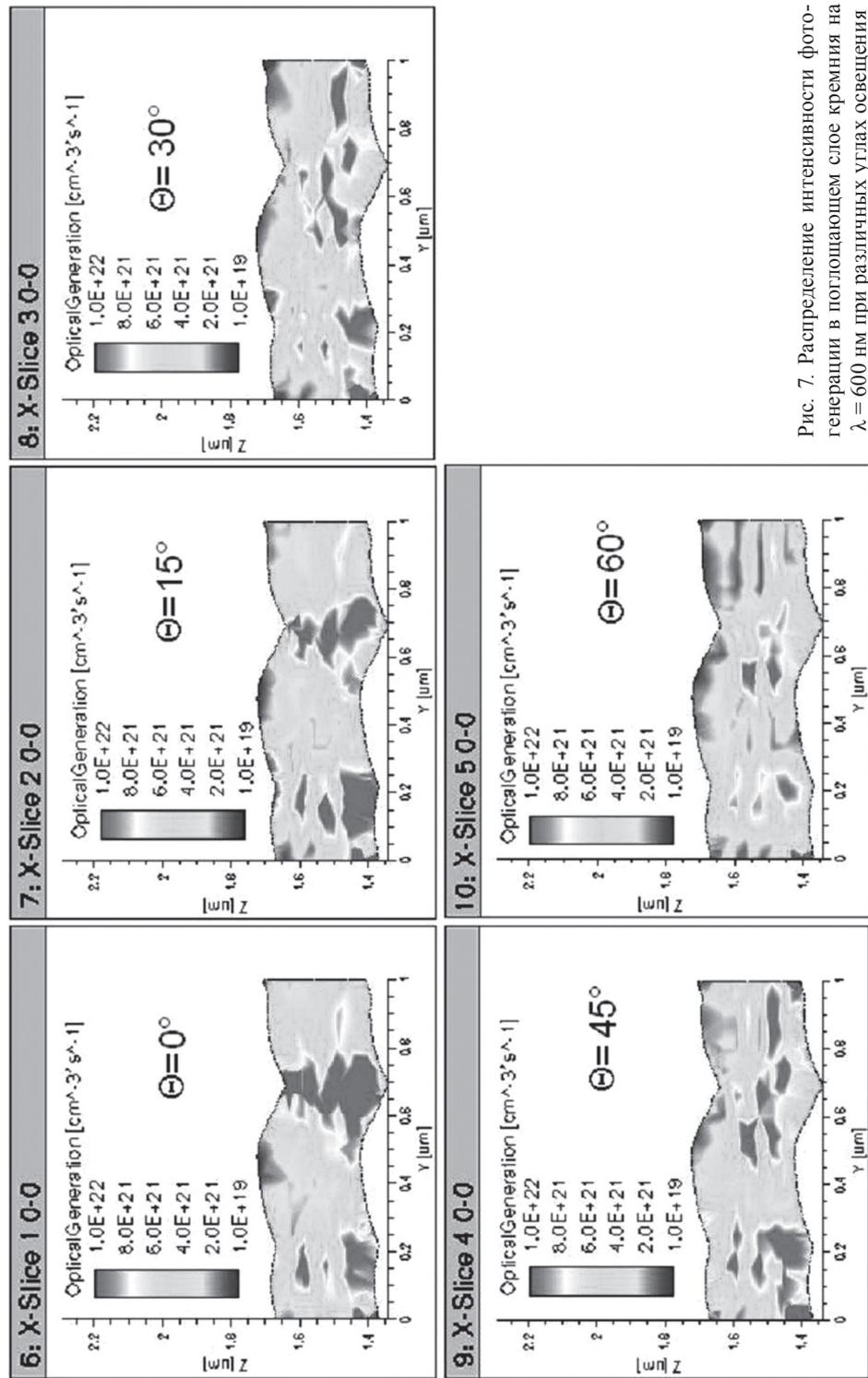


Рис. 7. Распределение интенсивности фотогенерации в поглощающем слое кремния на $\lambda = 600 \text{ nm}$ при различных углах освещения

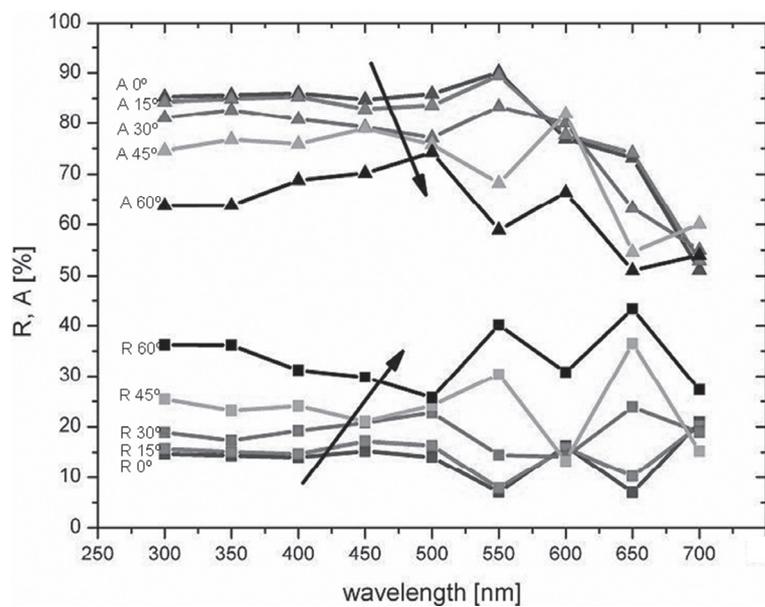


Рис. 8. Спектральные зависимости полного отражения и поглощения при различных углах освещения

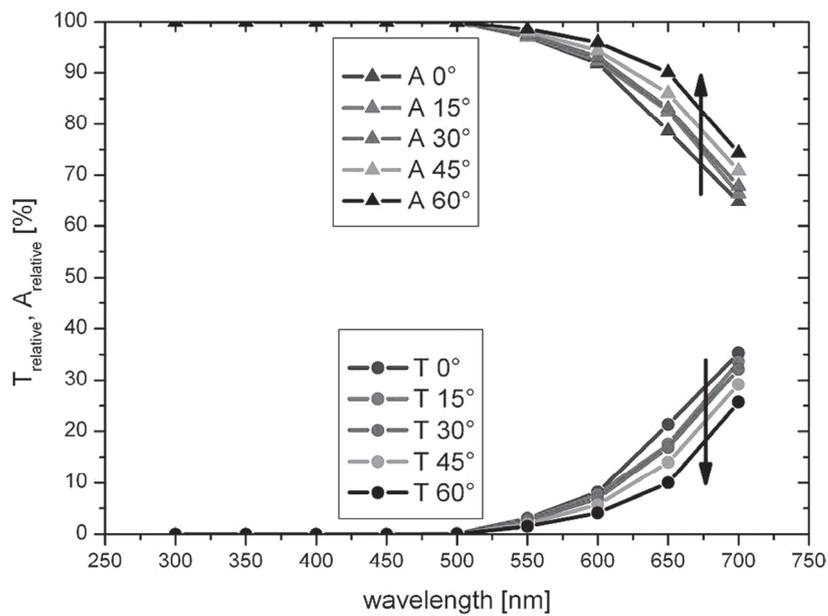


Рис. 9. Спектральные зависимости относительного пропускания и поглощения при различных углах освещения

АСМ-сканирования. В результате впервые исследованы процессы фотогенерации, протекающие в объеме ячейки. Установлены спектральные зависимости интенсивности оптической генерации от формы поверхности и угла падения солнечного излучения. Показано, что такие тонкопленочные солнечные элементы эффективно функционируют при различных углах освещения, т. е. в различное время суток и года, что является серьезным преимуществом перед другими типами солнечных элементов.

Список использованных источников

1. Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells / J. Meier [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – N 451–452. – P. 518–524.
2. Chakanga, K. Texturing ZnO : Al Films on Glass for the Use as a Light-Scattering Layer in Micromorph Silicon Thin Film Solar Cells / K. Chakanga // *Master thesis*. – 2010.
3. Computational Electrodynamics: The Finite Difference Time-Domain Method / A. Taflov [et al.] // *Artech House*. – 1995.
4. Manual for Sentaurus TCAD [Electronic resource]. – Synopsys, 2012. – Mode of access : <http://www.synopsys.com>. – Date of access : 14.05.2012.
5. Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells : Modeling, Materials and Device Technology / R. Schropp [et al.] // *Springer Verlag*. – 1998.

РАЗВИТИЕ АППАРАТНЫХ
И ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ СЗМ

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ СКАНИРУЮЩИЙ
ЗОНДОВЫЙ МИКРОСКОП
С ЛАЗЕРНЫМ ИНТЕРФЕРОМЕТРОМ «НаноСкан-3Di»

К. С. Кравчук¹, К. В. Гоголинский¹, А. С. Усеинов¹,
А. П. Кузнецов², В. Н. Решетов², С. С. Голубев³

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
Троицк, Московская обл., Россия

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

³Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»,
Москва, Россия

Введение. Определение метрологических характеристик сканирующих зондовых микроскопов и обеспечение достоверности осуществляемых ими измерений линейных размеров в нанометровом диапазоне является в настоящее время ключевым вопросом при использовании СЗМ для технологических применений, а также сертификации и контроля продукции nanoиндустрии.

Применение тех или иных рельефных мер длины (TGZ, МШПС и др.) сегодня остается единственным возможным способом передачи единицы длины СЗМ конечных пользователей. Для осуществления поверки и калибровки линейных мер необходима привязка их метрологических характеристик к определению единицы длины через длину волны лазерного излучения. Такая привязка может быть обеспечена лазерным интерферометром.

В ФГБНУ ТИСНУМ совместно с НИЯУ МИФИ создан измерительный сканирующий зондовый микроскоп на базе СЗМ «НаноСкан-3D» [1, 2] с интегрированным трехкоординатным лазерным гетеродинным интерферометром.

Приборы серии «НаноСкан». Отличительной особенностью приборов серии «НаноСкан» от традиционных СЗМ является применение пьезорезонансного датчика-кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли (~ 20 кН/м) [3], а также алмазных наконечников (зондов). Контроль контакта острия зонда с поверхностью осуществляется по двум параметрам: изменение амплитуды или частоты колебаний зонда. Резонансный режим работы обеспечивает высокую чувствительность при контакте с поверхностью,

в то время как высокая изгибная жесткость консоли зонда позволяет проникать сквозь вязкий слой до упругого контакта с твердой поверхностью в процессе сканирования рельефа (рис. 1).

Перемещение исследуемых объектов в процессе измерений осуществляется с помощью трехкоординатного пьезоэлектрического наноманипулятора (сканера). Контроль перемещения проводится с помощью емкостных датчиков, интегрированных в наноманипулятор. Конструкция зонда позволяет использовать наконечники разных типов, в том числе токопроводящие.

Применяются инденторы с разным углом заострения (рис. 2): пирамида Берковича с углом при вершине 65° , угол куба с углом при вершине 35° , пирамида с углом при вершине 20° . Применение алмазных инденторов с малым углом заточки чрезвычайно перспективно с точки зрения исследования рельефа и механических свойств объемных материалов и тонких пленок на малых масштабах линейных размеров. Причин этому несколько: такие наконечники дают высокое разрешение при работе в режиме сканирующей зондовой микроскопии; при механических испытаниях они обеспечивают более ранний переход к пластической деформации, позволяя проводить измерения при значительно меньшей глубине внедрения. Последний факт позволяет применять такие инденторы для измерения механических свойств очень тонких пленок с минимальным влиянием подложки [4].

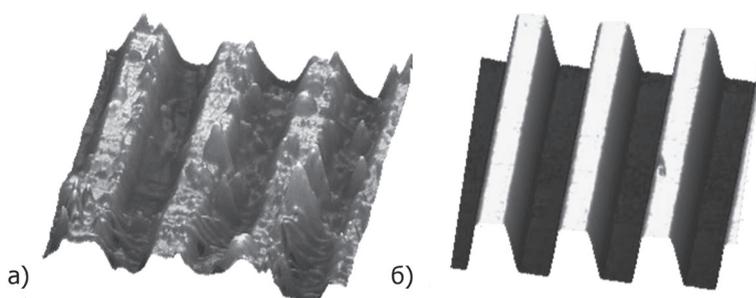


Рис. 1. СЗМ-изображение рельефной меры, полученное сканированием: *a* – по амплитуде; *б* – по частоте

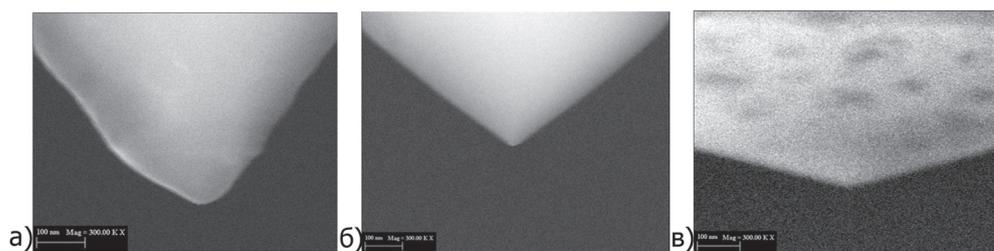


Рис. 2. Синтетические алмазные инденторы с различным углом заострения наконечника: *a* – 20° ; *б* – 35° (угол куба); *в* – 65° (Беркович)

Основным источником погрешности в СЗМ является неточность определения положения объекта во время сканирования. Сигнал емкостных датчиков несет косвенную информацию о величине измеряемого перемещения и, следовательно, требует калибровки независимым способом. Также для емкостных датчиков характерна систематическая погрешность из-за наличия паразитных емкостей в соединительных проводах и конструкции датчика [5].

В отличие от емкостных датчиков при измерениях, осуществляемых лазерным интерферометром, имеет место привязка измеряемых геометрических размеров к определению единицы длины через длину волны лазерного излучения. Современные частотно стабилизированные He–Ne лазеры имеют относительную нестабильность оптической частоты (длины волны в вакууме) не хуже чем $1 \cdot 10^{-8}$. Метрологические лазеры калибруются по He–Ne/ J_2 -лазерам, стабилизированным по пикам йода, с относительным среднеквадратичным отклонением $2 \cdot 10^{-11}$. Поэтому лазерная интерферометрия в настоящее время становится основным средством передачи единицы длины в нанометровом диапазоне перемещений с абсолютной привязкой к Первичному эталону метра.

Интерферометр разработан как компактная встраиваемая система для проведения измерений в реальном времени и состоит из двух модулей: оптического блока, размещенного на раме микроскопа, и электронного блока, вынесенного за пределы термостатирующего и виброизолирующего бокса. Оптические элементы интерферометра собраны на массивной плите и защищены от пыли и механического повреждения съемной крышкой. В состав оптического блока входят: одночастотный стабилизированный He–Ne-лазер мощностью 1 мВт (длина волны $\lambda = 632,991084$ нм, относительная нестабильность оптической частоты за 8 ч работы не более $3 \cdot 10^{-9}$), акустооптический модулятор (АОМ), юстируемые оптические элементы (зеркала, триппель призмы, оптоволоконные коллиматоры). Юстировка зеркал осуществляется прецизионными угловыми подвижками с точностью выставления угла 30 угл. с. He–Ne-лазер заключен в алюминиевый радиатор и удален от интерферометра для предотвращения влияния на измерения воздушных конвекционных потоков.

В основу системы обработки сигналов положена квадратурная схема прямого аналого-цифрового преобразования фазомодулированного сигнала с последующей цифровой обработкой информативных отсчетов в программируемой логической интегральной схеме (ПЛИС, Cyclone III фирмы Altera).

Основные технические характеристики интерферометра и обеспечивающего его работу блока электроники:

Диапазон измерений по осям XY, не менее	± 500 мкм
Диапазон измерений по оси Z, не менее	± 50 мкм
Разрешение по всем трем осям, не хуже	0,01 нм
Уровень собственных шумов интерферометра,	
СКО в полосе частот от 1 Гц до 1 кГц, не более	1 нм
Неортогональность осей измерения перемещений	0,01 радиана

Диапазон измеряемых сдвигов фаз	$\pm 1 \cdot 10^4$ радиан
Разрешение системы измерения сдвига фазы	$1 \cdot 10^{-4}$ радиан
Временное разрешение измерений	1 мс
Максимальная скорость сканирования	300 мкм/с
Тепловыделение в рабочей области, не более	5 Вт

Для изучения метрологических характеристик созданного измерительного комплекса были исследованы тестовые решетки TGZ1, TGZ2, TGZ3 [6]. Полученные результаты сравнивали с аналогичными данными, полученными при калибровке этих же экземпляров мер РТВ (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Германия) на метрологическом зондовом микроскопе [7]. Сравнение данных, полученных на отечественном измерительном зондовом микроскопе «НаноСкан-3Di» и результатов измерений РТВ приведено в таблице. Для всех трех мер значения, измеренные на СЗМ «НаноСкан-3Di», попали в 95%-ный доверительный интервал, приведенный РТВ. СКО измеренных на СЗМ «НаноСкан-3Di» значений высот ступенек составило менее 1 нм.

Сравнение результатов измерений мер серии TGZ

Мера	Высота ступеней, нм	
	НаноСкан-3Di	РТВ
TGZ1	$18,1 \pm 0,2$	$18,4 \pm 1,0$
TGZ2	$100,0 \pm 0,4$	$101,1 \pm 1,6$
TGZ3	$488,0 \pm 0,9$	$489,0 \pm 1,8$

Заключение. Результаты, представленные в данной работе, демонстрируют, что разработанный измерительный комплекс на базе СЗМ «НаноСкан-3D» и трехкоординатного гетеродинного интерферометра обеспечивает точность и стабильность измерений, не уступающую лучшим мировым образцам.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК № 16.523.12.3003.

Список использованных источников

1. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне / К. В. Гоголинский [и др.] // Заводская лаборатория. – 2007. – Т. 73, № 6. – С. 28–36.
2. Метрологический комплекс для измерения параметров рельефа и шероховатости поверхностей в нанометровом диапазоне / В. В. Соловьев [и др.] // Законодательная и прикладная метрология. – 2010. – № 5. – С. 30–37.
3. Расчет напряженно-деформированного состояния зонда при статических измерениях СЗМ НаноСкан / Е. О. Баранова [и др.] // Датчики и системы. – 2010. – № 3(130). – С. 49–52.
4. Усеинов, А. С. Применение алмазных наконечников с малым углом заострения для исследования физико-механических свойств поверхности / А. С. Усеинов, К. В. Гоголинский, С. В. Прокудин // Механика микронеоднородных материалов и разрушение: тез. докл. VII Рос. конф., Екатеринбург, 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 13.

5. Измерительные схемы для емкостных датчиков систем нанопозиционирования сканирующих зондовых микроскопов / В. В. Мешеряков [и др.] // Датчики и системы. – 2010. – № 3(130). – С. 46–48.

6. Прослеживаемость результатов измерений в нанометровом диапазоне к единицам Международной системы единиц физических величин / С. С. Голубев [и др.] // Измерительная техника. – 2010. – № 11. – С. 13–17.

7. Metrological Large Range Scanning Probe Microscope / G. Dai [et al.]. // Rev. Sci. Instr. – 2004. – Vol. 75, N 4. – P. 962–969.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМАЦИИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА И РАСЧЕТ ДОПУСТИМЫХ РЕЖИМОВ ЕЕ РАБОТЫ

С. А. Билоконь, И. А. Рева, М. А. Бондаренко, М. П. Рудь

Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

Введение. Как известно из работы [1], основные причины недолговечности кремниевых зондов для АСМ заключаются в слабой изученности механизмов взаимодействия этих зондов с исследуемыми поверхностями, отсутствии информации об оптимальных режимах сканирования и рекомендаций относительно условий исследования поверхностей различных материалов такими зондами. Поэтому основной задачей данной работы является изучение процессов взаимодействия зондов с исследуемыми поверхностями, а также механизмов разрушения зондов.

К основным механизмам взаимодействия зондов АСМ с исследуемыми поверхностями можно отнести следующие: электростатическое взаимодействие, магнитное взаимодействие, а также взаимодействия посредством капиллярных сил, сил адгезии, сил Ван-дер-Ваальса и сил упругости.

В данной работе рассмотрено механическое взаимодействие зонда с поверхностью, исходя из предположения, что взаимодействующие поверхности сплошные, однофазные, изотропные и негигроскопические. Поэтому нами учтены только сила Ван-дер-Ваальса и силы упругости.

Цель работы – рассчитать допустимые режимы работы измерительной системы АСМ путем моделирования процесса взаимодействия кремниевого зонда с исследуемыми поверхностями, используя метод конечных элементов и разделы физики упругих сред. Для аналитического решения задачи механического взаимодействия применены методы сопротивления материалов и известные решения задач механического взаимодействия.

Постановка и решение задачи моделирования. Моделирование задачи механического взаимодействия проводили в следующей последовательности: аналитическое решение задачи взаимодействия, численное моделирование

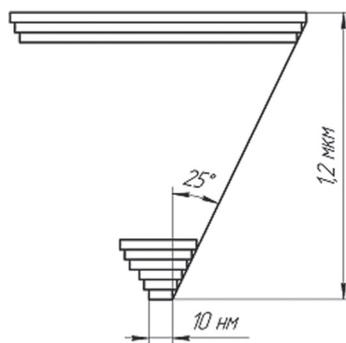


Рис. 1. Разбитый на n частей конический зонд

процесса механического воздействия исследуемой поверхности на зонд АСМ, сравнение результатов численного моделирования с результатами эксперимента.

Для начала рассчитаем критическую нагрузку на зонд. Для простоты решения задачи конический зонд разобьем на n частей (рис. 1) и рассчитаем силу, которую можно приложить к острию зонда при условии, что эксплуатация зонда будет производиться до тех пор, пока значения радиуса острия зонда не превысит 20 нм.

Согласно работе [2], в случае сжатия зонда находят опасные сечения, в которых напряжение достигает наибольших по модулю значений, и для

этих сечений записывают условие прочности

$$\sigma_{\max} = \left| \frac{N_{\max}}{F} \right| \leq [\sigma],$$

$$\sigma_{\max} = 2300 \text{ МПа.}$$

Исходя из этого, получаем, что критическая сила, приводящая к разрушению зонда, составляет $P_{\text{кр}} = 14 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$.

Далее найдем критическую силу консоли, из чего можно вычислить критическое расстояние изгиба консоли ω .

Для решения этой задачи представим консоль, как балку прямоугольного сечения с жестким закреплением на одном конце (со стороны крепления консоли к пьезочипу) и с приложенной критической силой P на другом конце (рис. 2).

Небезопасными точками в балке будут верхняя и нижняя точки сечения в месте закрепления, условие прочности для которых записывается следующим образом:

$$\sigma_{\max} = \frac{M_{\max}}{W} = \frac{Pl}{W} \leq [\sigma].$$

Отсюда

$$P \leq [P] = \frac{[\sigma]W}{l} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Н},$$

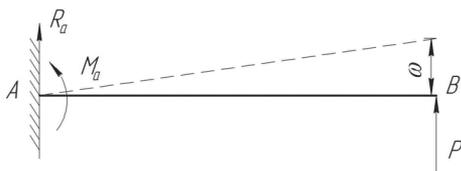


Рис. 2. Консоль АСМ

где σ_{\max} – предел прочности кремния на изгиб; W – осевой момент сопротивления; l – длина балки.

Зная критическую силу, действующую на консоль, можно вычислить максимальный прогиб балки:

$$\omega(0) = \Theta_0 \cdot 0 + \frac{1}{EI} \left(\frac{Pl^3}{6} - \frac{Pl^3}{2} \right) = \frac{Pl^3}{3EI},$$

где I – момент инерции.

Подставляя значения, соответствующие критической силе консоли, $P_{кр} = 4,7 \cdot 10^{-4}$ Н, находим, что $\omega_{консоль} = 4,4$ мкм.

Таким образом, можно заключить, что при исследовании поверхности с максимальной высотой пиков 4,4 мкм кремниевый зонд может выдержать внешнее усилие $P_{кр} = 14 \cdot 10^{-8}$ Н.

Далее рассмотрим силы межмолекулярного взаимодействия, действующие на зонд [3]. Сила Ван-дер-Ваальса – это сила межмолекулярного взаимодействия, которая имеет три составляющие, обладающие несколько различной физической природой, но по значению зависящие от расстояния между молекулами. Соответственно, сила равна производной по расстоянию r :

$$f = \frac{6A_3}{r^7},$$

где A_3 – константа Гамакера.

Исходя из этого микроскопического описания, можно оценить силу, возникающую между зондом и образцом в целом [4]. Эта сила будет одинакова для всех точек, расположенных по окружности радиусом ρ , поэтому в ходе дальнейших вычислений получаем:

$$F_1 = n_2 \int_0^\infty 2\pi\rho d\rho \int_{x_0}^\infty dx \frac{z}{\sqrt{\rho^2 + x^2}} \frac{6A_3}{(\sqrt{\rho^2 + x^2})^7} = \frac{\pi A_3 n_2}{2x_0^4}.$$

Дальнейшие вычисления необходимо проводить для конкретной модели зонда.

В качестве примера, рассмотрим модель конического зонда с закругленным концом (рис. 3), которая была взята с расчетного приложения компании НТ-МДТ [4].

Для этого зонда сила, возникающая между зондом и образцом соответственно, может быть определена из соотношения

$$F = \frac{\pi^2 n_1 n_2 A_3}{6h} \left(\frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{1 - \beta \frac{1 - \sin \varphi}{\sin \varphi}} \left(1 - \beta^3 \frac{\sin^6 \varphi}{\cos^6 \varphi (\beta(1 - \sin \varphi) + 1)^3} \right) + \beta^3 \frac{(\beta - 1)(1 - \sin \varphi)^3 + 3(1 - \sin \varphi)^2}{(\beta(1 - \sin \varphi) + 1)^3} \right),$$

где $\beta = \frac{R}{h}$; $R = 10$ нм – радиус закругления; $h = 0,5$ нм – расстояние между зондом и образцом; n_1 – концентрация молекул зонда; n_2 – концентрация молекул образца; A_3 – постоянная Гамакера; $\varphi = 25^\circ$ – угол конуса зонда.

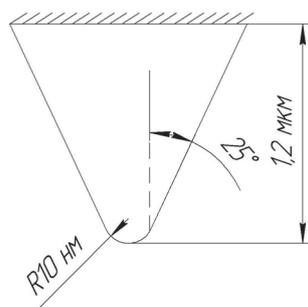


Рис. 3. Модель конического зонда с закругленным концом

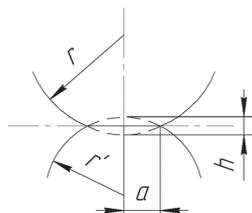


Рис. 4. Контакт зонда и образца

Упругие взаимодействия. При контакте зонда и образца вступают в действие силы упругости. Нахождение деформации при локальном соприкосновении тел под воздействием нагрузки F составляет задачу Герца.

При воздействии нагрузки соприкасающиеся тела деформируются так, что вместо точки касания образуется некоторая контактная площадка (рис. 4), которая будет иметь форму круга. Его радиус обозначаем a .

Введем удобные в расчетах величины: $\frac{1}{R} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r_1}$, а также эффективный модуль Юнга для заданной пары материалов:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu^2}{E} \right).$$

При малых деформациях выполняется следующее геометрическое соотношение между глубиной проникновения h и радиусом контактного круга a :

$$h = \frac{a^2}{R}.$$

Решение задачи Герца дает следующее соотношение между силой вдавливания F и глубиной проникновения h :

$$F = \frac{Ka^3}{R} = Kh^{\frac{3}{2}} R^{\frac{1}{2}}.$$

Таким образом, можно вычислить суммирующую силу, которая действует на острие зонда при исследовании различных материалов (см. таблицу).

Основные механические характеристики и результаты расчета сил взаимодействия зонда CSC-12 с различными материалами

Тип материала	Плотность, кг/м ³	Молярная масса, · 10 ⁻³ кг/моль	Сила Ван-дер-Ваальса, · 10 ⁻¹² Н	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	Сила упругости, · 10 ⁻⁸ Н
Стекло	2500	60	13,870	56	0,25	7,7
Свинец	11 300	207	7,505	18	0,44	3,1
Алюминий	2700	26	14,290	70	0,34	9,8
Медь	8200	63	17,910	110	0,35	14,0
Сталь	7900	67	16,230	210	0,28	21,4
Вольфрам	15 000	183	11,280	350	0,29	28,8

Как видно из приведенных выше данных, сила Ван-дер-Ваальса намного меньше силы упругости, поэтому ее можно не учитывать.

Заключение. В результате аналитического расчета критической нагрузки на зонд со стороны поверхности было показано, что при исследовании поверхности с высотой пиков 4,4 мкм критическая нагрузка, действующая на кремниевый зонд, составляет $P_{кр} = 14 \cdot 10^{-8}$ Н.

Проведен аналитический расчет процесса взаимодействия зонда с разными поверхностями, и показана зависимость такого взаимодействия от механических свойств материала исследуемого образца.

При сравнении критических нагрузок, действующих на зонд, и реальных сил взаимодействия было показано, что кремниевые конические зонды марки CSC-12 при эксплуатации их в контактном режиме значительно быстрее выходят из строя при сканировании ими материалов с модулем Юнга выше 110 ГПа, что соответствует такому материалу, как медь.

Список использованных источников

1. Дедков, Г. В. Электростатические и Ван-дер-Ваальсовы силы в воздушном контакте зонда атомно-силового микроскопа с проводящей поверхностью / Г. В. Дедков, А. А. Канаменов, Е. Г. Дедков // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, вып. 12. – С. 79–85.
2. Ланин, А. Г. Циклическая трещиностойкость хрупких материалов при нагружении сжатием / А. Г. Ланин // Проблемы прочности. – 2009. – № 1. – С. 83–87.
3. Гаришин, О. К. Моделирование контактного режима работы атомно-силового микроскопа с учетом немеханических сил взаимодействия с поверхностью образца / О. К. Гаришин // Вычислительная механика сплошных сред. – 2012. – Т. 5, № 1. – С. 61–69.
4. Ван-дер-Ваальсовское притяжение конического зонда к образцу. Приложения [Электронный ресурс] / Официальный сайт NT-MDT. – М., 1998. – Режим доступа : www.nt-mdt.ru. – Дата доступа : 12.03.2012.

МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР МЕДИ

О. М. Комар, А. В. Бондаренко, Д. А. Котов

*Белорусский государственный университет информатики и радиэлектроники,
Минск, Беларусь*

Введение. В данное время значительный интерес представляет исследование поверхности наноразмерных структур с помощью атомно-силовой микроскопии. Точность проводимых измерений во многом определяется выбором и проработанностью используемых методик. Причем в каждом конкретном случае на определенном типе оборудования, процесс измерения имеет свои особенности, требующие учета и отдельной проработки. Поэтому подготовка и отработка методик измерения и обработки результатов необходима для получения качественного результата исследований наноразмерных структур.

Результаты и их обсуждение. Для исследования использовали образцы, полученные коррозионным осаждением меди на поверхности кремниевой пластины. Подложки для осаждения были очищены методом травления в растворе хромпика, затем в 5%-ном растворе HF для снятия естественного окисла. Коррозионное осаждение проводили в растворе 100 мл H_2O + 2мл HF и 0,624 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Образец, предназначенный для исследования на приборе, размещается на предметном столике атомно-силового микроскопа (АСМ). Предметный столик АСМ NT-206 оснащен магнитным держателем, поэтому для закрепления образца его необходимо предварительно зафиксировать на магнитопроводящем подложкодержателе. Размеры образца выбираются в пределах диаметра 30 мм и высоты 8 мм. Для получения высококачественного АСМ-изображения исследуемая поверхность образца должна быть параллельна основанию. При установке образца необходимо помнить, что область на поверхности, которую планируется сканировать, должна находиться по возможности ближе к центру предметного столика. В этом случае искажения на полученном АСМ-изображении, вызываемые сферическим характером движения сканера, будут минимальными [1].

Исследования проводили с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 в конфигурации с открытой измерительной «головой» в статическом режиме (рис. 1), согласно методике изложенной в работе [2].

Полученные с помощью АСМ изображения первоначально обрабатывали с помощью программы SurfaceXplorer (рис. 2), которая позволяет устранить искажения изображения, связанные с наклоном образца, сдвигом нуля, неидеальностью пьезосканера, шумами, связанными с внешними вибрациями и шумами аппаратуры, а также нестабильностью контакта зонд–образец.

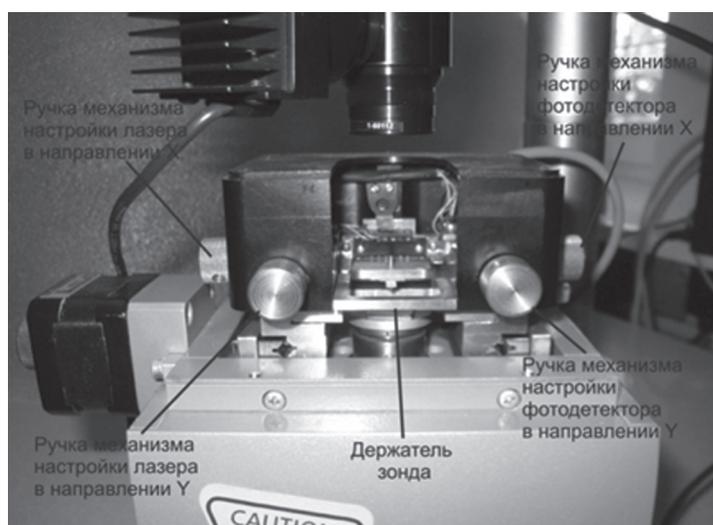


Рис. 1. Внешний вид АСМ NT-206 в конфигурации с открытой измерительной «головой»

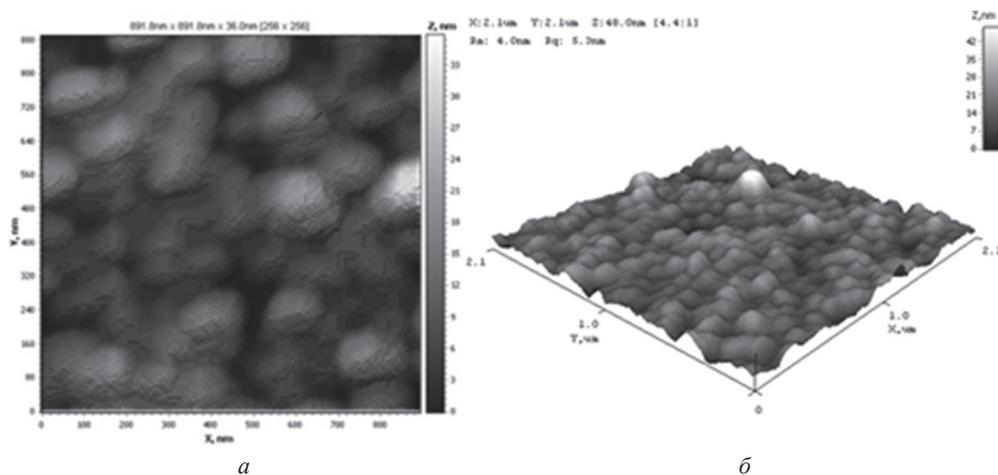


Рис. 2. Двумерное (а) и трехмерное (б) изображение поверхности образца, полученного коррозионным осаждением меди

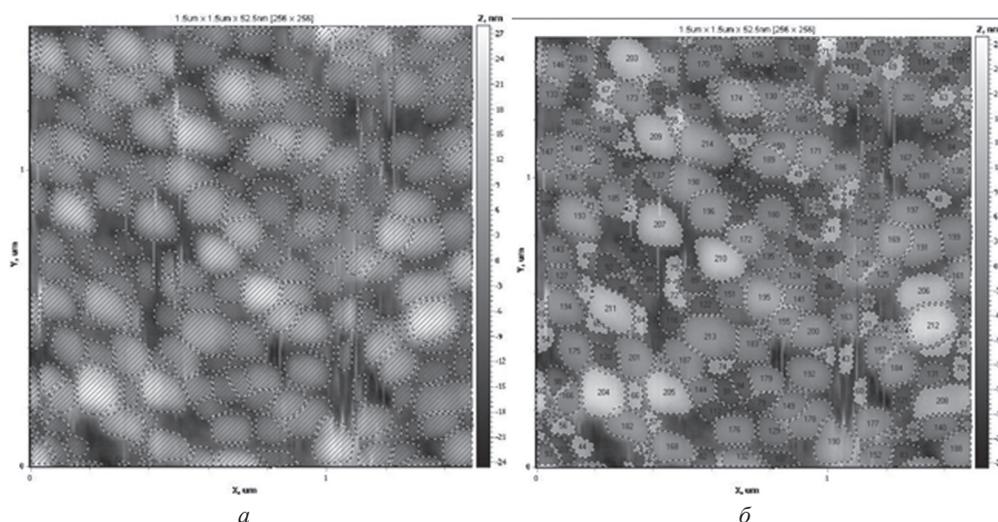


Рис. 3. Изображения с определением структуры зерен (а) и цветовым распределением (б) с помощью программного комплекса «AutoscanStudio»

Дальнейшую обработку и анализ изображений проводили с помощью программного комплекса «AutoscanStudio» (рис. 3), в котором на основе изменения контраста двумерного изображения определяли геометрические параметры зерен [3].

Используя полученные данные, были построены гистограммы распределения по эквивалентному диаметру, площади, периметру и процентному составу (рис. 4) с разбиением общего количества зерен на классы с их цветовой индикацией.

Эти результаты были использованы для определения кинетики роста зерен в зависимости от времени осаждения меди.

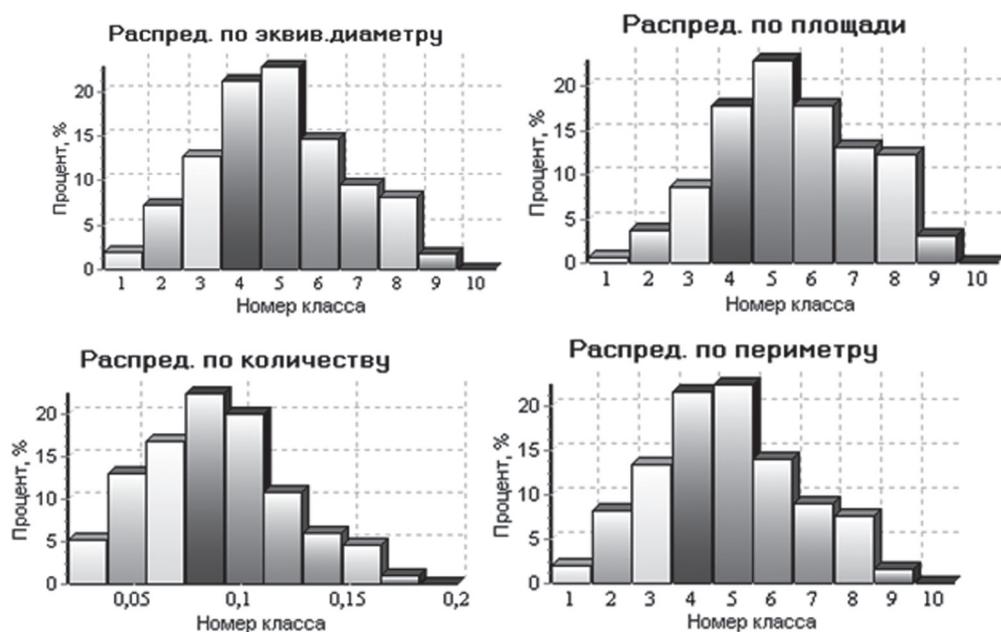


Рис. 4. Гистограммы распределения зерен по характерным параметрам

Заключение. Представленные в работе методики подготовки образцов, проведения измерений и обработки полученных результатов на АСМ NT-206 позволили измерить основные качественные и количественные параметры наноразмерной структуры поверхности образцов меди, осажденной коррозионным методом, начиная с шероховатости поверхности и заканчивая получением статистических распределений геометрических параметров зерен покрытия. Это, в свою очередь, обеспечило определения кинетики роста зерен в зависимости от времени осаждения меди.

Список использованных источников

1. Сулов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Сулов, С. А. Чижик // *Материалы, технологии, инструменты*. – 1997. – № 3. – С. 78–79.
2. Characterization of Copper Nanostructures Grown on Porous Silicon by Displacement Deposition / H. Bandarenka [et al.] // *220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit Boston, MA*. – 2011. – 234 p.
3. AutoscanStudio. Программный комплекс обработки и анализа изображений. – Минск : ЗАО «Спектроскопические системы», 2009. – 254 с.

STUDY OF DNA RELAXATION ON MICA WITH FURTHER AUTOMATIC TRACING

A. Mikhaylov, J. Notz-Pekkanen, G. Dietler

Laboratoire de Physique de la Matière Vivante, EPFL, Lausanne, Switzerland

Introduction. DNA molecules bound on the surface are broadly studied by different techniques including AFM [1, 2]. One of the typical sample preparation procedures is to deposit molecules in solution with divalent ions on freshly cleaved mica and after to dry the surface with airflow [3]. For this type of sample preparation it was shown that the molecules tend to adopt 2-dimensional conformation rather than 3D-2D projection [4]. The goal of our research was to proof the fact that under these conditions the molecules can relax and estimate the characteristic time constant for this process.

In such experiments it is important to obtain a high number of processed molecules [5, 6]. As it is challenging to work on huge set of images, we created a software which permits to treat images easily and quickly. Our program *DNA Trace* can open raw images from the microscope and has a broad range of useful options to work with them. This software also includes several algorithms to do a fully- or semi-automatic tracing of polymers.

This study explores not fully understood interactions between a negatively charged DNA chain and mica. Multivalent ions will be used to bind DNA on the surface. As it is known, the worm-like chain (WLC) will fail to describe mid-range interactions, where the self-avoiding walk (SAW) theory exhibits close results from those of the experiments [7, 8]. It is proposed to observe the time relaxation of a DNA chain out-of equilibrium deposited on a surface, from its 2 dimensional projected state towards equilibrium. For weak interaction cations, the chain still conserves some freedom and is not kinetically trapped on the surface [9, 10].

Sample preparation. The samples of the fragments of λ -DNA molecules were deposited on freshly cleaved mica in presence of Mg^{2+} ions (0.5–10.0 mM concentration) [11]. After some deposition time (varying from 10 seconds to 5 minutes according to the experiment) the samples were rinsed with UHQ water and dried with air. Images were obtained using AFM in tapping mode in air.

Image processing. After scanning the images were processed using homemade software *DNA Trace* (fig. 1). This multiplatform program written in *Java* permit us to trace polymer molecules semi- or fully-automatically and get their coordinates. The ways to process the images can be described as the following.

1. Fully automatic tracing of all molecules on an image: user has to press one button. It works well for clear images of short and separated molecules.
2. Automatic tracing of each molecule: user has to click on one point of each molecule and the program finds the rest of it. The algorithm suits for relatively short molecules with zero or few crossings.

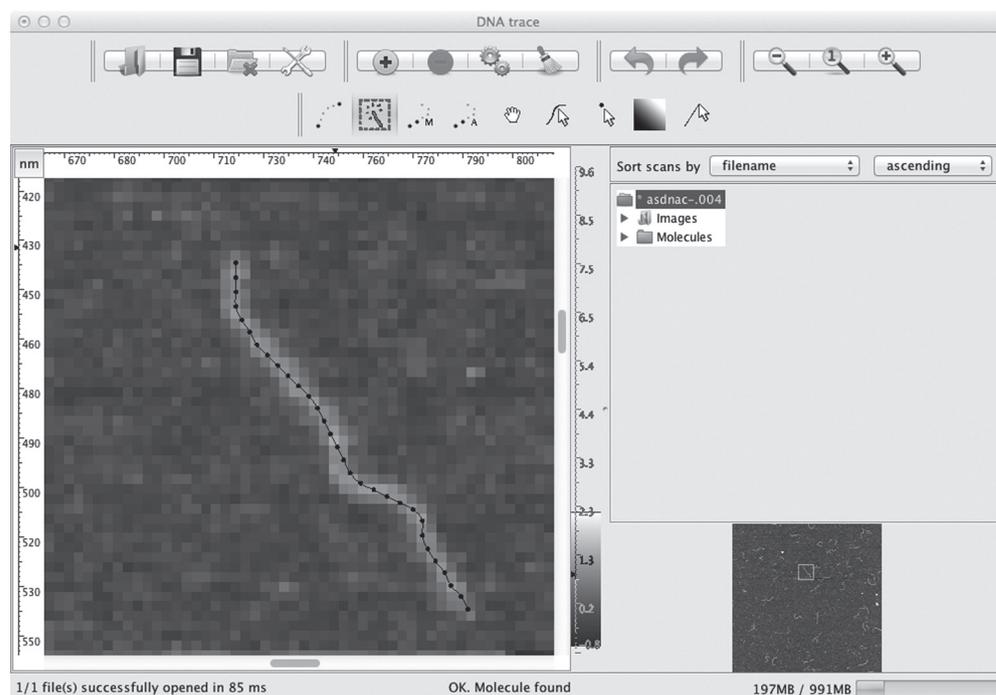


Fig. 1. A screenshot of *DNA Trace* with traced fragment of a DNA molecule

3. Automated searching of the part of the molecule between two points: user has to do consequent clicks along the molecule and the program traces an image between them. The algorithm is the most used and can be applied for every image. The clearer the image is, the fewer clicks the user has to perform. For most of images the user has to point the ends of the molecule and the crossings.

4. Semi-automatic further tracing: if the molecule is already partly traced the program is going forward along it while the user presses the button.

5. Manual tracing: the user manually shows the direction of the molecule to the program.

The state of the polymer molecule can be described with the dependence of the end-to-end distance $\langle R_{ee}^2 \rangle$ on the contour length s . For the (infinitely) long molecules one can use the formula

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = s^{2\nu},$$

where ν is the scaling exponent. To extract this parameter one can obtain the data of $\langle R_{ee}^2 \rangle(s)$ and plot it according to the following formula

$$\frac{1}{2} \frac{d \ln \langle R_{ee}^2 \rangle}{ds} = \nu(s).$$

Results. The results exhibit an apparent time dependent relaxation process. Indeed, if we observe the images, (fig. 2), it can be noticed that between 10 seconds and 5 minutes, DNA will make a transition from a compact state towards the more relaxed one. On fig. 3 it is shown that the original configuration (10 seconds deposition time) is related by the scaling exponent of the 3D to 2D quasi-projection state ($\nu = 0.58$), following SAW theory. Final state will then be reached after a smooth transition, and system is defined in the 2D relaxation state ($\nu = 0.75$). To achieve these results, the tuning of different parameters has been done. First, the concentration of the Mg^{2+} ions should be chosen accurately in order not to have too strong binding of the molecules and to leave them a possibility to relax. DNA concentration was adjusted depending the relaxation time for this experiment, because the

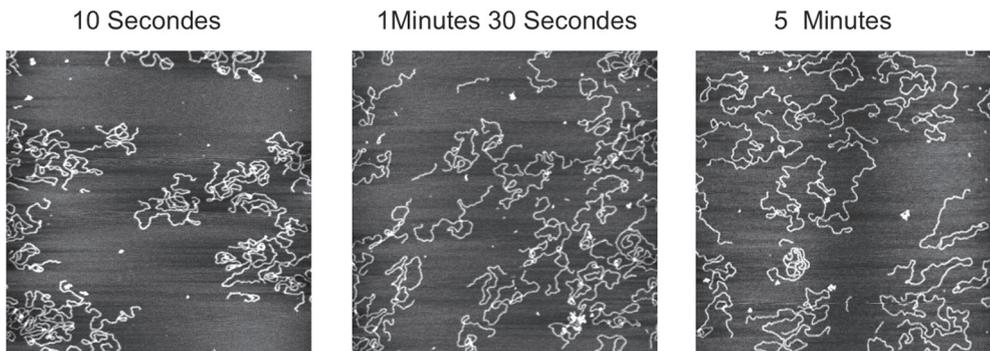


Fig. 2. Several examples of scans used for current study with relaxation time varying from 10 seconds (left) to 5 minutes (right). All samples are λ -DNA (fragments) on mica, scan size is $5 \mu m$

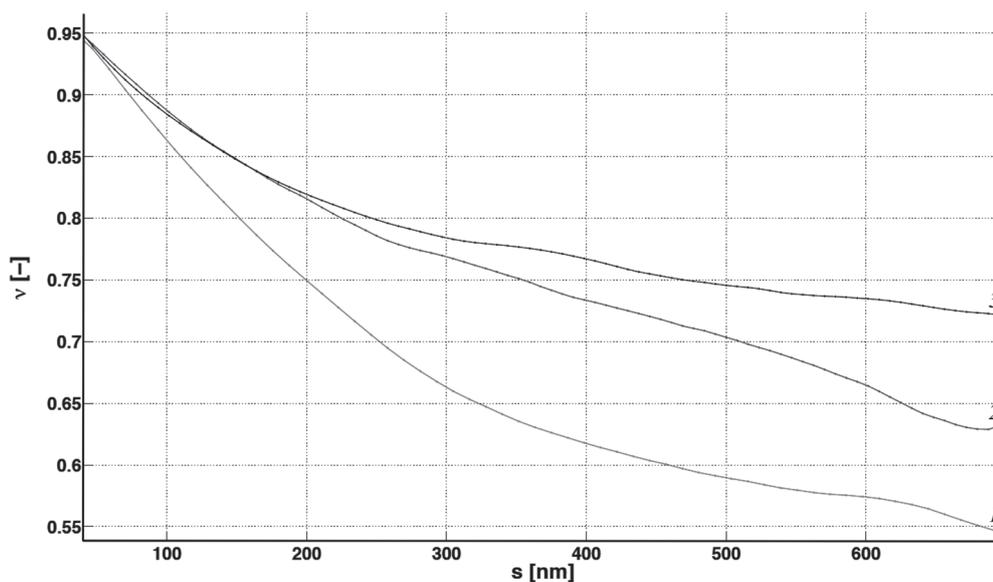


Fig. 3. Plot of the scaling exponent ν versus contour length s for samples with different relaxation time: 1 – 10 seconds Relaxation; 2 – 40 seconds Relaxation; 3 – 5 minutes Relaxation

concentration deposited on the surface scales as \sqrt{t} , where t is the deposition time (a diffusion process), so the concentration used for 5 minutes is not sufficient to have enough amount of DNA molecules on the surface after 10 seconds, and the concentration used for 10 seconds relaxation samples leads to the condensed state of the molecules with 5 minutes deposition time.

Discussion. In the current study the relaxation of the double-stranded DNA on mica surface was investigated. The results show that first the molecules are adsorbed on the surface as a 3D to 2D quasi-projection, so the scaling exponent ν is equal to 0.59. If one waits certain time before rinsing the sample and drying it (that apparently freezes the molecules on the surface), the molecules tend to relax in the direction to the 2D-equilibrium with $\nu = 0.75$ (that could be achieved only for infinitely long molecules after infinite time).

It is difficult to determine whether the surface concentration or binding molecule (Mg^{2+}) creates segregation of the DNA on some samples. It is overall observable that samples never exhibit a homogenous DNA repartition. This implies that there is no defined state for the sample as the local concentration changes. From this hypothesis one can usually select regions where concentration is low enough to calculate statistics. That being said, as sample preparation depends of many parameters, a high difficulty to reproduce results was encountered.

Conclusions. Finally, accurate calculation of the statistical parameters require high number of processed molecules. The software *DNA Trace*, that was designed for this purpose, helps to treat a big number of scans in reasonable time, giving the possibility to have precise numbers.

References

1. Observation of single-stranded dna on mica and highly oriented pyrolytic graphite by atomic force microscopy / J. Adamcik [et al.] // FEBS letters. – 2006. – Vol. 580, N 24. – P. 5671–5675.
2. Determination of DNA persistence length by cryo-electron microscopy. Separation of the static and dynamic contributions to the apparent persistence length of DNA / J. Bednar [et al.] // Journal of molecular biology. – 1995. – Vol. 254, N 4. – P. 579–594.
3. Adsorption of dna to mica, silylated mica, and minerals: characterization by atomic force microscopy / M. Bezanilla [et al.] // Langmuir. – 1995. – Vol. 11, N 2. – P. 655–659.
4. Fractal dimension and localization of DNA knots / E. Ercolini [et al.] // Physical review letters. – 2007. – Vol. 98, N 5:58102.
5. Automated DNA fragments recognition and sizing through AFM image processing / E. Ficarra [et al.] // Information Technology in Biomedicine, IEEE Transactions on. – 2005. – Vol. 9, N 4. – P. 508–517.
6. Interactive measurement and characterization of DNA molecules by analysis of AFM images / J. Marek [et al.] // Cytometry Part A. – 2005. – Vol. 63, N 2. – P. 87–93.
7. AFM imaging in solution of protein–DNA complexes formed on DNA anchored to a gold surface / O. Medalia [et al.] // Ultramicroscopy. – 2002. – Vol. 90, N 2. – P. 103–112.
8. Accuracy of afm measurements of the contour length of DNA fragments adsorbed on mica in air and in aqueous buffer / A. Sanchez-Sevilla [et al.] // Ultramicroscopy. – 2002. – Vol. 92, N 3. – P. 151–158.
9. Scaling exponents and probability distributions of DNA end-to-end distance / F. Valle [et al.] // Physical review letters. – 2005. – Vol. 95, N 15. – P. 158105.
10. High flexibility of DNA on short length scales probed by atomic force microscopy / Paul A. Wiggins [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2006. – Vol. 1, N 2. – P. 137–141.
11. Conformation of Circular DNA in Two Dimensions / Guillaume Witz [et al.] // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101, N 14. – P. 148103.

SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY OF THE LUMINESCENCE OF THE NV-CENTERS IN NANODIAMOND

D. S. Filimonenko, D. I. Pustakhod, V. N. Chizhevsky, V. M. Yasinskii

B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Introduction. Scanning near-field optical microscopy (SNOM) is currently used in a large number of different disciplines, where the possibility of optical imaging with subwavelength resolution combined with simultaneously obtained topography is of significant importance. SNOM provides ample opportunities for imaging, emission spectroscopy, fluorescence lifetimes and fluorescence resonance energy transfer measurements. One of the most interesting and promising application of SNOM is the detection of single-photon sources. Such sources are considered as cornerstone for experimental quantum informatics as well as one of the key elements in a variety of rapidly developing scientific fields such as quantum optics and cryptography, optical engineering, and plasmonics. Ideal single-photon sources should generate a train of indistinguishable photons and emit a photon with required certainty at particular moment of time as well as operate at room temperature and provide an exceptional photostability.

At the present time different light sources are used as the single-photon sources, which are usually only partially satisfy these requirements. The most famous and first implemented source of single photons was based on the individual color centers in diamond «nitrogen-vacancy» (NV-centers) [1–3]. In a variety of applications, where single-photon sources are used, is it important not only to get the photostable single-photon source, but also to have the possibility of nanopositioning of single-photon source in all 3 spatial directions. In this regard, it seems promising to attach single-photon source to the fiber tip of SNOM probe. This makes it possible to simply manipulate by the single-photon source while maintaining high accuracy of positioning, typical for scanning probe microscopy. Such functionalized probes could be widely used, because for certain SNOM applications they possess several advantages over conventional probes, such as increase in the optical resolution of SNOM, because the size of the minimum observable object is no longer depends on the radius of curvature of the tip (50–100 nm), but to the size of the nanodiamond attached to the tip. The technology allows to produce nanocrystals of diamond with sizes up to 5 nm [4].

Another major advantage of functionalized probes – the possibility of their use as nanoscale chemical and biological sensors and realization of Forster resonance energy transfer (FRET) SNOM [5]. Until now, the application of FRET is limited primarily by photochemical destruction of fluorophore. The use of fluorescent nanodiamonds with NV-centers attached to the tip of the probe as fluorophores will significantly increase the resistance to photobleaching and chemical degradation for FRET SNOM measurements.

Experimental. Aqueous colloidal solution of chemical vapour deposition (CVD) nanodiamonds with preliminarily formed NV-centers was used for this work. The nanodiamonds were spin-coated on the surface of pure silica cover glass and then air dried.

Fig. 1 is a schematic of the collection mode SNOM implementation used for observation of nanodiamonds fluorescence.

The NV-center emission was excited with continuous (for SNOM-imaging) 20 mW Nd : YAG laser generating the second harmonic of 532 nm and pulsed (for luminescence kinetics measurements) Nd : YAG laser which provides 0.5 ns 532 nm pulses with energy of 0.2 mJ at a repetition frequency of 100 kHz. To increase the power surface density of the laser irradiation laser beam was focused with inverted microscope lens. To control the alignment of the lens focal plane with the plane of the sample and for real time observation of the approach of the probe to the surface the long-focus microscope Navitar with digital camera was used.

Radiation passing through the sample was collected using a fiber probe and sent to id100-MMF50 APD by idQuantique. A FiberBench from Thorlabs with slots for mounting filters and fiber-optic collimators provides the filtering of the optical signal collected by the SNOM probe and efficient input of this signal in APD. The excitation line of 532 nm was suppressed by using three successively established dichroic mirrors, a notch-filter and a long-pass filter (>610 nm). The mirror 4 can be moved to provide surface observation with conventional inverted microscope (for the needs of identification of the areas of greatest interest).

The electrical signal from APD with duration of 9–15 ns was digitized and transferred to the PC by the time measuring system B-471 by Auris, which is in-

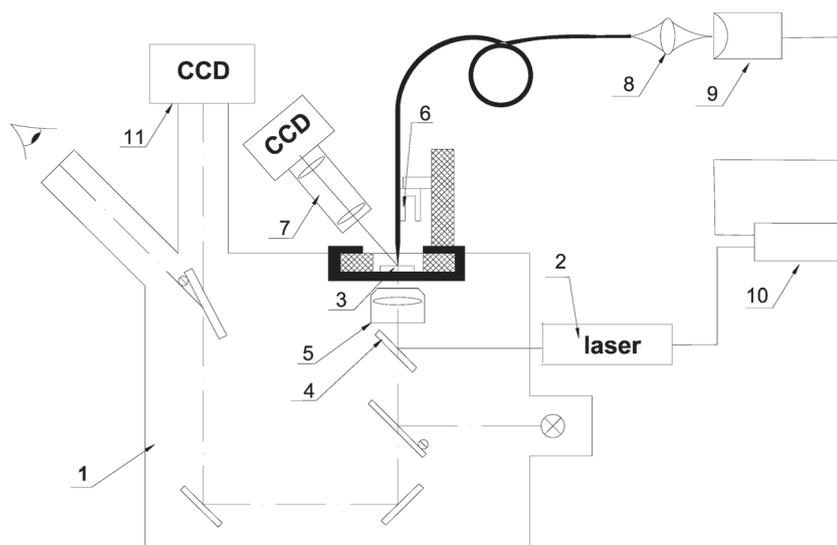


Fig. 1. SNOM scheme for the registration of the luminescence of nanodiamonds: 1 – inverted microscope; 2 – laser; 3 – sample; 4 – mirror; 5 – microscope lens; 6 – fiber optic probe; 7 – long-focal lens with a digital camera; 8 – FiberBench with a system of filters and collimators; 9 – APD; 10 – time measuring system B-471; 11 – digital camera

tended for measurement of time intervals between successive electrical pulses with resolution of 2.5 ns. For the purpose of characterization of luminescence kinetics a synchronizing pulse from the pulsed laser power supply unit was fed to the second input of the time measuring system. Such a setup allows one to measure the delay of luminescence pulses t_L from the corresponding laser pulses. Statistical sampling gives a probability density $P(t_L)$, which represents a luminescence decay curve.

Results and discussion. The results of SNOM-measurements are shown in Fig 2. As seen from the topographical and optical images from approximately of 60 particles presented in the topography only 8 particles show luminescence, thus not every nanodiamond crystal contains NV-centers with luminescence brightness sufficient for registration. It should be noted that due to the probe-sample interaction simultaneously obtained topographic and optical SNOM-images of nanodiamond samples reveal some interesting features.

Fig. 2 (b) and (f) presents the topography and the optical image of a particular area of the surface of the sample with nanodiamonds. It is noticeable that in the process of scanning an interaction occurred between the probe and large agglomerate of nanodiamonds. As a result the probe seized a part of this cluster that in turn leads to an increase in an optical background signal. Subsequently, there was a seizure of another particle, which is however not visible in the topographic image.

Fig. 2 (c) and (g) shows that nanodiamond attachment to the tip of the probe was preceded by the gradual displacement of the particles from left to right (in the direction of scanning) from position 1 to position 2, which occurred during the forward scan over the surface. The trajectory of particles can be traced back by the trail left on the optical image. Finally, the capture of nanodiamond occurred, which resulted in the increase of the background signal, and then at position 3, it detached from the probe, and the optical background signal immediately returned to the original level. But during the next passage the particle was again attached to the probe, the final separation occurred only at position 5.

SNOM-image shown in Fig. 2 (d) and (h) reveals the heterogeneity of the single particle luminescence. Separate light and dark spots suggest that the luminescence centers within the same particles are unevenly distributed. Topographical image shows no variation of relief that could explain the granular structure of the particle luminescence.

For the characterization of the particles luminescence, measurements of luminescence kinetics were carried out. While measuring, the SNOM-probe was placed directly above the luminescent particle. Fig. 3 displays measured luminescence decay curves for luminescent nanodiamond particle in comparison with pure cover glass luminescence and pure SNOM-probe luminescence.

Due to rather weak luminescence intensity the useful optical signal can compete with the background Raman scattering of the fiber and cover glass. The high rate of registered pulses with small delay from the laser pulses ($t_L < 25$ ns) is caused by Raman scattering in the fiber and cover glass. We didn't consider these pulses during calculation of characteristic time of luminescence. Luminescence processes on the

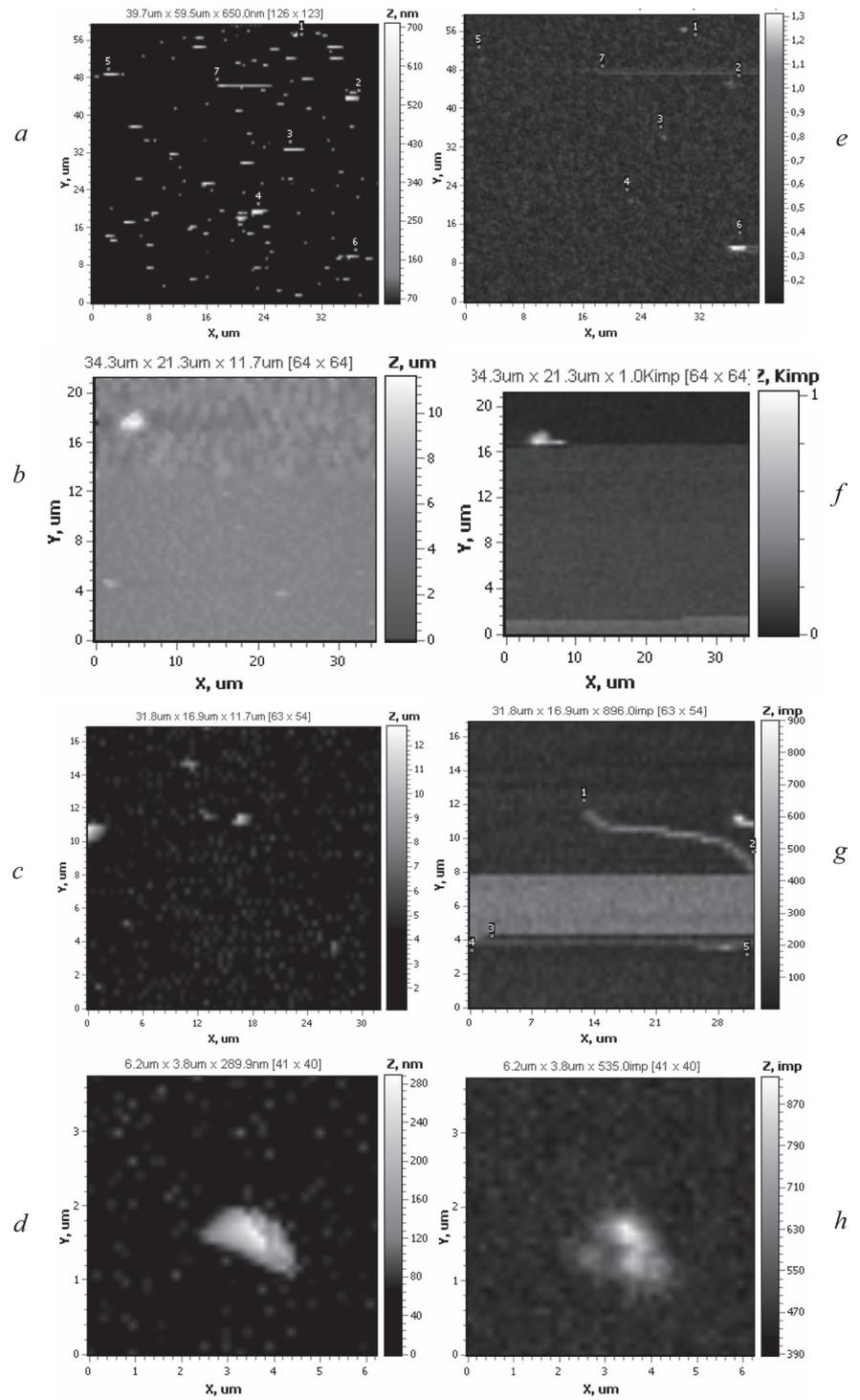


Fig. 2. SNOM images of nanodiamond samples: *a-d* – topography; *e-h* – fluorescence images

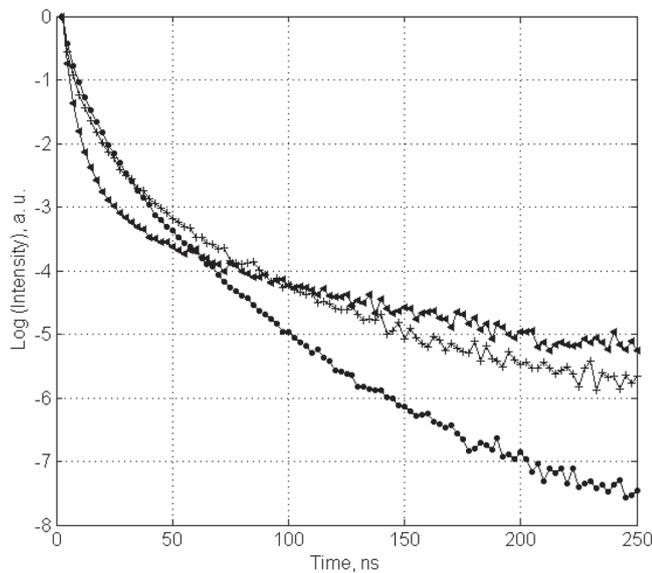


Fig. 3. Luminescence decay curves of pure probe without glass (*triangles*), pure cover glass (*pluses*), and nanodiamond film applied on the cover glass (*dots*)

25–150 ns timescale for probe and pure cover glass have characteristic time of 87 ns and 50 ns respectively. Measurements of luminescence kinetics for nanodiamond particle give a characteristic time of 33 ns in the same time interval which agrees with the lifetime of NV-center of 25 ns [3]. We can conclude, that although both fiber probe with cover glass and NV-centers in nanodiamond emit luminescence, in the latter case luminescence from NV-centers in nanodiamonds could be revealed by choosing a proper time interval and thus eliminating the luminescence contribution from impurities in cover glass and optical fiber.

References

1. Stable Solid-State Source of Single Photons / C. Kurtsiefer [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – P. 290.
2. Photon antibunching in the fluorescence of individual colored centers in diamond / R. Brouri [et al.] // Opt. Lett. – 2000. – Vol. 25. – P. 1294.
3. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals / A. Beveratos [et al.] // Phys. Rev. – 2001. – Vol. A 64. – P. 061802(R).
4. Five-nanometer diamond with luminescent nitrogen-vacancy defect centers / B. R. Smith [et al.] // Small. – 2009. – Vol. 5. – P. 1649–1653.
5. Sekatskii, S. K. Single fluorescence centers on the tips of crystal needles : First observation and prospects for application in scanning one-atom fluorescence microscopy / S. K. Sekatskii, V. S. Letokhov // Appl. Phys. B. : Opt. Lasers – 1996. – Vol. 63, N 5. – P. 525–530.

ANALYSING TOPOGRAPHY DATA FROM ATOMIC FORCE MICROSCOPY USING COMSOL MULTIPHYSICS

**Vo Thanh Tung¹, Nguyen Trong Tinh², Nguyen Hoang Yen¹,
Nguyen Dai Thach¹, Dang Anh Tuan¹**

¹*Hue University of Sciences, Vietnam*

²*Institute of Applied Physics and Scientific Instrument of Vietnamese Academy of Science and Technology, Vietnam*

This paper focuses on analysis of the image data representing 2D-material distributions and on identification of regions with different materials by their color or gray scale by using the Finite Element simulations performed with COMSOL Multiphysics. Topographic data from AFM images can be imported with a new Digital Elevation Map (DEM) interpolation function feature. An imported image is made available as a general COMSOL interpolation function that can be used for any modeling purposes.

Since its invention in 1986 by Binnig, Quate, and Gerber [1], the atomic force microscope (AFM) has become an indispensable tool for researchers in the physical, material, and biological science. The AFM quickly gained acceptance in these fields due to its ability to capture topographical maps of surfaces in either air or liquid with sub-angstrom (in Z) and nanometer (in XY) resolution. Today, extensive imaging modalities have been implemented on the AFM under the umbrella of scanning probe microscopy (SPM). In addition to topographical imaging, SPM has been used to measure magnetic fields, friction gradients, potentials, capacitance, current flow, piezo response, and temperature (to name a few) across a diverse array of samples [2–6]. Wider commercial availability of user-friendly instrumentation has put the AFM into the hands of more researchers, not only pushing the boundaries of its application in particular fields, but also bringing together scientists at the interfaces between disciplines.

In many applications of SPM, analysis of topography data from the SPM image is also an interested problem. In this present study, we use the Finite Element simulations performed with COMSOL Multiphysics to analyze topographic data from AFM images. In COMSOL Multiphysics, topographic data from AFM images (*JPG, JPEG, BMP, PNG, GIF image formats are supported*) can be imported with a new Digital Elevation Map (DEM) interpolation function feature. An important application of image import is the easy computation of equivalent volume – averaged material properties for highly inhomogeneous or porous materials. This means that the full power of COMSOL Multiphysics is available for DEM geometry representations and can be applied to any single physics or multiphysics simulation such as sub-surface flow, electromagnetics, acoustics, and structural mechanics. Furthermore an important application of image import is for easy computation of equivalent volume-averaged material properties for highly inhomogeneous or porous materials. This includes properties such as conductivity, permittivity, elasticity, or porosity and allows for converting spatially distributed values to a single representative averaged value.

It also brings greatly simplified meshing, less memory usage, and shorter computation times – this can be particularly important when the same type of analysis needs to be repeated many times for different images. Further, this paper will discuss the comprehensive solution adopted for converting the 3D digital images directly into the computational model. Some examples of tools for image processing and data segmentation with a unique algorithm for multipart marching cubes supported by a special multipart smoothing technique will be presented.

We designed the lab experiments on the development of atomic force microscope (AFM). Based on the described quartz tuning fork [7–10], the scanning probe microscope has been developed in our laboratory. Topography image data is received from the Fork-AFM (an applications of scanning probe microscopy that the tuning fork as a force sensor and connect it to atomic force microscopy NT-206 (Microtest-machines Co., Belarus) [11]). The results images of erythrocytes and amphiphilic polymer (poly-4-vinyl pyridine) are presented in Fig. 1. They then transferred these images to BPM files, which they finally imported into COMSOL Multiphysics.

Using COMSOL Multiphysics, image data is easily converted to represent 2D-material distributions or to identify regions with different materials by their color or gray scale. An imported image is made available as a general COMSOL interpolation function that can be used for any modeling purposes. Certain 3D-analyses are made possible by importing multiple images representing sections of a 3D-structure (Fig. 2, *b, d*). Further, an important application of image import is for easy computation and analyzing such equivalent material properties can then be used for simulations of larger structures avoiding detailed microscopic information. This modeling approach has several advantages such as avoiding the often difficult operations of image segmenting and image-to-geometry conversion. It also brings greatly simplified meshing, less memory usage, and shorter computation times – this can be par-

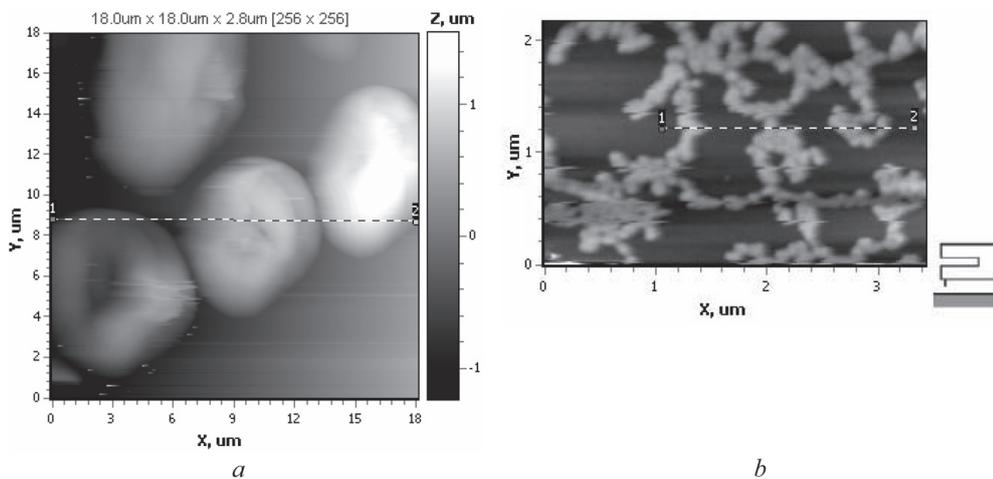


Fig. 1. Intermittent contact mode topographical images of erythrocytes (*a*) and Shear force mode topographical images of amphiphilic polymer (poly-4-vinyl pyridine, PVP) (*b*). The dimension of images is noted in the figure

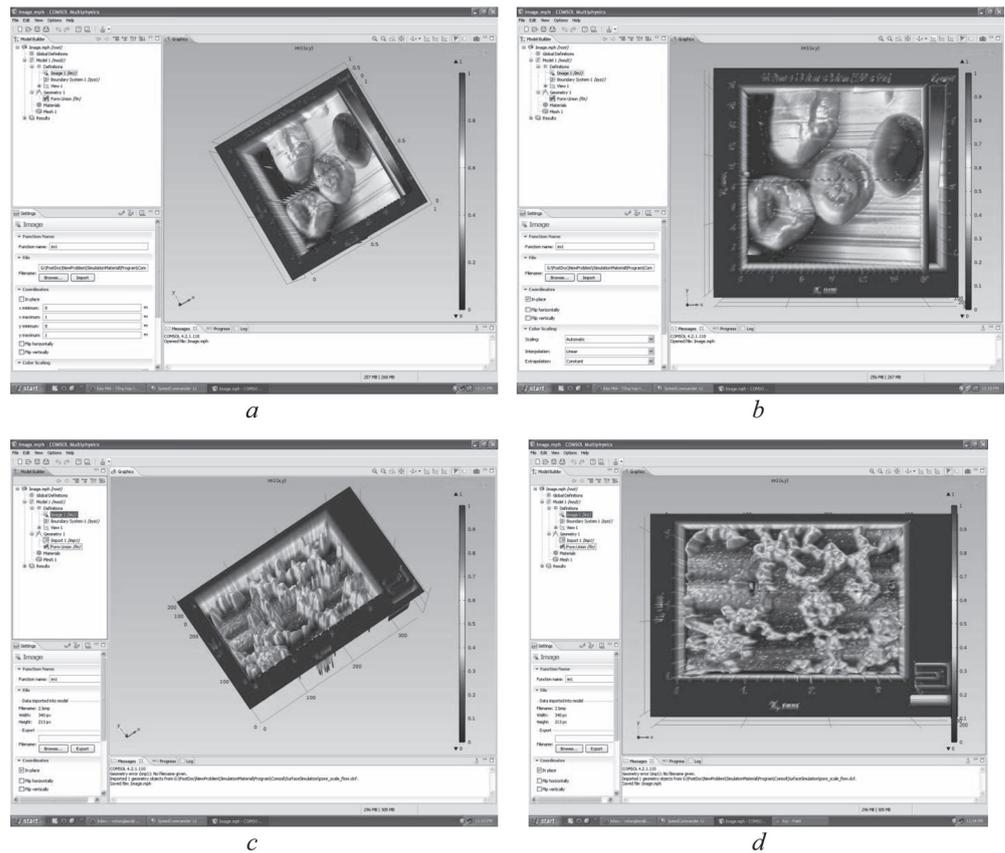


Fig. 2. FEM solution in COMSOL Multiphysics of the converted topography data of erythrocytes and amphiphilic polymer from Fig.1 (a–d)

ticularly important when the same type of analysis needs to be repeated many times for different images.

In conclusions, the finite element method performed by COMSOL Multiphysics is a well proved computational technique to investigate physical phenomena where an analytical approach is not possible. It showed already lots of applications in researching of the surface properties as well as the other information of materials. Further, from the received results, we thus suggest the combination of the using the simulation method in researching the properties of new materials to shorten time as well as money.

References

1. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – P. 930.
2. Imaging globular and filamentous proteins in physiological buffer solution in tapping mode atomic force microscopy / M. Fritz [et al.] // Langmuir. – 1995. – Vol. 11, N 9. – P. 3529–3535.
3. Protein tracking and observation of protein motion using atomic force microscopy / N. H. Thomson [et al.] // Biophys. J. – 1996. – Vol. 70, N 5. – P. 2421–2431.

4. High-resolution atomic-force microscopy of DNA: the pitch of the double helix / J. Mou [et al.] // FEBS Letters. – 1995. – Vol. 371. – P. 279–282.
5. *In situ* surface adsorption of the protein C hordein using atomic force microscopy / T. J. McMaster [et al.] // Langmuir. – 2000. – Vol. 16, N 4. – P. 1463–1468.
6. AFM review study on pox viruses and living cells / F. M. Ohnesorge [et al.] // Biophys J. – 1997. – Vol. 73, N 4. – P. 2183–94.
7. Forrer, M. P. A flexure-mode quartz for an electronic wrist-watch / M. P. Forrer // Proceedings 23rd ASFC. – 1969. – P. 157–162.
8. Yoda, H. Low power crystal oscillator for electronic wrist watch / H. Yoda, H. Ikeda, Y. Yamabe // Proceedings 26th ASFC. – 1972. – P. 140–147.
9. Rossing, T. D. On the acoustics of tuning forks / T. D. Rossing, D. A. Russel, D. E. Brown // Am. J. Phys. – 1992. – Vol. 60. – P. 620–626.
10. Ong, P. P. Little known facts about the common tuning fork / P. P. Ong // Phys. Educ. – 2002. – Vol. 37. – P. 540–542.
11. Многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп NT-206 (атомно-силовой микроскоп) // ОДО «Микротестмашины» [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа : <http://microtm.com/nt206/nt206r.htm>. – Дата доступа : 10.05.2012.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ИЗБЫТОЧНОСТИ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

**С. М. Аракелян¹, С. В. Кутровская¹, А. О. Кучерик¹, Д. П. Троицкий¹,
В. А. Быков², С. И. Леесмент²**

¹Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет», Владимир, Россия

²Закрытое акционерное общество «НТ-МДТ», Зеленоград, Россия

Методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) получают все большее распространение в задачах исследования нанообъектов и наноструктур. Используемые подходы позволяют получать с высоким разрешением карту свойств поверхности. Для многих измерений принципиален вопрос об избыточности проводимых измерений и возможности управления качеством получаемой информации. В данной работе на основе методов фрактальной геометрии предложены, на примере одномерных зависимостей, методы управления качеством и точности получаемого информационного массива на основе АСМ-измерений.

Введение. Методы фрактальной геометрии, основанные на вычислении фрактальных размерностей [1] для изображений, полученных с применением растровых электронных и сканирующих атомно-силовых микроскопов, получают все большее распространение в задачах анализа наноразмерных объектов. Данные методы позволяют получать численные характеристики микро-

геометрии исследуемого объекта и дают возможность сравнения различных объектов по степени упорядоченности и подобия [1–3].

Однако в большинстве работ при расчете фрактальной размерности используются стандартные методы, основанные на методе покрытия Минковского [4–6]. Такой подход требует дополнительной обработки анализируемых данных. В данной работе предложен метод расчета фрактальной размерности, основанный на скейлинг-эффекте [5]. На основе анализа полученных зависимостей предложены методы оценки избыточности измерений и предложен метод программного улучшения качества проведенных измерений в аспекте повышения их информативности.

Процедура измерения фрактальной размерности и избыточность/достаточность измерений. Измерения проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Интегра Аура производства компании НТ-МДТ. В качестве исследуемого объекта использовали калибровочную решетку TGZ 02 и полупроводниковую пленку PbSe толщиной 2 мкм с сильно развитым рельефом поверхности. Данные были получены методом контактной силовой микроскопии, в котором система обратной связи зондового микроскопа поддерживает через изменение длины пьезопривода постоянную величину прогиба кантилевера, что определяет тем самым постоянную силу взаимодействия в системе зонд–образец.

В процессе сканирования поверхности образца формирование СЗМ-изображения происходит следующим образом: пьезопривод передвигается в плоскости XY (плоскость изображения) в рамках прямоугольного поля, разбитого на ячейки раstra. В каждой точке заданного раstra происходит регистрация высоты рельефа (координата Z), а также других характеристик поверхности образца.

Для анализа проводили сканирование рельефа одного и того же участка соответствующего образца с различным пиксельным разрешением, определяемым программно. В качестве непосредственно анализируемых данных брали характерные профили измеренных двумерных карт рельефа.

Для расчета фрактальной размерности полученных таким образом зависимостей используются различные подходы, среди которых наибольшее распространение получил ряд методов, в частности подсчет ячеек, определение высот-высотной корреляции, нахождение структурной функции, расчет дисперсии высоты [1]. Данные методы достаточно чувствительны к изменению структуры рельефа, представляемого в виде определенного числового ряда, и позволяют количественно оценивать его топологическую сложность. Однако применение подобных методов требует дополнительной обработки анализируемых данных. Действительно, при использовании метода подсчета количества ячеек (наиболее распространенного в настоящее время) расчет фрактальной размерности D производится в соответствии с выражением [5, 6]

$$D = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{\log \varepsilon}, \quad (1)$$

где $N(\varepsilon)$ – количество ячеек покрытия; ε – радиус одной ячейки. Это предполагает, что для $N(\varepsilon)$ реализуется следующая зависимость:

$$N(\varepsilon) \approx \varepsilon^{-D}. \quad (2)$$

Очевидно, что ее вид зависит от начального радиуса ячейки покрытия и способа его изменения. Конкретизация соотношения (2) требует введения некоторой нормировочной константы, так как осуществить предельный переход в выражении (1) корректным образом для большинства выборок, длина которых не превышает нескольких сотен отсчетов, не представляется возможным.

Однако возможен другой подход, при котором используется определение фрактала как некоторого множества, отдельная часть которого несет в себе, в силу свойства подобия, информацию обо всем множестве [6]. Это позволяет на базе скейлинг-эффекта [5] производить непосредственный расчет длины ряда, характеризующего рельеф.

Процедура проведения такого анализа заключается в следующем. Определим подобие длины отдельных участков рельефа в виде соотношения

$$L(\delta) = L_0 \delta^{1-D}, \quad (3)$$

где L_0 – начальная длина ряда; $L(\delta)$ – длина ряда при его аппроксимации с выбранным шагом δ . Далее для непосредственного расчета фрактальной размерности используем следующий алгоритм.

Из всего массива данных выбираем 10% отсчетов, включающих в себя начальную, конечную и промежуточные точки, которые, в свою очередь, содержат максимальное и минимальное значения, расположенные по возможности на равном удалении друг от друга. Для полученной кривой рельефа рассчитываем длину $L(\delta)$. На следующем шаге в выборку добавляем еще 10% от общего количества значений и для полученной уточненной кривой рельефа снова рассчитываем длину $L(\delta)$. Такую последовательность вычислений продолжаем до полного насыщения ряда. Таким образом, с каждым расчетным шагом мы поэтапно аппроксимируем исходную кривую рельефа аналогично методу расчета в задаче определения длины береговой линии [4, 5].

Как видно из рис. 1, в целом зависимости длины рельефа ведут себя близким образом (для двух отмеченных методов расчета), расчет фрактальной размерности дает для первого случая значение 1,3, а для второго 1,4. В структуре зависимостей можно выделить различия.

Первое – для зависимости (1) заметно изменение длины рельефа ступеньками (что соответствует подбору некоторой эффективной меры множеств покрытия); при этом не достигается насыщение (т. е. предполагается, что исследуемое множество фрактально во всем диапазоне длин множеств покрытия).

Второе – при последовательной аппроксимации [выражение (3)] явно выделяется участок равного наклона, на котором и возможно корректное определение фрактальной размерности.

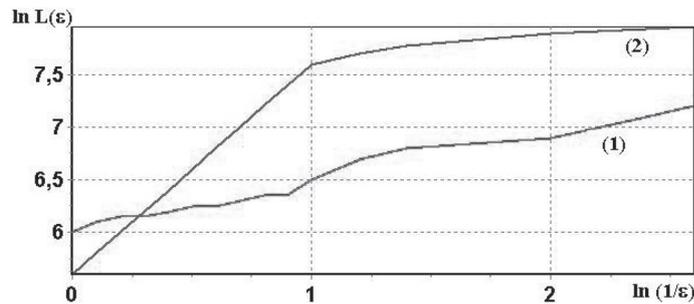


Рис. 1. График измерения длины кривой рельефа: 1 – методом подсчета ячеек; 2 – предлагаемым методом аппроксимации длины

Предлагаемый нами метод был протестирован на известных фрактальных множествах: кривая Кох, чертова лестница, пыль Кантора и т.д.

Для самоподобных фракталов значения размерностей, рассчитанных различными способами, отличаются не более чем на 0,05 от литературных данных о размерностях данных объектов [5, 6]. Однако при добавлении стохастичности в структуру фрактального множества второй способ более точно отражает изменение структуры по сравнению с самоподобной структурой.

Анализируя зависимость изменения длины фрактального множества при изменении точности аппроксимации, можно получить информацию об избыточности проводимых измерений.

Для более точного определения характера изменения длины измеряемой кривой рельефа исследуемых структур от точности аппроксимации процедура вычисления зависимости была изменена следующим образом: по оси ординат откладывалось отношение вычисленных длин кривой на разных шагах $\ln\left(\frac{L_i}{L_{i-1}}\right)$, а по оси абсцисс – отношение средних расстояний между соседними точками при различных шагах аппроксимации $\ln\left(\frac{\epsilon_{i-1}}{\epsilon_i}\right)$.

При выходе вычисляемой зависимости на насыщение изменение длины становится незначительным. Это означает, что регистрируемые изменения рельефа являются неинформативными. При данном значении отношения сигнал–шум, по всей видимости, невозможно говорить о точности проводимых измерений. Таким образом, появляется возможность управления качеством получаемой информации путем избавления от избыточности измерений.

Тестирование предложенного алгоритма было проведено на калибровочной решетке TGZ 02 [7]. Рассмотрим особенность измерения рельефа полупроводниковой пленки PbSe с различным пиксельным разрешением (рис. 2).

Выход на асимптотическое насыщение в зависимости от относительного изменения длины измеряемого ряда был выявлен в диапазоне 820–920 точек (рис. 2, б). При этом для количества измеряемых точек не менее 920 оказывается возможным передать как крупномасштабные, так и мелкомасштабные

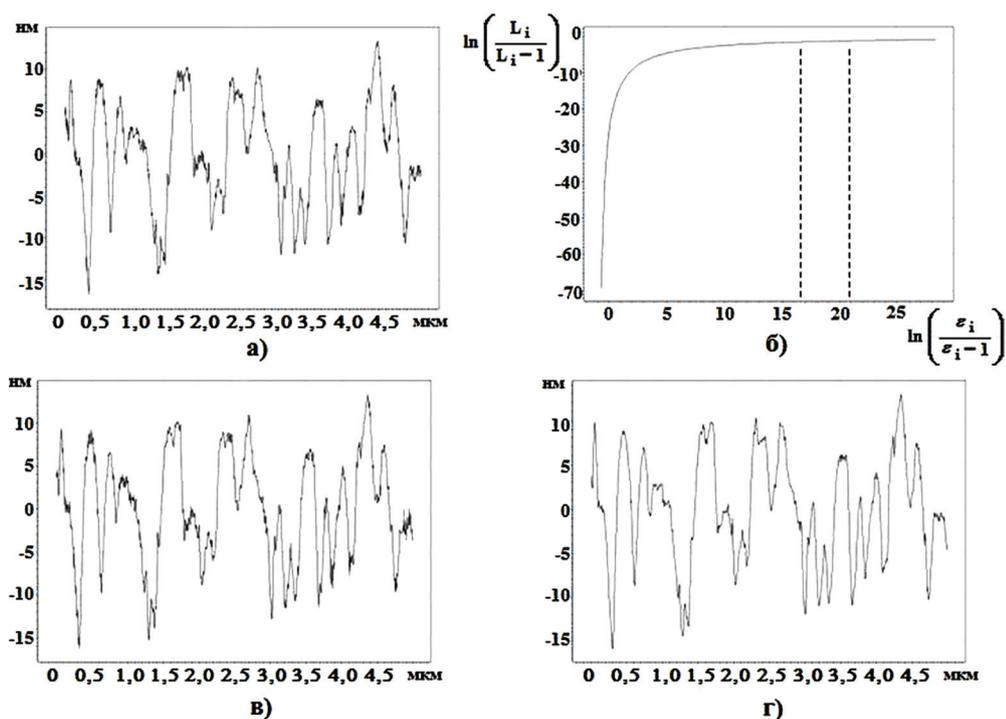


Рис. 2. Анализ рельефа полупроводниковой пленки: *а* – исходный рельеф (разрешение 1024 пикселя); *б* – график изменения длины кривой (разрешение 1024 пикселя) при расчете фрактальной размерности; *в* – измерение рельефа (разрешение 920 пикселей); *г* – измерение рельефа (разрешение 820 пикселей)

изменения рельефа. При уменьшении количества измерений до 820 пикселей структура измеряемого объекта сглаживается: происходит потеря высокочастотных пространственных компонент, но можно говорить об общем улучшении качества изображения.

Заключение. Определение фрактальных характеристик комплексных изображений позволяет проводить сравнение различных объектов по структурной сложности. Такой подход в особенности оправдан при решении задачи определения свойств нанообъектов в сканирующей зондовой микроскопии.

Для определения фрактальной размерности в этом случае предложен новый подход, основанный на применении скейлинг-эффекта, позволяющего существенно уменьшить необходимое для расчета характеристик получаемого изображения машинное время (сравнение показало увеличение эффективности до 50%). Определение фрактальных свойств структуры позволяет также управлять качеством получаемых изображений за счет избавления от избыточности измерений. В дальнейшем планируется расширить область применения предлагаемых методов анализа и обработки данных для произвольной размерности исследуемых объектов.

Список использованных источников

1. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального *n*-GaAs в локальном пределе / Н. А. Торохов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 38–46.
2. The Use of scanning probe microscopy for diagnostics of laser-induced surface instabilities Laser / A. O. Kuhcerik [et al.] // Physics. – 2005. – Vol. 15, N 7. – P. 1–4.
3. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy / C. Douketis [et al.] // Physical Review B. – 1995. – Vol. 51, N 16. – P. 51.
4. Zahn, W. The dependance of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy / W. Zahn, A. Zösch // Fresenius J Analen Chem. – 1999. – Vol. 365. – P. 168–172.
5. Мандельброт, Б. Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Б. Мандельброт. – М. : Институт компьютерных исследований, 2002.
6. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М. : Мир, 1991.
7. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа / С. М. Аракеяня [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 4. – С. 8–13.

АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ZnO НА ОСНОВЕ ЦИФРОВЫХ ДАННЫХ СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА

А. А. Локтионов, А. Х. Аргынова, К. А. Мить, Д. М. Мухамедшина

Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

Off-line анализ матриц данных сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) методами непрерывного вейвлет-преобразования и самоорганизованной классификации позволил оценить корреляции размеров кристаллитов с морфологическими характеристиками тонких оксидных пленок. На этой основе нанокластерная структура образцов исследована с точностью, соответствующей результатам работы СЗМ с десятикратно более острым наконечником кантилевера. Полученные выводы хорошо согласуются с данными стандартного рентгеноструктурного анализа и исследованиями оптических спектров пропускания пленок. В результате открывается возможность оперативного управления технологическими процессами синтеза и модификации пленок на основе данных СЗМ.

Введение. Анализ результатов технологических процессов синтеза и модификации свойств тонких пленок металлооксидов требует исследований электрофизических, оптических, морфологических и структурно-размерных характеристик пленок, т. е. использования совокупности различных измерительных платформ, и, следовательно, значительных затрат времени и средств. Оценка размерно-морфологических корреляций открывает путь для реали-

зации математико-компьютерными средствами плодотворной идеи создания нанолaborатории на одной измерительной платформе [1], в которой можно было бы получать набор и морфологических, и размерно-структурных характеристик пленок. Действительно, размерные параметры кристаллитов в тонких пленках (в пределе – двумерных структурах) должны проявляться в морфологических свойствах поверхности. Обнаружение очень слабых искомым корреляций требует прецизионных измерений и анализа. В настоящей работе высокоточный набор цифровых XYZ-матриц координат пленок получен на сканирующем зондовом микроскопе JEOL-5200, а оценка корреляций осуществлена на основе эффективных методов спектрального и классификационного анализа данных. Все компьютерные подходы и разработки выполнены на основе исследований в области сканирующей зондовой микроскопии [2, 3], нейросетевого компьютеринга [4], вейвлет-анализа [5] в среде международной программной платформы MATLAB [5].

Воздействие водородной плазмой является эффективным средством модификации структурно-размерных параметров оксидов и свойств синтезированных пленок. В данной работе размерные характеристики кристаллитов изучали в зависимости от времени воздействия водородной плазмой на синтезированные золь-гель методом пленки оксида цинка.

Исходные данные. Пленки оксида цинка с хорошей химической однородностью были получены осаждением из раствора дигидрата ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), растворенного в изопропанолe (C_3H_7OH) с добавлением концентрированного гидроксида аммония (NH_4OH). Осаждение на стеклянную подложку осуществляли центрифугированием. Для исследования влияния времени обработки в плазме исходную пленку разрезали на четыре части. Первую часть оставляли неизменной в качестве контрольного образца, а три остальные обрабатывали в плазме тлеющего разряда водорода в течение 5, 10, 15 мин соответственно. Частота генератора составляла $27,12 \text{ МГц} \pm 0,6\%$, мощность плазмы – около 12,5 Вт. Температура образцов пленок при плазменной обработке не превышала $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Матрицы измерений всех образцов на СЗМ имели размерность по X , Y координатам 512×512 .

Анализ размеров кристаллитов по морфологическими характеристиками тонких пленок. Размерные характеристики пленок на наномасштабах оценены [6] на основе вейвлет-анализа измеренного ряда высот $f(z)$ на заданном линейном интервале изучаемой поверхности. Алгоритмы непрерывного вейвлет-преобразования [7, 8] выполняют декомпозицию данных нестационарных процессов с помощью набора хорошо локализованных «маленьких волн» – вейвлетов. Вклад каждой вейвлетной волны $W(a, b)$ зависит от масштаба волны a и ее координаты b . Результат анализа наглядно представляется в виде вейвлет-спектра – поверхности в трехмерном пространстве: $W(a, b)$ – амплитуда, a – масштаб и b – точка локализации. Такой подход позволяет изучать мельчайшие детали масштабного образа сигнала с расчетом относительного вклада каждой компоненты. Точность выделения кластерных структур при

этом соответствует результатам работы СЗМ с десятикратно более острым наконечником кантилевера. Схема процедуры оценки размеров кристаллитов представлена в левой части рис. 1. Результаты анализа для пленки с 10-минутной обработкой плазмой имеют двухмодальное распределение по размерам с отчетливым узким пиком в районе 5 нм и широким плато в районе нескольких десятков нанометров, – правая часть рис. 1. Подчеркнем, что во всех других вариантах обработки плазмой указания на малоразмерные кластеры отсутствуют.

Анализ сильных флуктуаций по Z-координате изучаемой поверхности.

Обнаружение и выделение характерных сильных флуктуаций по Z-координате изучаемой поверхности выполнено на основе методов самоорганизованной нейросетевой классификации Кохонена, – Self-Organizing Maps, – SOM [9], обеспечивающих важное условие поиска естественных группировок без априорных условий. Для выявления сложных, иерархически связанных между собой структур данных развита модель иерархически растущих самоорганизующихся карт, – Growing Hierarchical Self-Organizing Maps, – GHSOM [10]. Высокая точность классификации этого анализа открывает широкие возможности в проведении исследований по морфологии тонких пленок.

Схема работы алгоритма представлена на рис. 2, левая часть которого показывает классификационную GHSOM-карту. На представленном уровне анализа GHSOM-карта содержит четыре классификационные ячейки (2, 3, 4, 5) для выделенных кластеров максимальных, минимальных и промежуточных толщин пленки. Области максимальных толщин соответствует четвертая ячейка, минимальных толщин – третья ячейка. Правая часть рисунка содержит карты (Map2, Map3, Map4, Map5) распределения высот кластеров на пленке,

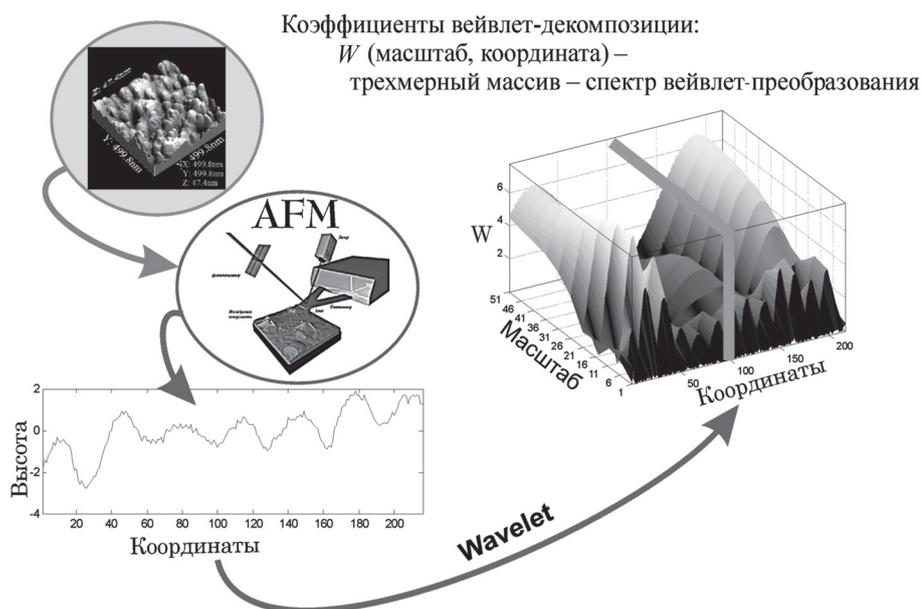


Рис. 1. Схема и результаты работы вейвлет-анализа

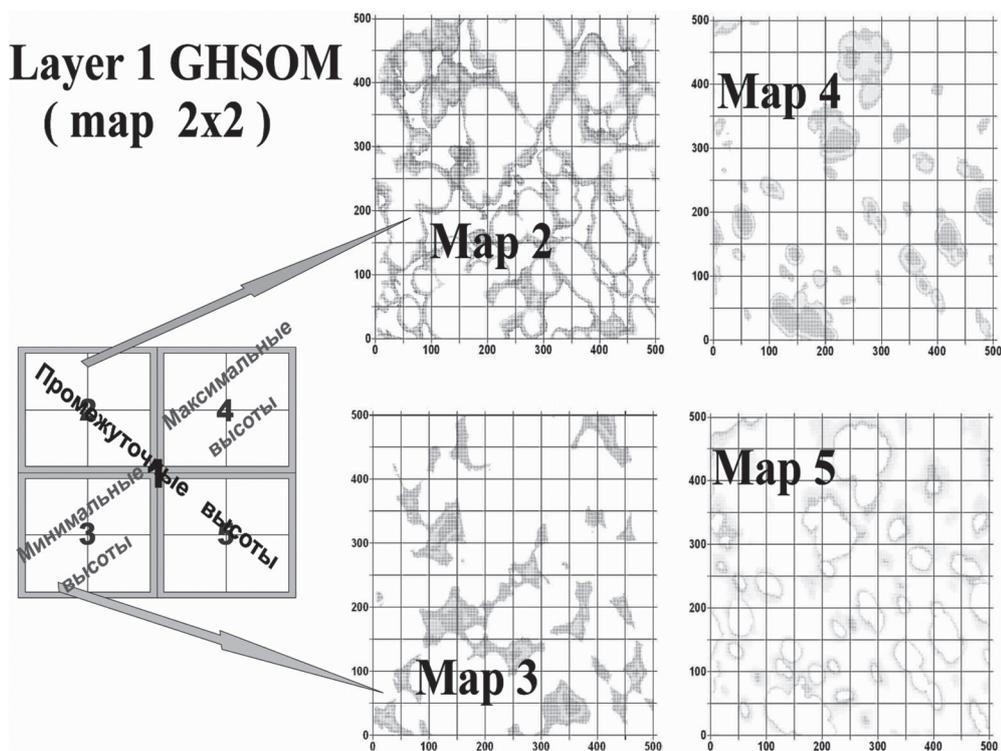


Рис. 2. Схема анализа сильных Z-флуктуаций на основе GHSOM

полученные «развертыванием» соответствующих GHSOM-данных с учетом X-, Y-координат кластеров.

Результаты анализа, представленные в таблице, показывают, что морфологические параметры пленок ZnO, в зависимости от времени последующей обработки плазмой, образуют отчетливую параболическую зависимость с резко выделяющимся минимальным значением (13,7 нм) для пленки, обработанной плазмой в течение 10 мин. Полученный результат открывает возможность оперативного управления элементами технологического процесса [11] для достижения заданных характеристик пленок.

Максимальные высоты кластеров

ZnO	AV_Z
00	39,5
05	34,5
10	13,7
15	24,4

Результаты анализа и размерно-структурные фазовые переходы. Компьютерный анализ структуры флуктуаций по Z-координате и масштабным характеристикам кристаллитов показывает характерное отличие для пленки

ZnO при 10-минутной обработке плазмой: только у этой пленки проявляются малоразмерные кластеры и наблюдается резкое уменьшение высот морфологических структур. Совокупность полученных результатов проинтерпретирована с позиций размерно-структурных фазовых переходов [12]. Действительно, сильные флуктуации являются характерной особенностью систем при приближении к точке фазового перехода. В точке фазового перехода, т. е. в точке минимума флуктуаций по Z -координате, обнаружены малоразмерные (5 нм) кристаллиты. Как уже было отмечено, на пленке контрольного образца и пленке, обработанной в течение 10 и 15 мин плазмой, указания на малоразмерные кластеры отсутствуют.

Сравнение аналитических результатов с прямыми рентгеновскими и оптическими измерениями. Измерение рентгеновских и оптических спектров пропускания создает исчерпывающие возможности для выполнения полного структурно-размерного анализа достаточно сложной гексагональной структуры пленок ZnO типа вюрцит. Результаты такого анализа оксидных пленок в зависимости от времени последующей обработки плазмой показали отличие пленки, обработанной в течение 10 мин, от остальных исследуемых образцов. Рентгенограмма только этой пленки на рис. 3 имеет высокую интенсивность пика новой фазы с индексом Миллера (103), соответствующую малоразмер-

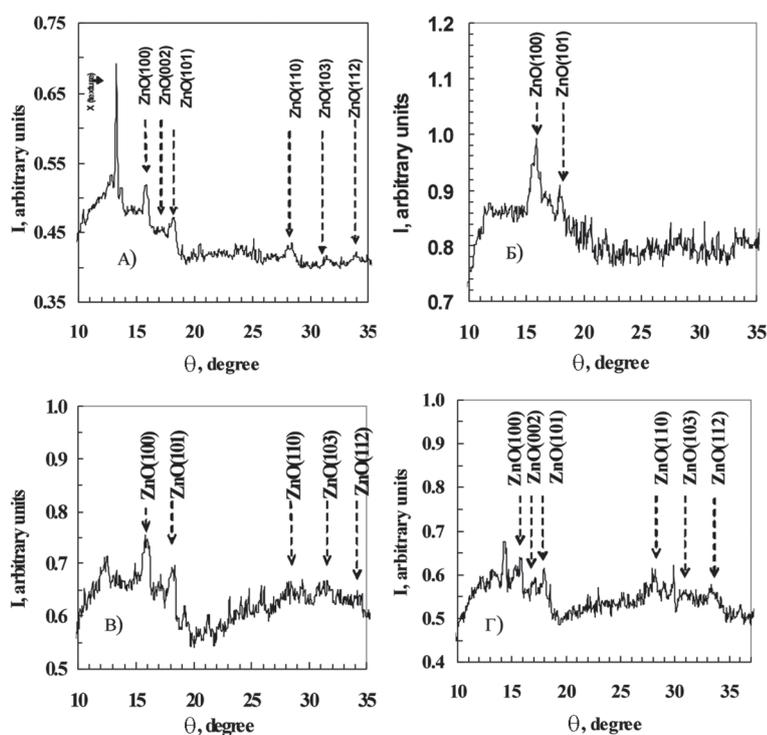


Рис. 3. Рентгенограммы интенсивности пленок ZnO: *a* – полученных золь-гель методом; *б-г* – модифицированных обработкой в водородной плазме в течение 5 (*б*), 10 (*в*), 15 мин (*г*)

ным кристаллитам. Аналогичным образом набор спектров пропускания на рис. 4 показывает, что именно 10-минутная обработка плазмой дает максимум прозрачности на длине волны ~ 500 нм и минимум на длине волны ~ 1000 нм. В целом результаты рентгеновских исследований (рис. 3) всех пленок показывают наличие линий поликристаллической фазы ZnO с хорошо сформированными кристаллитами. При этом две линии отражения от плоскостей с индексами Миллера (100) и (101) наблюдаются на всех исследуемых пленках, показывая стабильность определенных структурных параметров оксида цинка.

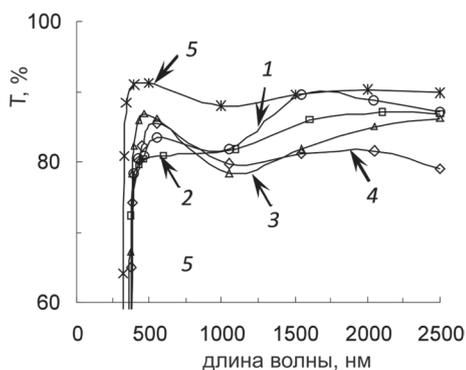


Рис. 4. Оптические спектры пропускания пленок ZnO: 1 – после синтеза; 2–4 – модифицированных обработкой в водородной плазме в течение 5 (2), 10 (3), 15 мин (4); 5 – стекло (подложка)

Выводы. Установлены корреляции размеров кристаллитов с морфологическими характеристиками тонких оксидных пленок на основе off-line анализа матриц данных сканирующего зондового микроскопа методами непрерывного вейвлет-преобразования и самоорганизованной классификации. Прямые рентгеноструктурные и оптические измерения подтвердили этот вывод. Точность выделения кластерных структур в корреляционном подходе соответствует результатам работы СЗМ с десятикратно более острым наконечником кантилевера.

Совокупность полученных результатов по модификации параметров оксидов под воздействием водородной плазмы проинтерпретирована с позиций размерно-структурных фазовых переходов. Показана возможность на основе данных СЗМ оперативно управлять элементами технологического процесса для получения заданных характеристик пленок.

Список использованных источников

1. NT-MDT. Application notes [Электронный ресурс] / ЗАО «НТ-МДТ». – Зеленоград, 2009–2012. – Режим доступа : www.ntmdt.com/platform/ntegra. – Дата доступа : 05.07.2012.
2. WSXM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology / R. Fernández Horcas [et al.] // Rev. Sci. Instrum. 78. – 2007. – P. 013705-1–013705-8.
3. Company JEOL. Scanning probe microscope [Electronic resource] / International company for electron optics instruments. – Tokyo, Japan. – 1988–2011. – Mode of access : <http://www.jeol.co.jp/jeol>. – Date of access : 05.07.2012.
4. SOM_PAK : the self-Organizing Map Program Package / T. Kohonen [et al.]. – Technical Report A31, Helsinki University of Technology. – 1996.
5. Mathworks [Electronic resource] / Software company for engineers and scientists. – Massachusetts, U.S.A. – 1984–2012. – Mode of access : www.mathworks.com. – Date of access : 05.07.2012.
6. Компьютерные методы поиска наноструктур в тонких пленках / А. Х. Аргынова [и др.] // Ядерная и радиационная физика : 7-я Междунар. конф. ICNRP' 09, НЯЦ РК, 8–11 сент. 2009 г. / ред. К. К. Кадыржанов. – Алматы, 2010. – С. 231–234.

7. Астафьева, Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и применения / Н. М. Астафьева // УФН. – 1996. – № 11. – С. 1145–1170.
8. Lee Fugal, D. Conceptual wavelets in digital signal processing / D. Lee Fugal // Space&Signals Techn. Pub. – 2009. – P. 374.
9. Kohonen, T. Self-Organizing Maps / T. Kohonen // Springer. – 3-rd ed. – 2001. – Vol. 30. – P. 501.
10. Pampalk, E. A new approach to hierarchical clustering and structuring of data with Self-Organizing Maps / E. Pampalk // Intelligent data Analysis Journal. – 2004. – N 8(2). – P. 131–149.
11. Расширение возможностей сканирующей зондовой микроскопии на основе аналитических подходов / А. Х. Аргынова [и др.] // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : 8-я Междунар. науч. конф., КазНУ, Алматы, 9–10 июня 2011 г. – Алматы, 2011. – В печати.
12. Плазменная модификация структурно-размерных параметров оксидных пленок / А. Х. Аргынова [и др.] // Современное состояние химии и технологии неорганических веществ и материалов : междунар. конф., КазНУ, Алматы, 20–21 окт. 2011 г. – Алматы, 2011. – В печати.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Д. С. Ногтев¹, С. В. Кутровская¹, А. О. Кучерик¹, В. А. Быков²,
С. И. Леесмент²

¹Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет», Владимир, Россия

²Закрытое акционерное общество «НТ-МДТ», Зеленоград, Россия

В данной работе на основе методов фрактальной геометрии предложены, на примере одномерных зависимостей, методы управления качеством и точности получаемого информационного массива на основе АСМ-измерений.

Введение. Методы фрактальной геометрии, основанные на вычислении фрактальных размерностей [1] или определении показателя Херста [2, 3] для изображений, полученных с применением растровых электронных и сканирующих атомно-силовых микроскопов, получают все большее распространение в задачах анализа наноразмерных объектов. Данные методы позволяют получать численные характеристики микрогеометрии исследуемого объекта и дают возможность сравнения различных объектов по степени упорядоченности и подобия [4, 5].

Расчет показателя Херста и улучшение качества изображений. Измерения проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Интегра Аура производства компании НТ-МДТ. В качестве исследуемого объекта использовали полупроводниковую пленку PbSe толщиной 2 мкм с сильно развитым рельефом поверхности. Данные были получены методом контактной силовой микроскопии, в котором система обратной связи зондового ми-

кроскопа поддерживает через изменение длины пьезопривода постоянную величину прогиба кантилевера, что определяет тем самым постоянную силу взаимодействия в системе зонд–образец.

В процессе сканирования поверхности образца формирование СЗМ-изображения происходит следующим образом: пьезопривод передвигается в плоскости XU (плоскость изображения) в рамках прямоугольного поля, разбитого на ячейки раstra. В каждой точке заданного раstra происходит регистрация высоты рельефа (координата Z), а также других характеристик поверхности образца. В качестве непосредственно анализируемых данных брали характерные профили измеренных двумерных карт рельефа (рис. 1).

Для возможности сравнения фрактальных множеств между собой в настоящее время широко применяют метод расчета показателя Херста [2, 6–8]. В общем случае, для самоподобных множеств на плоскости, фрактальная размерность D и показатель Херста H связаны между собой отношением

$$D = 2 - H. \quad (1)$$

Однако для стохастических фрактальных структур, к которым ближе результаты многих измерений [1–4], данное отношение не всегда является верным. Поэтому расчет показателя Херста, является отдельной и актуальной задачей, дающей возможность получить дополнительную информацию о структуре исследуемого множества.

Для расчета показателя Херста нами был использован стандартный метод нормированного размаха, основанный на следующем эмпирическом отношении:

$$\frac{R(\Delta x)}{S(\Delta x)} \approx \Delta x^H, \quad (2)$$

где $R(\Delta x)$ – размах накопленного на участке Δx отклонения, $S(\Delta x)$ – среднеквадратичное отклонение высот на данном участке. Возможность определения показателя H указывает на наличие корреляции высот в выбранной области.

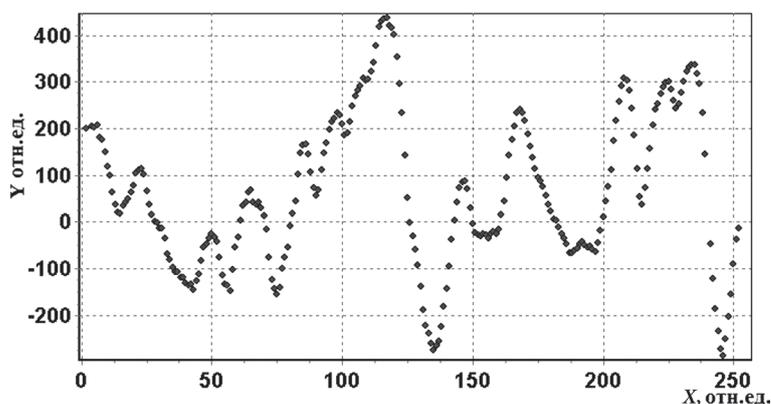


Рис. 1. Пример профиля исследуемого рельефа поверхности

Используя показатель Херста, рассчитанный по формуле (2), можно определить коэффициент корреляции высот в указанной области:

$$C(\Delta x) = 2^{2H-1} - 1. \quad (3)$$

Таким образом, при $H = \frac{1}{2}$ имеется гауссово распределение; в других случаях в распределении высот имеется определенный тренд.

Если $\frac{1}{2} < H < 1$, говорят о «персистентности» распределения, т. е. имеет место «поддержка» тенденции; чем ближе значение показателя Херста к единице, тем более монотонным будет поведение зависимости [7].

Если $\frac{1}{2} > H > 0$, говорят об «антиперсистентности», т. е. на исследуемом участке происходит частая смена тенденции; чем ближе значения показателя Херста к нулю, тем более периодическим становится поведение исследуемой зависимости.

В настоящее время обсуждается возможность достижения показателем Херста значения больше единицы, в этом случае говорят о так называемом полете Леви, т. е. имеется множество разрывов производной, а распределение также является антиперсистентным [8].

При проведенных нами тестовых измерениях на известных фрактальных множествах достигалось выполнение равенства (1). При анализе результатов измерений на реально полученных структурах в большинстве случаев было обнаружено отклонение от равенства (1) на от $\pm 0,1$ до $\pm 0,3$. Отклонение было тем большим, чем менее однородным и подобным становилась структура фрактального множества. И чем больше значение показателя отдалается от $\frac{1}{2}$, тем более предсказуемым становится распределение высот в исследуемой области. Данный факт открывает возможность использования показателя Херста для улучшения качества получаемых изображений [9]. Для этого можно использовать так называемый алгоритм случайных сложений Фосса [8–10]. Суть метода заключается в том, что, имея некоторую произвольную зависимость, можно построить случайный рельеф, используя следующий рекурсивный алгоритм.

Между исходными точками последовательности (рис. 2), путем случайного сложения добавляют новые точки последовательности (итог представлен в виде ломаной кривой, проведенной между круглыми маркерами); начальное значение точки соответствует среднеарифметическому значению двух соседних измерений (треугольники на графике). К этому значению случайным образом добавляют независимые приращения; при этом на каждом шаге генерации дисперсия ведет себя по закону

$$\sigma^2(d_i) = r^{2H} \sigma^2(d_{i-1}), \quad (4)$$

где $\sigma^2(d_i)$ – дисперсия приращений для i -го шага; r – коэффициент разбиения.

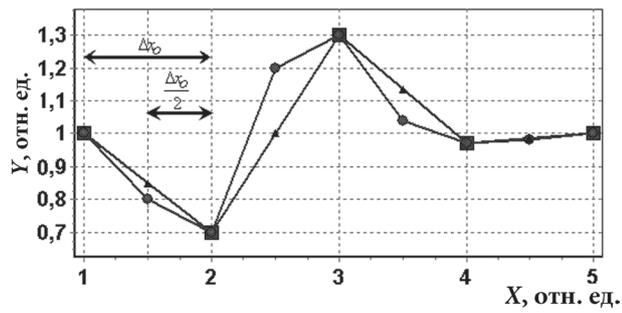


Рис. 2. Демонстрация примера построения фрактальной кривой методом случайного сложения Фосса

В этом случае показатель Херста выбирается произвольным образом, как и шаг разбиения. Для нашего случая показатель Херста рассчитан и поэтому мы можем дополнить последовательность измерений, не изменяя корреляцию в распределении высот.

На рис. 3 показан пример такого улучшения качества. Рис. 3, *а* представляет кривую рис. 1, из которой последовательно удалена каждая вторая из-

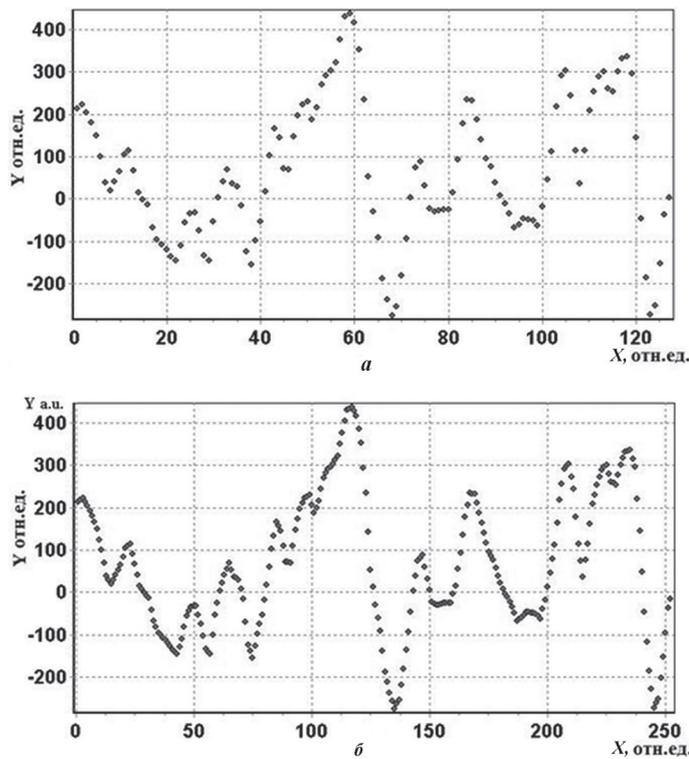


Рис. 3. Улучшение качества изображений: *а* – прореженная последовательность; *б* – восстановленная последовательность

меренная высота. После чего, определив начальную дисперсию и показатель Херста по алгоритму случайных сложений Фосса, проведено добавление новых точек. Результат восстановления представлен на рис. 3, б. Для представленной зависимости относительная ошибка восстановления составила около 101%. Это связано с тем, что в выбранном примере имеются как мелкомасштабные, так и крупномасштабные изменения. При восстановлении более «однородных» зависимостей ошибка достигала не более 4%.

Выводы. В данной работе на основе метода нормированного размаха реализован расчет показателя Херста для результатов АСМ-исследований. С использованием метода модифицированного алгоритма Фосса предложен метод программного улучшения качества проведенных измерений в аспекте повышения их информативности. Показано, что возможно улучшение разрешения результатов сканирования с относительной ошибкой не более 10%. Предлагаемый метод планируется использовать для обработки результатов исследовательских методов, требующих значительного количества времени для получения качественных данных, с целью ускорения работы атомно-силового микроскопа.

Список использованных источников

1. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального *n*-GaAs в локальном пределе / Н. А. Торохов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 38–46.
2. Герасименко, Н. Н. Фрактальные методы анализа степени упорядоченности наноструктур / Н. Н. Герасименко, С. А. Апрелов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1–2. – С. 136–139.
3. Будаев, В. П. Фрактальная нано- и микроструктура осажденных пленок в термоядерных установках / В. П. Будаев, Л. Н. Химченко // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – Сер. Термоядерный синтез, вып. 3. – С. 34–61.
4. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy / C. Douketis [et al.] // Physical Review B. – 1995. – Vol. 51, N 16. – P. 51.
5. Zahn, W. The dependance of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy / W. Zahn, A. Zösch // Fresenius J Analen Chem. – 1999. – Vol. 365. – P. 168–172.
6. Мандельброт, Б. Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Б. Мандельброт. – М. : Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.
7. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М. : Мир, 1991. – 254 с.
8. Потапов, А. А. Фракталы в радиофизике и радиолокации: Топология выборки / А. А. Потапов. – М. : Университетская книга, 2005. – 847 с.
9. The Use of scanning probe microscopy for diagnostics of laser-induced surface instabilities / A. O. Kuhcerik [et al.] // Laser Physics. – 2005. – Vol. 15, N 7. – P. 1–4.
10. Шитов, В. В. О модификации алгоритма Фосса при моделировании внутренней структуры пористой среды / В. В. Шитов, П. В. Москалев // ЖТФ. – 2005. – Т. 75, вып. 2. – С. 1–5.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ И АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

С. О. Абетковская¹, В. В. Чикунов¹, И. В. Погоцкая¹, С. А. Чижик¹,
Нгуен Тронг Тинх², Во Тхан Тунг³

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

²*Институт прикладной физики и научного инструмента
Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам*

³*Университет г. Хуэ, Хуэ, Вьетнам*

Введение. Развитие микро- и нанoeлектроники, разработка микроэлектромеханических систем, сенсоров, биоимплантантов подразумевает использование тонких пленок и слоев, наноструктурированных покрытий [1].

Оптимальное проектирование и использование наноструктурированных материалов сдерживается отсутствием знаний о механических и электрических свойствах данных структур, которые качественно и количественно отличаются от свойств материалов в макрообъемах. Атомно-силовая микроскопия является эффективным инструментом для определения локальных электрических свойств наноструктурированных материалов [2, 3].

Цель работы – измерить электрические и прочностные свойства адсорбционных и оксидных слоев, образующихся на поверхности металлов, с целью учета их влияния при проектировании прецизионных узлов трения.

Материалы и методы исследования. Исследование выполнено с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «НТ-206» (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с дополнительной функцией, позволяющей прикладывать напряжение на электропроводящий зонд и электропроводящий образец. Использовали динамические зонды с платиновым покрытием («Micromash Co.», Эстония). Посредством пикоамперметра осуществляли подачу напряжения на зонд. В обычном динамическом режиме АСМ зафиксировать протекающий ток между зондом и образцом не удалось даже при приложении максимально возможной нагрузки. Это объясняется кратковременным прерывистым контактом зонда и образца. Дополнительное нагружение зонда образцом путем сближения с данным образцом приводило к подавлению колебаний зонда.

В этой связи в конструкцию АСМ внесены изменения (рис. 1). Блоком управления выполняется генерация механических колебаний предметного столика АСМ, который, в свою очередь, возбуждает механические колебания зонда при контакте с ним. Рабочая частота колебаний пьезоэлемента составила 4,2–4,4 кГц. Значительно более массивный по сравнению с микрозондом пьезоэлемент совершает незатухающие вынужденные вертикальные колебания, что позволяет задать нагрузку, необходимую для продолжительного контакта зонда и образца. Регистрация движения зонда происходит с помощью фотодетектора, изменение силы тока производится пикодетектором.

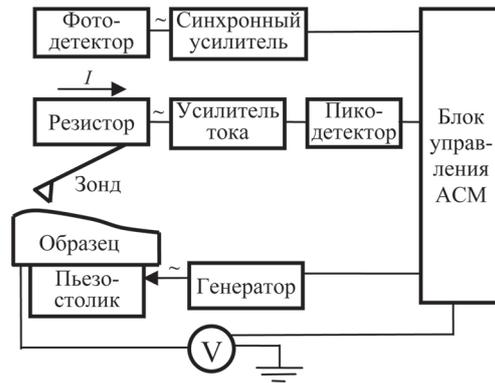


Рис. 1. Схема измерений параметров при электромеханическом взаимодействии зонда с поверхностью образца

Для испытаний прочностных и электрических свойств оксидных и адсорбционных слоев подобраны следующие образцы:

- слой титана толщиной 100 нм, нанесенный на кремниевую подложку. С течением времени на поверхности титана при контакте с воздухом образуется адсорбционный слой;

- слой алюминия толщиной 200 нм, нанесенный на кремниевую подложку. При контакте образца с воздухом образуется окисная пленка. Слои металлов сформированы на кремнии магнитронным распылением в высоком вакууме.

Результаты и их обсуждение. Топографии поверхностей алюминия и титана получены в статическом режиме АСМ (рис. 2). Размер зерна пленки алюминия значительно больше, чем пленки титана.

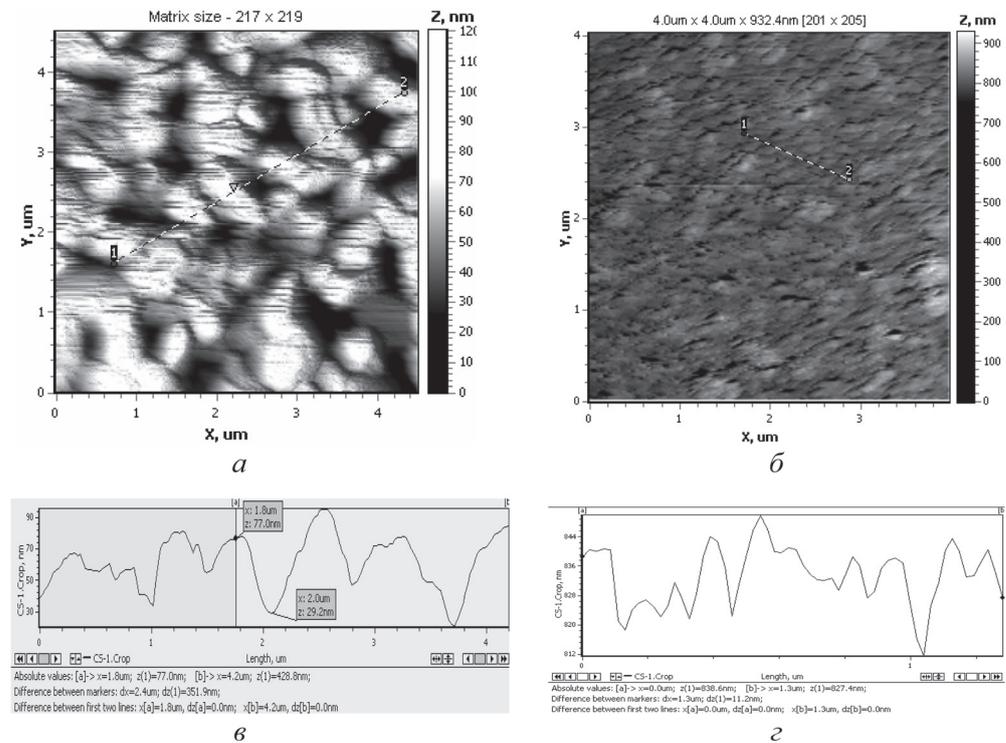


Рис. 2. АСМ-изображения поверхностей слоев алюминия (а, в) и титана (б, д): а, б – топографии, в, д – профили сечений. Размер площадок поверхности 4 × 4 мкм

Схема электрического воздействия следующая: осуществляли подачу напряжения в статическом режиме, затем в динамическом и снова в статическом. Затем напряжение повышали и схему повторяли. С помощью пикоамперметра регистрировали изменения во времени усредненного значения силы тока, протекающего от зонда к образцу. Измеряли также силу тока в статическом режиме до и после динамического воздействия. Ток регистрировался, пока не наступало некоторое «насыщение», после чего увеличение ни напряжения, ни механической нагрузки уже не приводило к протеканию тока через данную точку поверхности. Под отсутствием тока в данных экспериментах понимается наличие некоего отрицательного туннельного тока порядка -10 нА, в том числе при отсутствии напряжения.

Для алюминиевого покрытия использование только статического режима с подачей напряжения оказывалось недостаточным для возникновения силы тока при высоком прижатии зонда к образцу и напряжениях до $+10$ В. В динамическом режиме зонд испытывает дополнительную нагрузку со стороны колеблющегося образца, что позволило пробивать оксидный слой при напряжениях $+5$ В и выше. Это подтверждается наличием положительной силы тока после выключения динамического режима. При подаче напряжения $+10$ В в динамическом режиме положительная сила тока зарегистрирована в 100% случаев. Значения силы тока составляли порядка нескольких пикоампер.

Для титанового покрытия зарегистрирована значительно большая сила тока (от десятков наноампер до нескольких микроампер) при напряжениях от $+0,4$ до $+2$ В. Это свидетельствует о меньшей прочности адсорбционного слоя на поверхности титана по сравнению с оксидным слоем на алюминии. Графики зависимости усредненной силы тока, измеренной в динамическом режиме для образцов алюминия и титана, от напряжения, поданного на зонд, приведены на рис. 3.

Предположительно, необратимое «насыщение» следует связывать с формированием на поверхности металла «островков» в местах локального электрического воздействия (рис. 4). Так, в точке *A* поверхности титанового покрытия подавали напряжение от $+0,001$ до $+3$ В. Максимальное достигнутое значение электрического тока составило $+3,4$ мкА, а общая продолжительность электрического воздействия – 18 мин. После этого было записано изображение (рис. 4, *a*). В точке *B* напряжение задавали от $+0,001$ до $+10$ В, а также -10 В. Максимальное значение электрического тока при положительном напряжении составило $+45,9$ мкА. Продолжительность воздействия – 9 мин. Далее было записано еще одно изображение (рис. 4, *б*).

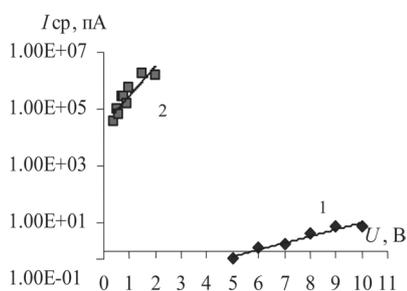


Рис. 3. Зависимости усредненной силы переменного тока от напряжения, измеренной при динамическом электро-механическом взаимодействии АСМ-зонда и образцов покрытий: 1 – алюминия; 2 – титана

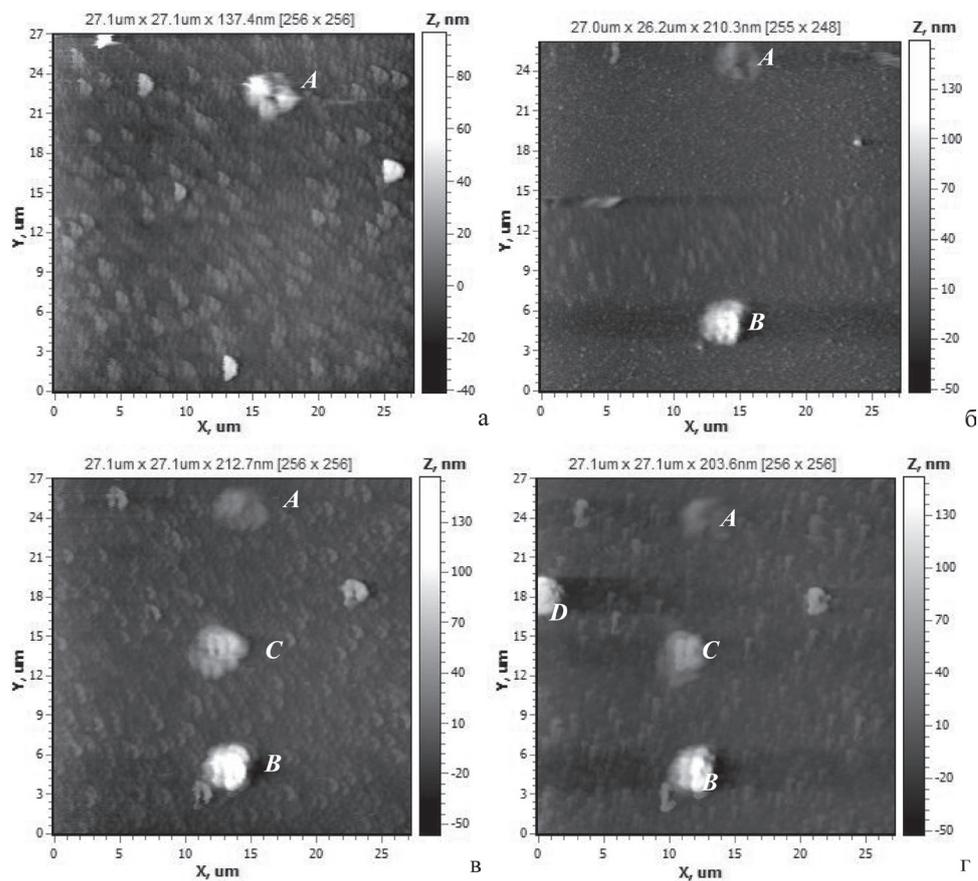


Рис. 4. Изображения (а–г) наростов на поверхности титана (А–D) после локального электрического взаимодействия с зондом

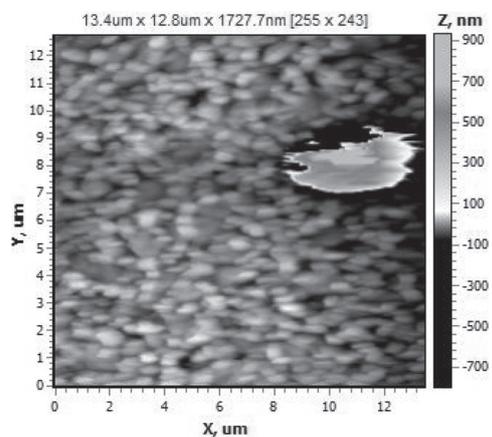


Рис. 5. Образование в месте электрического взаимодействия зонда и образца на поверхности алюминия

В точке С (рис. 4, в) подавали напряжение от +0,01 до +10 В и –10 В. Максимальное значение тока при положительном напряжении составило +34,1 мкА. В точке D (рис. 4, г) подавали только отрицательное напряжение –10 В в течение 50 с. Был зарегистрирован ток до –61 мкА в статическом режиме.

Изменение формы зерен на изображениях поверхности титана говорит об изменении формы острия зонда в процессе электрического взаимодействия.

На образце алюминия после экспериментов по оценке прочностных

и электрических свойств оксидного слоя в месте воздействия также обнаружен нарост (рис. 5).

Заключение. Таким образом, представлен новый подход, реализованный на базе АСМ и разработанный для измерения электрических и прочностных свойств оксидных и адсорбционных слоев на поверхностях проводников, в том числе тонких проводящих покрытий. Подход апробирован на покрытии титана толщиной 100 нм и на покрытии алюминия толщиной 200 нм на кремниевых подложках. При динамическом электромеханическом взаимодействии АСМ зонда и образцов удается пробить оксидный слой на поверхности алюминия при значении подаваемого на зонд напряжения от +5 В. Адсорбционный слой на поверхности титана пробивается при подаче напряжения +0,4 В и выше. Значения усредненной силы тока, измеренные в динамическом режиме взаимодействия, составили от +0,5 до +7,9 пА при напряжениях от +5 до +10 В на алюминии, и от +38 нА до +1,6 мкА при напряжениях от +0,4 до +2 В на титане. На поверхности титана обнаружены наросты размером около 3 мкм в местах локального электрического взаимодействия с зондом, образующиеся при подаче как положительного, так и отрицательного напряжения к зонду.

Работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Вьетнамской академии наук и технологий от 15.04.2011 г. № Ф11В-011.

Список использованных источников

1. Штыков, С. П. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения / С. П. Штыков, Т. Ю. Русанова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 92–100.
2. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004. – 110 с.
3. Суслов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 73–89.

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СЗМ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. С. Голубев, С. Н. Голубев

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы,
Москва, Россия*

В данной работе рассматривается вопрос обеспечения прослеживаемости результатов измерений в нанометровом диапазоне к эталонам, включенным в базу СМС МБМВ. Предлагается набор калибровочных (поверочных) мер и цепочка прослеживаемости к эталону – метрологическому АСМ; два метода калибровки СЗМ – прямой и с использованием Фурье-образа топограммы меры; методика калибровки СЗМ; бюджет неопределенности и формулы для расчета его составляющих при калибровке по мере рельефной нанометрового диапазона TGQ.

Введение. В связи с развитием средств измерений нанометрового диапазона, в том числе сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ), а также их применению в промышленных технологиях возрастают запросы по метрологическому обеспечению данных средств измерений (СИ) [1–6]. При этом часто требуется обеспечить прослеживаемость результатов измерений к эталонам физических величин.

Прослеживаемость, или привязка к эталонам, обозначает свойство результата измерения, посредством которого оно может быть отнесено к эталонам (национальным или международным) через непрерывную цепь сравнений, которые имеют указанные (известные) значения неопределенности. Международное признание подразумевает признание эталонов, к которым обеспечивается прослеживаемость, в международном сообществе, что, как правило, является следствием их участия в международных сличениях.

Прослеживаемость результатов измерений к национальным эталонам. С точки зрения международного метрологического сообщества в качестве отправного пункта в цепочке прослеживаемости может быть использована установка, включенная в международную базу СМС калибровочных и измерительных возможностей. 30 января 2009 г. в данную базу был включен ме-

трологический АСМ, изготовленный и эксплуатируемый в Германии (РТВ). Его метрологические характеристики чрезвычайно высоки. Расширенная неопределенность измерений геометрического размера p (размер шага) с его помощью составляет (по базе СМС [7]) $(0,002 + 3 \cdot 10^{-5} p)$ нм. Существенным затруднением для реализации прямой передачи единицы длины от данного эталона к пользовательским СИ является то обстоятельство, что измерение с помощью этого прибора (его название NanoMeasuring Machine) занимает длительное время. В частности, измерение одной кремниевой решетки – удобного объекта для передачи единицы длины от эталона к пользовательскому микроскопу – занимает 12 часов и более. Таким образом, передавать единицу длины от него непосредственно пользовательским СЗМ практически невозможно.

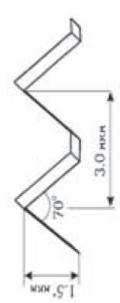
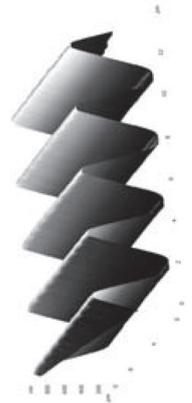
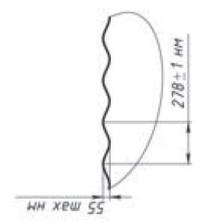
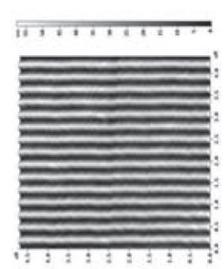
Возможный в данной ситуации подход состоит в том, что имеется один (или несколько) наборов мер нанометрового диапазона, откалиброванных в Германии на описанном выше эталоне. Далее при помощи АСМ с аттестованными метрологическими характеристиками (воспроизводимостью измерений) мы осуществляем сличение *эталонных* мер с набором мер пользователя, осуществляя тем самым передачу единицы длины от первичного эталона через набор мер и аттестованный АСМ к мерам пользователя.

Кроме того, в России разработан СЗМ с интерферометрическим контролем перемещения образца на базе микроскопа NanoScan3D. В настоящее время проводятся работы по приданию ему статуса государственного эталона и внесению информации о нем в базу СМС МБМВ.

Для своих нужд пользователь может использовать различные материальные меры. Их рынок весьма широк, как в России, так и за рубежом. Они различаются между собой формой и размером элементов рельефа, материалом, из которого изготовлена мера, наличием или отсутствием защитного покрытия и рядом других особенностей.

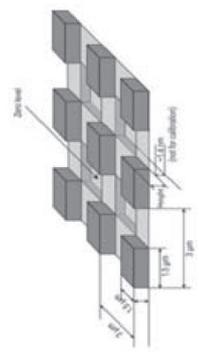
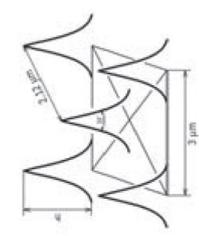
Для особо ответственных измерений, входящих в сферу государственного надзора, необходимо использование поверенных мер. Для осуществления поверки непосредственно средства измерения нанометрового диапазона, принадлежащего пользователю, необходимо, чтобы применяемый набор мер был утвержден в качестве типа СИ. Не считая единичных экземпляров, сегодня тип утвержден для хорошо известных мер МШПС-2.0К [8] и пяти различных мер, выпускаемых российской компанией НТ-МДТ. Так как последние гораздо более доступны по цене, то их применение для обеспечения прослеживаемости измерений является более распространенным вариантом.

Комплект мер TGS1 с установленными метрологическими характеристиками. Для метрологического обеспечения СЗМ были проведены испытания в целях утверждения типа набора мер рельефных. По результатам испытаний пять типов мер рельефных нанометрового диапазона были внесены в Государственный реестр средств измерений. При этом для удобства пользователя меры внесены в Государственный реестр по отдельности таким образом, что пользователь может выбирать те из них, которые необходимы ему для работы (см. рисунок).



a

б



в

з



д

Рис Меры рельефные упроченного типа нанометрового диапазона: *a* – TGG01 (двумерный синусоидальный рельеф, период: $0,278 \pm 0,001$ мкм); *б* – TGG1 (двумерный треугольный рельеф, период по горизонтали: $3,00 \pm 0,01$ мкм, угол при вершине: $50^\circ \pm 20^\circ$); *в* – TGT1 (трехмерный треугольный рельеф – «пики», период по осям X и Y: $3,00 \pm 0,01$ мкм, диагональный период: $2,12 \pm 0,02$ мкм); *з* – TGQ1 (трехмерный треугольный рельеф – «шашки», период по осям X и Y: $3,00 \pm 0,01$ мкм, высота: $0,020 \pm 0,002$ мкм); *д* – TGZ1 (двумерный прямоугольный рельеф, период: $3,00 \pm 0,01$ мкм, высота: от $0,020 \pm 0,002$ мкм (TGZ1) до $0,52 \pm 0,02$ мкм (TGZ3))

Калибровка СЗМ по мерам рельефным нанометрового диапазона. Существует два принципиально различных способа калибровки СЗМ по приведенным периодическим структурам. Первым является прямое измерение геометрических характеристик (периода и высоты) структуры меры. С учетом того, что значения этих параметров известны из результатов калибровки самих мер, мы имеем возможность определить метрологические характеристики калибруемого СЗМ путем сравнения измеренных и известных параметров периодической структуры. Сначала мы можем вычислить и установить в ПО СЗМ масштабный коэффициент измерений по каждой оси по формуле

$$K = \frac{S}{S_0} K_0, \quad (1)$$

где S – усредненное значение геометрической длины какого-либо элемента структуры меры по N измерениям; S_0 – известное из результатов калибровки значение этого же параметра; K_0 – значение калибровочного коэффициента, установленное при измерении параметра S . Установив этот новый масштабный коэффициент, мы фактически осуществим передачу единицы длины от меры к СИ. Затем, повторив измерения с новым масштабным коэффициентом, мы получим новое значение параметра по N измерениям S^* . Разница между известным и измеренным значением параметра

$$\Delta = |S_0 - S^*| \quad (2)$$

будет являться составляющей неопределенности (погрешности), связанной с ошибкой градуировки по соответствующей оси.

Вторым способом является построение фурье-образа от полученной топограммы периодической структуры. Фурье-образ изображения строится по формуле

$$\hat{h}(\omega_x, \omega_y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{y_{\max}} e^{-iy\omega_y} dy \int_0^{x_{\max}} h(x, y) e^{-ix\omega_x} dx, \quad (3)$$

где $h(x, y)$ – функция высоты для топограммы от координат (x, y) , а (ω_x, ω_y) – новые частотные координаты. ПО СЗМ строит фурье-образ с учетом дискретности измерительных данных по алгоритму так называемого быстрого преобразования Фурье

$$\hat{h}_{mk} = \sum_{q=0}^{n-1} \sum_{p=0}^{l-1} h_{qp} \exp\left(-\frac{2\pi i}{n} mq\right) \exp\left(-\frac{2\pi i}{m} kp\right). \quad (4)$$

На полученном фурье-образе топограммы имеющиеся периодические особенности структуры представляют собой пики, расстояние между которыми и есть измеренный период структуры. После его измерения по фурье-образу

дальнейший анализ измерительных данных также проводят по формулам (1)–(2). В ряде случаев применение данного подхода позволяет улучшить точность калибровки СЗМ.

В настоящее время нормативное обеспечение СИ нанометрового диапазона быстро развивается. Существует ряд национальных стандартов (такие, как VDI/VDE 2656, ГОСТ Р 8.636-2008), готовятся соответствующие стандарты ISO. Однако сегодня работа в этой области еще далека от своего завершения. Единый нормативный документ, описывающий калибровку СИ нанометрового диапазона, отсутствует.

Суммарная неопределенность измерений, проводимых в процессе калибровки СЗМ, является количественной характеристикой той точности, с которой единица длины передается конкретному экземпляру СЗМ в процессе его калибровки. Основными компонентами этой неопределенности являются следующие.

1. Неопределенность фактического значения длины периода применяемой меры TGQ1 по результатам последней калибровки самой меры. Значение этого параметра должно быть непосредственно указано в сертификате последней калибровки применяемой меры TGQ1. В процессе калибровки СЗМ неопределенность фактического значения периода у меры TGQ1 является неопределенностью типа *B* и далее обозначается U_B .

2. Неопределенность измерений длины периода меры TGQ1 непосредственно с помощью калибруемого СЗМ. Значение этой неопределенности определяется в процессе калибровки СЗМ и статистической обработки результатов. Этот компонент бюджета неопределенности является неопределенностью типа *A* и далее обозначается U_A . Количественно значение U_A для единичного измерения n_i совпадает со значением квадратичного отклонения и вычисляется по формуле

$$U_{A,i} = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{q=1}^{n_i} (x_{iq} - M(x_i))^2}, \quad (5)$$

где $M(x_i)$ – среднее арифметическое значение результатов измерений всей серии.

Стандартная неопределенность всей серии аналогичных измерений совпадает со значением среднего квадратичного отклонения и вычисляется по формуле

$$U_A(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n_i(n_i - 1)} \sum_{q=1}^{n_i} (x_{iq} - M(x_i))^2}, \quad (6)$$

т. е. неопределенность серии из n_i измерений в $\sqrt{n_i}$ раз меньше («лучше») неопределенности каждого отдельного измерения.

Суммарная стандартная неопределенность $U_{\text{ст}}$ вычисляется как геометрическая сумма неопределенности типа *A* и неопределенности типа *B* по формуле

$$U_{\text{ст}} = \sqrt{U_B^2 + U_A^2}. \quad (7)$$

Расширенная неопределенность вычисляется по формуле

$$U_{\text{расш}} = kU_{\text{ст}}, \quad (8)$$

где коэффициент охвата k – квантиль распределения Стьюдента. Для уровня значимости $p = 0,95$ и для случая нормального распределения $k = 2$. Соответственно, при калибровке РЭМ расширенная неопределенность вычисляется по формуле

$$U_{\text{расш}} = 2U_{\text{ст}}. \quad (9)$$

Оба параметра, т. е. значения стандартной и расширенной неопределенности, заносятся в протокол калибровки. Неопределенность измерений может вычисляться как в абсолютных единицах (м, мкм, нм), так и в относительных единицах, в частности в процентах. Допускаются обе формы представления результатов калибровки СЗМ.

Значение неопределенности измерений, полученное в процессе калибровки СЗМ, при переходе к рабочим измерениям на реальных объектах в бюджете неопределенности рабочих измерений соответствует неопределенности типа *B*. Неопределенность типа *A* в бюджете рабочих измерений формируется соответствующей совокупностью статистических результатов, получаемых в процессе рабочих измерений.

Таким образом, при помощи данных рельефных мер обеспечивается прослеживаемость результатов измерений к определениям физических величин, имеется возможность выполнять поверку и калибровку средств измерения нанометрового диапазона – сканирующих зондовых микроскопов.

Список использованных источников

1. Лысенко, В. Г. Методы и средства обеспечения единства измерений в нанотехнологиях / В. Г. Лысенко, С. С. Голубев, А. В. Пошивалов // Мир Измерений. – 2005. – № 8. – С. 10–15.
2. Кононогов, С. А. Исследование измерительных и калибровочных возможностей средств измерений нанометрового диапазона / С. А. Кононогов, С. С. Голубев, В. Г. Лысенко // Законодательная и прикладная метрология. – 2008. – № 3. – С. 19–27.
3. Метрологическое обеспечение измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазонах и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию / П. А. Тодуа [и др.] // Микросистемная техника. – 2004. – Ч. I, № 1. – С. 38–44.
4. Метрологическое обеспечение измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазонах и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию / П. А. Тодуа [и др.] // Микросистемная техника. – 2004. – Ч. II, № 2. – С. 24–39.
5. Метрологическое обеспечение измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазонах и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию / П. А. Тодуа [и др.] // Микросистемная техника. – 2004. – Ч. III, № 3. – С. 25–32.
6. Голубев, С. С. Прослеживаемость результатов измерений в нанометровом диапазоне к единицам Международной системы единиц физических величин / С. С. Голубев, С. Н. Голубев // Измерительная техника. – 2010. – № 11. – С. 13–17.
7. Calibration and Measurement Capabilities [Electronic resource] / Bureau International des Poids & Mesures. – France, 2002. – Mode of access : <http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?reset=1&met=L; Country=Germany>. – Date of access : 14.05.2012.
8. Универсальная линейная мера для растровой электронной и атомно-силовой микроскопии / Ч. П. Волк [и др.] // Электронная промышленность. – 2000. – № 3. – С. 60–64.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТАЛИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ (ОБОРУДОВАНИЯ) МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

О. В. Карбань¹, К. С. Балиж², С. М. Решетников³, В. Г. Маклецов³

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

²ЗАО «Нанотехнологии-МДТ», Зеленоград, Россия

³Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

В процессе эксплуатации в структуре металла происходят изменения, связанные с процессами старения, межкристаллитной коррозии, обезуглероживания, с ростом зерна, фазовым наклепом, сфероидизацией перлита и т. п. Важными характеристиками, влияющими на остаточный ресурс, являются параметры структуры металла (например, балл зерна; ширина межзеренной границы), из которого изготовлен объект. Изменение размеров зерен или вида распределения позволяет получить достоверную информацию о процессах, протекающих в материалах в процессе эксплуатации. Эти изменения влияют на эксплуатационную надежность оборудования и оцениваются с помощью металлографического анализа, твердометрии, коэрцитиметрии. Однако современные методы неразрушающего контроля изделий не позволяют получить изображение поверхности материалов на нанометровом уровне и регистрируют начало разрушений материалов на стадиях, когда их эксплуатация является потенциально опасной, фактически аварийной. Наиболее часто используемый метод оптической металлографии позволяет идентифицировать структурные особенности материалов (металлов) на стадиях, когда их размеры составляют единицы микрон, что в конечном счете не позволяет снижать эксплуатационные риски до уровня, который можно было бы признать безаварийным.

Одним из наиболее опасных видов разрушения металлов являются локальные коррозионные процессы в связи с тем, что материальные потери массы металла сосредоточены на чрезвычайно малой поверхности. Это приводит к развитию коррозионного процесса, направленного в глубинные слои металла. В результате этого происходит быстрая потеря металлом механических (прочностных) свойств, вплоть до механического разрушения [1]. Отметим, что локальная коррозия связана с дефектами поверхности металлов, посторонними (неметаллическими) включениями, факторами, способствующими появлению дефектов в пассивирующих слоях и т.д. Кроме этого, локальную коррозию могут вызывать и компоненты технологических сред. Так, например, хорошо известны факты питтинговой коррозии технологической аппаратуры при переработке сернистой нефти [2].

Для прогнозирования питтинговой коррозии применяются все известные методы прогноза: моделирование, экстраполяция, экспертная оценка. При этом для прогнозирования максимальной глубины питтинга и определения времени до перфорации стенки используются, главным образом, статистиче-

ские модели питтинговой коррозии. Однако практически во всех моделях глубина питтинга является расчетной величиной на основе зависимости количества очагов питтинга и их диаметров, что приводит к недостаточно точной оценке распределения ожидаемых глубин питтинга.

При контроле оборудования (трубопроводов, роторов турбин и др.) образцы получают методом электроэрозионной вырезки из регламентируемых зон оборудования. Ввиду затруднительности вырезки образцов из деталей действующего оборудования и снижения остаточного ресурса самой этой процедурой возникает потребность исследования микроструктуры и дефектов металла на месте неразрушающими методами с помощью портативных средств контроля. В связи с этим проведение исследования структуры поверхности материалов с помощью аппаратно-программного комплекса методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) непосредственно на оборудовании представляется перспективным.

Цель работы – изучить возможность проведения исследования микроструктуры сталей и начальных стадий локальных коррозионных разрушений для сталей, как на модельных образцах, так и на эксплуатируемых крупногабаритных объектах.

Исследования образцов были выполнены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в прерывисто-контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе Интегра Прима (НТ-МДТ, Зеленоград) и аппаратно-программном комплексе Солвер Пайп (НТ-МДТ, Зеленоград). Устройство платформы-позиционера позволяет использовать СЗМ Солвер Пайп для исследования не только образцов, расположенных на плоской горизонтальной поверхности, но также и для исследования образцов большого размера с поверхностью различной геометрии. Размеры образцов, измеряемых на плоскости, не ограничены. Диаметр промышленных объектов должен составлять не менее 120 мм. Преимуществами АПК являются недолгое время на подготовку и проведение исследования, а также возможность достижения разрешения 50 нм при проведении исследований в «полевых» условиях.

Исследования микроструктуры сталей были выполнены для модельных образцов сталей Ст3сп, Сталь20, 08Х18Н10Т, 09Г2С, 10Х23Н18(П57), 15Х5М, относящихся к различным классам сталей (феррито-перлитным, ферритным с карбидными включениями, аустенитным). Образцы представляли собой вырезанные фрагменты размером 10 × 10 мм. Подготовка поверхности образцов для исследования осуществлялась по стандартной методике для проведения оптических металлографических исследований. На рис. 1 приведены результаты выделения ферритной структуры для стали Ст3сп. Для расчета среднего размера зерен разработан алгоритм сегментации АСМ-изображения [3], основанный на регистрации локальных минимумов по матрице высот изображения, являющийся разновидностью адаптивного порогового метода. Подход, реализуемый в разработанном методе, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами выделения границ, так как позволяет получить для большинства объектов на изображении четко очерченные контуры, све-

сти к минимуму количество разрывов на границах объектов, а также, в большинстве случаев, отделить один объект от другого. Результаты применения данного алгоритма к АСМ-изображениям приведены на рис. 1, 2.

Оценку микроструктуры сталей проводили в соответствии с нормативными ГОСТами и ASTM. Балльность зерна в ферритно-перлитной стали определяли по размеру ферритного зерна. При травлении ферритная составляющая в таких сталях травится первой, что позволяет разделять эти фазы.

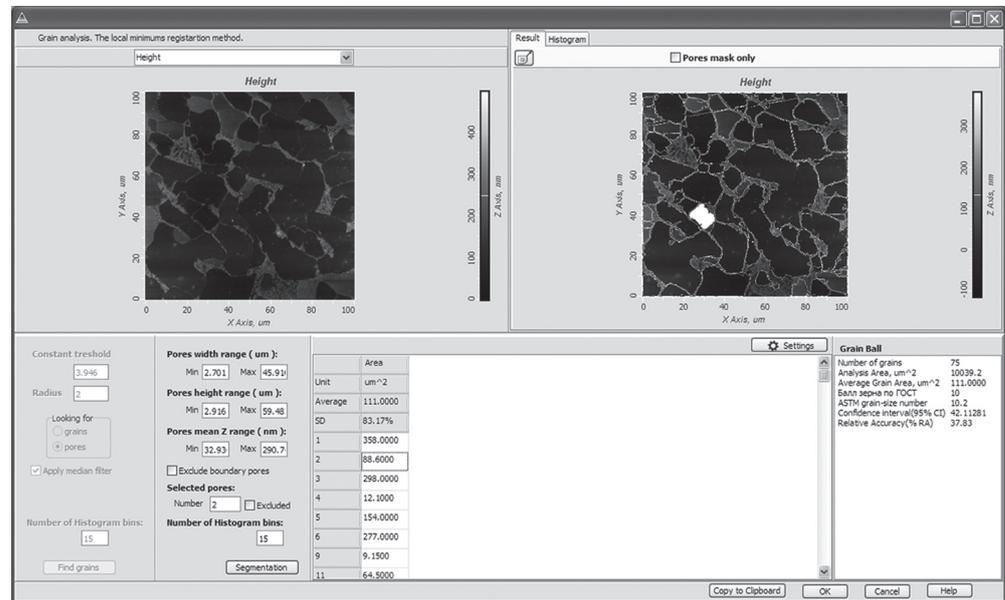


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образца стали СтЗсп и расчет размеров зерен

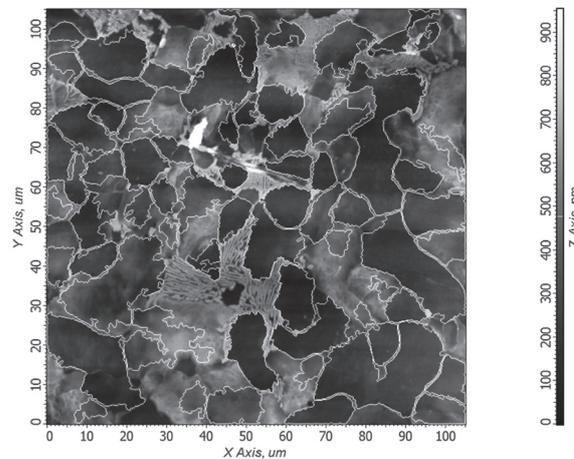


Рис. 2. Результат выделения ферритной фазы для крупногабаритного образца

В зависимости от количества феррита (средний процент площади, занятой перлитом на микрошлифе) определяют ферритно-перлитную структуру стали независимо от характера перлитных участков (пластинчатого, зернистого, сорбитообразного), которые характеризуются отдельно.

Структура перлита определяется по ГОСТ 8233–56 из анализа формы зерен на участках перлитной структуры. Из анализа эталонных изображений микроструктуры пластинчатого

и зернистого перлита рассчитано, что при превышении соотношения ширины и длины (1 : 3) зерен цементита, структура относится к пластинчатому перлиту и ее размер и балльность определяются из межпластинчатого расстояния. Среднее межпластинчатое расстояние определяется из АСМ-изображений с помощью фурье-анализа (Image Analysis 3, НТ-МДТ) спектральных частот. Использование данного метода расчета среднего расстояния при определении *D*-исчерченности коллагеновых волокон показали совпадение данных расчета с литературными данными. Дисперсность зерен цементита зернистого перлита определяется аналогично размеру зерен ферритной фазы.

Результаты выделения зерен ферритной фазы для образцов сталей СтЗсп приведены в таблице. По расчетам фактора формы перлит относится к пластинчатому для первых пяти образцов и к смешанному типу (пластинчатому, зернистому) для шестого образца.

Балльность зерен ферритной фазы образцов СтЗсп, ферритно-перлитная структура, балльность перлитной структуры

Образец	Средняя площадь зерна, мкм ²	Балльность зерна по ГОСТ 5639–82	Балльность зерна по ASTM E1382	Рассчитанное количество ферритной фазы, %	Межпластинчатое расстояние, мкм	Балльность структуры по ГОСТ 8233–56
1-й	111	10	10,2	83	0,37	3
2-й	77	11	10,7	74	0,38	3
3-й	109	10	10,2	77	0,22	2
4-й	101	10	10,3	83	0,37	3
5-й	51	11	11,3	68	0,42	4
6-й	171	10	9,6	92	–	

Эксперименты по исследованию структуры материалов крупногабаритных изделий с помощью АПК Солвер Пайп были проведены как в лабораторных условиях (рис. 3), так и в условиях эксплуатации изделий для различных марок сталей. На рис. 3 приведено изображение элемента конструкции мостового крана, изготовленного в 1964 г. из стали СтЗсп. Средний размер зерен составил 97 мкм², что соответствует 10 баллам зерна и не показывает изменений от структуры стали в состоянии поставки.

Для изделий, находящихся в длительной эксплуатации, в частности стальных изделий, использование АПК Солвер Пайп позволяет определить стадию коррозионных разрушений и прогнозировать эксплуатационный ресурс изделия. С целью установления соответствия параметров дефектов (формы, размеров, количества) на поверхности исследуемых изделий различным стадиям коррозии были проведены модельные эксперименты для образцов высококоррозионных сталей 0Х13, 0Х18Н10Т, 12Х18Н10Т.

Образцы сталей в виде пластин размером 10 × 10 мм были зачищены, отшлифованы, а затем обезжирены и помещены в различные модельные коррозионные среды. В эксперименте изменялся тип ионов депассиваторов и ин-

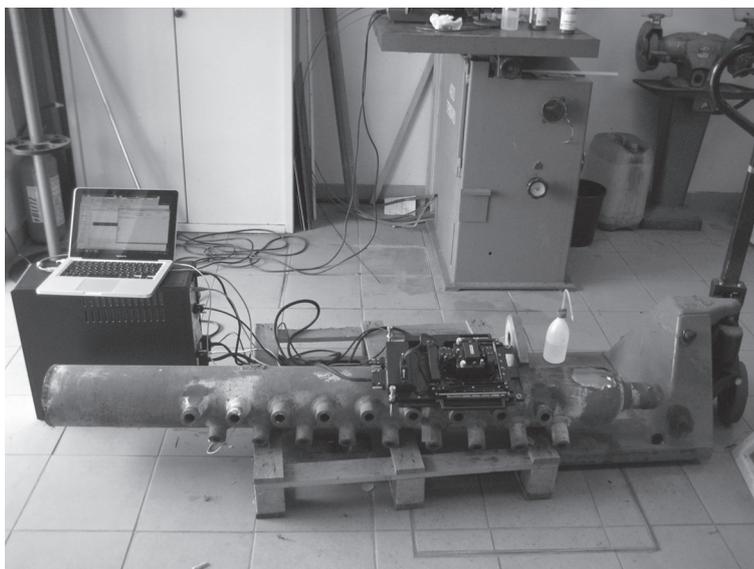


Рис. 3. Лабораторные исследования крупногабаритных образцов – элемента конструкции мостового крана

гибиторов, а также время воздействия на образцы. Дополнительно образцы сталей 0X18H10T были исследованы методом анодной потенциодинамической поляризации. Образцы нагружались со скоростью 1 мВ/с от стационарного потенциала до $\Delta\varphi = +0,5$ В, т. е. до потенциала пассивации. В отличие от предыдущей серии эксперимента, где пассивация в ББР наступала самопроизвольно, в этой серии пассивацию создавали анодной поляризацией.

На рис. 4 образец стали после коррозии в среде с добавлением 0,1 м НСl демонстрирует только образование одиночного питтинга при, казалось бы, равномерной коррозии материала. Как правило, для образцов, подвергающихся

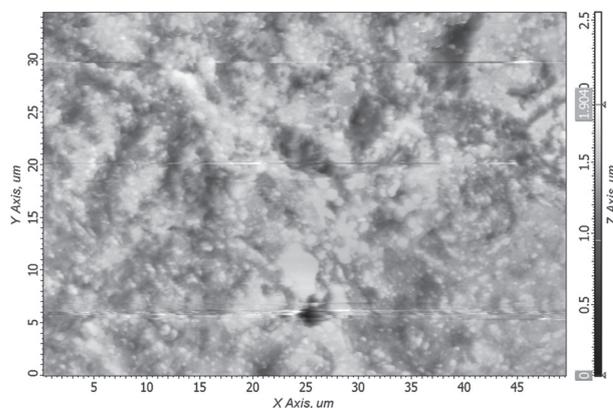


Рис. 4. АСМ-изображение образца стали 0X13 после коррозионных испытаний в среде с добавлением 0,1 м НСl

коррозии в соляной кислоте, питтинг отсутствует, поскольку он обычно образуется на поверхности металлов или сплавов, которые находятся в пассивном состоянии.

При проведенных испытаниях стали 0X13 и 0X18H10T, 12X18H10T даже в условиях, благоприятных для пассивации, образцы демонстрируют потенциальную возможность питтингообразования (выдержка в азироро-

ванном ББР при рН 7,4). Иначе говоря, данные стали «генетически» предрасположены к локальной коррозии. В более жестких условиях (наличие NaCl, HCl) питтингообразование стимулируется. Потенциостатическая поляризация металлов в средах, способствующих пассивации, и в средах, содержащих ионы-активаторы, приводит к тем же результатам. Анодная поляризация в обычном режиме снятия потенциалодинамических кривых показала, что при доведении потенциала до пассивного состояния метод позволяет обнаруживать, по крайней мере, одиночные питтинги.

В данном варианте метод СЗМ может быть использован в технологических схемах, где используются коррозионно-агрессивные среды, вызывающие локальную коррозию, с применением образцов-свидетелей. Это позволит на ранних стадиях диагностировать локальную коррозию и не доводить до аварийного разрушения агрегатов.

Работа выполнена в рамках частно-государственного партнерства в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 09.04.2010 г. № 218 и согласно Договору 13.G25.31.0052.

Список использованных источников

1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М. : Физматлит, 2002. – 336 с.
2. Медведева, М. Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. – М. : Изд. «Нефть и газ», 2005. – 312 с.
3. Метод выделения границ объектов на изображениях сканирующей зондовой микроскопии / Д. В. Хлопов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 2. – С. 71.

ИЗУЧЕНИЕ СУБСТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**С. А. Чижик¹, Т. А. Кузнецова¹, А. Л. Худолей¹, А. И. Комаров²,
В. И. Комарова², М. С. Василенко³, В. М. Полевиков⁴**

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

²*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

³*РУП «Гомельский завод сельскохозяйственного машиностроения «Гомсельмаш»,
Гомель, Беларусь*

⁴*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь*

Введение. Высокопрочный чугун (ВЧ) не уступает по прочности нелегированным сталям и сохраняет тенденцию к расширению объемов производства [1, 2]. ВЧ с шаровидным графитом обладает одновременно высокими прочностью, вязкостью и износостойкостью при наличии бейнитной структуры в металлической матрице [3, 4]. Такое строение ВЧ достигается изотермиче-

ской закалкой [5]. Одновременное присутствие бейнита и остаточного аустенита в структуре вызывает искажения кристаллических решеток и появление внутренних напряжений в микрообъемах, которые, в свою очередь, снижают ударную вязкость и пластичность сплава [6]. На степень превращения аустенита в бейнит влияет температура изотермического распада и наличие легирующих элементов [7]. Отсюда следует, что возможно управлять механическими свойствами ВЧ за счет использования рациональных режимов термообработки (ТО) путем изменения тонкой структуры матрицы ВЧ. К параметрам тонкой структуры, чувствительным к изменению состояния материала, относятся величина микроискажений кристаллической решетки и размер субзерна.

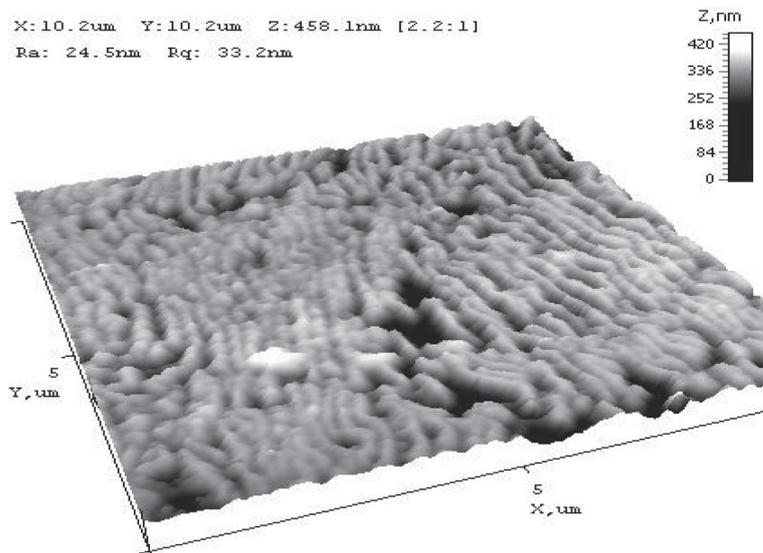
Цель работы – исследовать субструктуру высокопрочного чугуна марки ВЧТГ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с дополнительным использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись образцы высокопрочного чугуна марки ВЧТГ, разработанные ООО «НПО Триботехника» и изготовленные РУП «Гомсельмаш», в исходном состоянии и прошедшие изотермическую закалку от 880–900 °С до температур изотермической выдержки в течение часа для всех образцов в диапазоне от 250 до 360 °С. В состав ВЧТГ входят следующие легирующие элементы: Si, Mn, Mo, Ni, Cu [8]. Исследования проводили на шести образцах: без ТО и с ТО после температур изотермической выдержки 250, 270, 300, 330 и 360 °С соответственно. Из образцов готовили шлифы по стандартной металлографической методике, поверхность шлифов протравливали 4%-ным раствором HNO_3 в течение 30 с. Методами РФА, СЭМ с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) и АСМ исследовали микроструктуру ВЧТГ в исходном состоянии и после изотермической выдержки. СЭМ выполняли на микроскопе Mira (Чехия), при этом элементный состав образцов ВЧТГ определяли МРСА с использованием энергодисперсионной приставки «Inca 360» (Великобритания). Для наблюдения субмикроструктуры ВЧТГ использовали АСМ (НТ-206, Беларусь) с вертикальным разрешением 0,1 нм. Микротвердость фаз оценивали микротвердомером ПМТ-3 вдавливанием пирамидой Виккерса при нагрузках от 0,049 до 0,98 Н по ГОСТ 9450–76. Методом РФА на дифрактометре ДРОН-3 определяли фазовый состав, проводили оценку микроискажений кристаллической решетки, регистрировали физическое уширение дифракционных линий β .

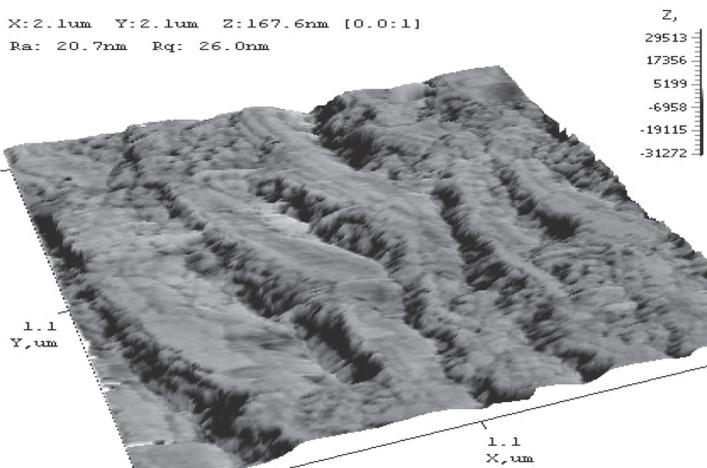
Результаты и их обсуждение. Исходная микроструктура ВЧТГ. Типичная микроструктура металлической матрицы ВЧТГ в исходном состоянии содержит ферритную и перлитную фазы. Дисперсность пластинчатого перлита, определенная для образца ВЧТГ в исходном состоянии, в зависимости от участка поверхности, составляет от 130 до 180 нм (рис. 1, а). Тонкое строение перлита образца ВЧТГ в исходном состоянии показано на рис. 1, б. Дисперсность представленного на данном участке перлита составляет 200 нм. При этом ширина пластинок цементита не постоянна и колеблется от 200 до

400 нм. Сами пластинки имеют слоистое строение. В пределах одной крупной пластинки содержится более пяти мелких, толщина которых составляет около 30 нм (рис. 1, б). Промежутки между пластинками цементита частично заполнены дисперсными частицами диаметром 50–80 нм.

Микроструктура графитовых частиц в ВЧТГ представлена на рис. 2. Графит образует слоистые кристаллы произвольной формы и правильной тригональной. Диаметр тригональных кристаллитов составляет ~ 200 нм, диаметр кристаллитов неправильной и округлой формы – 50–100 нм. АСМ позволяет



a



б

Рис. 1. АСМ-изображение микроструктуры перлитной фазы исходного образца ВЧТГ: *a* – перлитная фаза дисперсностью около 180 нм, поле сканирования 10 × 10 мкм; *б* – перлитная фаза с дисперсными зёрнами цементита диаметром 50–80 нм

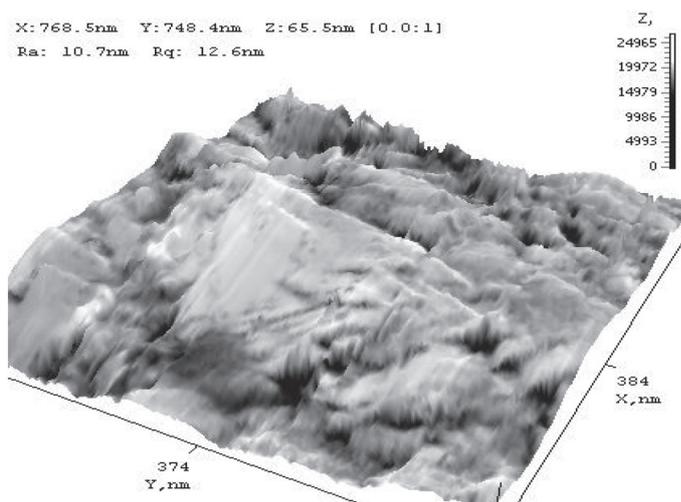


Рис. 2. АСМ-изображение микроструктуры графитной частицы исходного образца, поле сканирования $1,2 \times 1,2$ мкм

различить толщину отдельных слоев в пакете, которая составляет 0,7–1,4 нм, что соответствует 2–4 межплоскостным расстояниям между атомными слоями графита.

Высота структурных составляющих ВЧТГ, определенная с помощью АСМ, может являться параметром для сравнительной оценки микротвердости фаз и для их идентификации. Если оценивать феррито-перлитную структуру ВЧТГ по высоте с помощью АСМ, она будет иметь следующие уровни, связанные с травимостью, а следовательно, с плотностью и твердостью фаз. Начальный уровень занимает феррит с микротвердостью 1600 МПа, определенной стандартным способом вдавливания пирамидой Виккерса. Перлит выступает над ферритом на высоту около 100 нм и имеет значение микротвердости около 3300 МПа. Над перлитом выступает карбидная фаза на высоту около 200–300 нм. По результатам МРСА это карбиды Мо и Мо–Fe соответственно. Их микротвердость оказывается на уровне 9960 МПа. Таким образом, не имея возможности непосредственно измерить микротвердость фаз с размером менее 1 мкм, можно качественно оценить их механические свойства и определить фазу посредством АСМ. Аустенитное зерно в структуре исходного ВЧТГ определено по игольчатой форме при полях сканирования около 20×20 мкм). Четкой границы между аустенитным зерном и перлитной фазой в АСМ у ВЧТГ в исходном состоянии нет, существует только ступенька между субзернами. Методом АСМ можно зафиксировать углубление в пределах аустенитного зерна величиной около 100 нм на фоне перлитной фазы. Углубление заполнено цементитными зернами диаметром около 200 нм.

По морфологии карбиды Мо–Fe – разветвленные дендриты эвтектических фаз. Режим «Torsion» показывает их отличие от мелкодисперсной матрицы (рис. 3). При этом визуализируется их отличие от матрицы по химсоставу, кро-

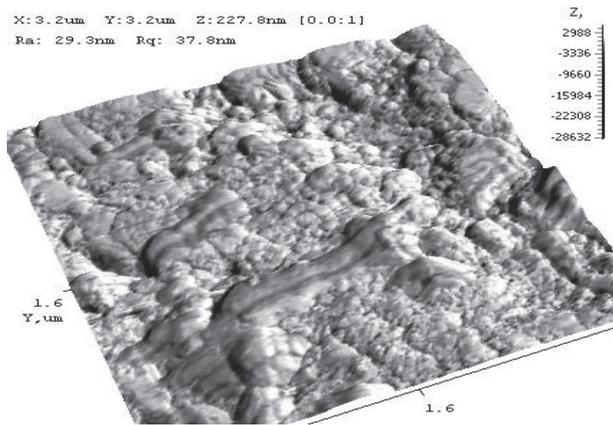


Рис. 3. 3D-АСМ-изображение с наложением режима «Torsion» карбидной эвтектики Fe–Mo в микроструктуре исходного образца ВЧТГ

ме того, вдоль главной оси симметрии дендрита располагаются пластинчатые составляющие эвтектики, обогащенные разными компонентами (Fe и Mo). На изображении в режиме «Torsion» они выделяются темным и светлым контрастом.

Феррит ВЧТГ в исходном состоянии представлен полиэдрическими зёрнами. В микроструктуре такого феррита обнаружена тонкая структура, отличающаяся геометрически правильным расположением элементов в виде пластин и ступеней (рис. 4). На рис. 4, а штрихо-

положением элементов в виде пластин и ступеней (рис. 4). На рис. 4, а штрихо-

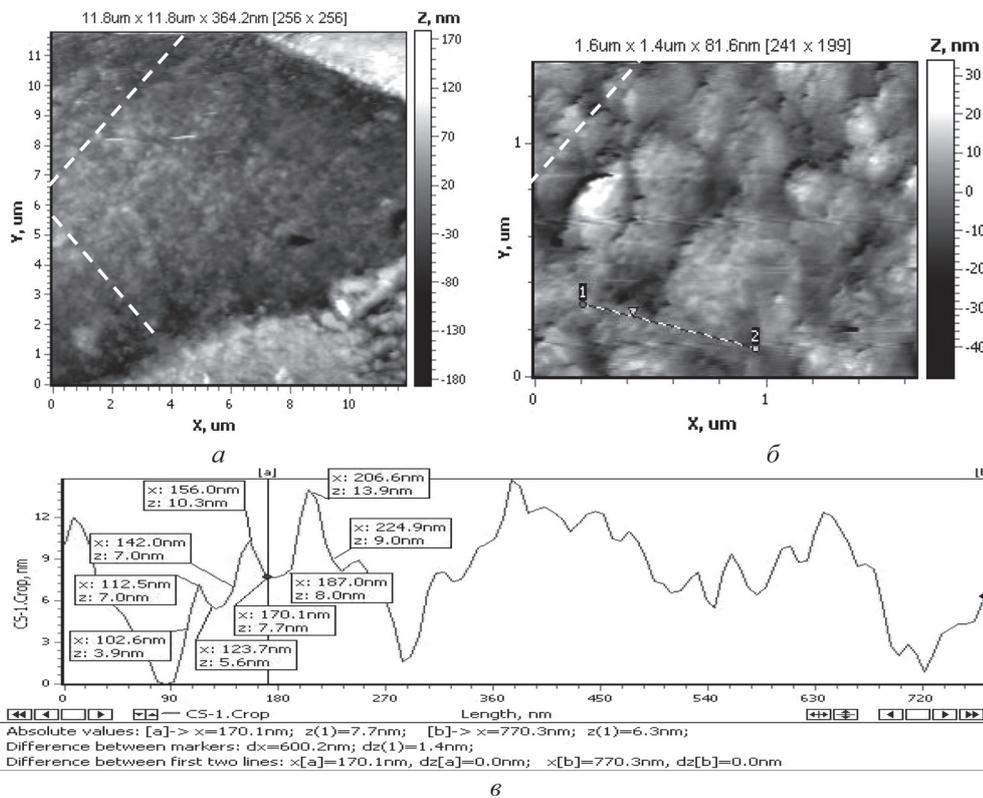


Рис. 4. АСМ-изображение микроструктуры ферритной фазы исходного образца ВЧТГ с упорядоченной структурой: а – топография, поле сканирования 12×12 мкм; б – топография, поле сканирования $1,6 \times 1,4$ мкм; в – профиль поперечного сечения через субступени

выми линиями показаны направления, параллельно которым располагаются ступеньки феррита. Ступени имеют многоуровневую структуру: при ширине ступеней первого уровня 400–600 нм их высота составляет около 100 нм. В свою очередь, поверхность ступеней состоит из полос шириной 30 нм. Ступеньки между этими полосами составляют 3–10 нм (рис. 4, б). Такое наноразмерное упорядоченное строение феррита ВЧТГ совпадает с периодичностью пластинок цементита в перлите. Ширина элементарных субступенек феррита и элементарных субпластинок цементита при этом совпадает и составляет 30 нм. Малая величина структурных элементов пластинок перлита и субступеней феррита определяет легкость зарождения островков новой фазы и эффективность последующего аустенитно-бейнитного превращения. Субзеренное строение ферритной матрицы определяет и наноразмерное строение внутри графитовых частиц.

Микроструктура ВЧТГ после ТО. Микроструктура бейнитных фаз в СЭМ представляет собой «иглообразные» углубления. АСМ дополняет эту картину новыми сведениями о глубине «иглообразного» рельефа и заполнении внутреннего пространства бейнитных пластинок дисперсной карбидной фазой. Если в образцах ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{из.выд}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ СЭМ показывала полосы двойников в зерне бейнита, АСМ выявляет разделение двойниковых плоскостей на субзерна. В работе [9] показано, что пластинки бейнита в стали имеют субзеренное строение бейнитного феррита. В работе [10] выявлено присутствие дисперсных ε -карбидов в пластинках бейнита в чугунах. Полученные нами данные АСМ о размере субзерен в чугунах согласуются с размерами, определенным в работах [9, 10], где использовали просвечивающую электронную микроскопию. Если в СЭМ элементарным фрагментом микроструктуры ВЧТГ после ТО являлся двойник, то при исследовании с использованием АСМ им служило субзерно карбида диаметром 100–300 нм.

В микроструктуре образце ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ на поле размером $9,5 \times 9,5$ мкм видны хаотично ориентированные вытянутые углубления игл длиной около 1 мкм. При поле сканирования $2,0 \times 2,0$ мкм поверхность шлифа сплошь покрыта сеткой микроуглублений глубиной 20–30 нм. Субзерна имеют вытянутую форму, ориентированы в одну сторону, при этом их максимальный диаметр составляет 200 нм, а перпендикулярный к нему – 60 нм. Таким образом, углубления между субзернами составляют 30–50% диаметра самих субзерен. Пользуясь данными АСМ о морфологии травленной структуры, можно включить образец ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ в одну группу с ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{из.выд}} = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ с рельефом «с большими ступенями» хорошо совмещается наибольший уровень микроискажений образца ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, составляющий $10,5 \cdot 10^{-4}$ (см. таблицу).

Образец ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 270 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет мало углублений на поле $9,0 \times 9,0$ мкм из-за плавных переходов между субзернами. На поле $2,0 \times 2,0$ мкм они составляют 10–20 нм при размере субзерна 100–300 нм, т. е. глубина углублений составляет менее 10% от размера зерна. Следовательно, при деформации

циях этот образец имеет возможность осуществить сдвиг субзерен без разрушения материала на большую величину по сравнению с образцом ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Наилучший рельеф травленной поверхности в АСМ показал образец ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Мерой внутренних напряжений (дефектности структуры) в ВЧТГ, которую оценивает АСМ, может являться величина ступеней между рядами субзерен или величина углублений, оставляемых травителем при одном и том же режиме травления. В образце ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ эта глубина наименьшая и составляет 5–10 нм при размере субзерен 100–200 нм (2,5–5,0% от диаметра субзерна).

Параметры тонкой структуры ВЧТГ при промежуточном превращении

Температура изотермической выдержки, $^\circ\text{C}$	Период решетки a , нм	Микро-искажения $\Delta a/a$ α -фазы, 10^{-4}	Уширение линий β_{211} , 10^{-3} рад	Размер блоков D , мкм	Плотность дислокаций ρ , 10^{12} см $^{-2}$	Высота ступени между соседними рядами субзерен, нм	АСМ-размеры субзерен, нм	Отношение высоты ступени к размеру субзерна, %
250	0,28705	10,5	32,32	0,086	2,92	2–30	200	30–50
270	0,28685	3,5	24,61	0,113	2,37	10–20	100–300	10
300	0,28672	1,1	27,47	0,101	2,94	5–10	200	2,5–5,0
330	0,28651	8,4	20,32	0,137	1,62	40–80	200–300	20–40
360	0,28665	3,5	21,19	0,131	1,75	100–140	200	50–70
Исходный образец	0,28664	3,8	3,00	0,660	0,55	–	30	–

Образцы ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{из.выд}} = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ показали близкие характеристики АСМ-микроструктуры, при этом не расходящиеся с результатами СЭМ. У образца ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ глубина вытравливаемых «игл» составляет 40–80 нм при размере субзерен 200–300 нм (20–40% от диаметра субзерна). У образца ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ величина углублений составляет 100–140 нм при размере субзерен 200 нм (50–70 % от диаметра субзерна) и повышенная плотность углублений в рельефе.

На рис. 5 наглядно показаны различия в АСМ-микроструктуре при размере поля $2,0 \times 2,0$ мкм. Таблица суммирует описанные выше данные РФА о величине микроискажений и АСМ о нанометровых характеристиках рельефа поверхности бейнитных структур ВЧТГ, которые могут служить мерой оценки возможности сдвиговых деформаций в материале без его разрушения. Полученные данные о величине субзерна бейнита хорошо согласуются с данными работы [11], где они составили 250 нм.

Методом АСМ установлена прямая связь морфологии тонкой субзеренной структуры ВЧТГ после каждой температуры изотермической выдержки в диапазоне от 250 до 360 $^\circ\text{C}$ с величиной микроискажений кристаллической решетки. Важным параметром тонкой структуры ВЧТГ является наноразмерная глубина границ между субзернами. От соотношения этой глубины и диаметра

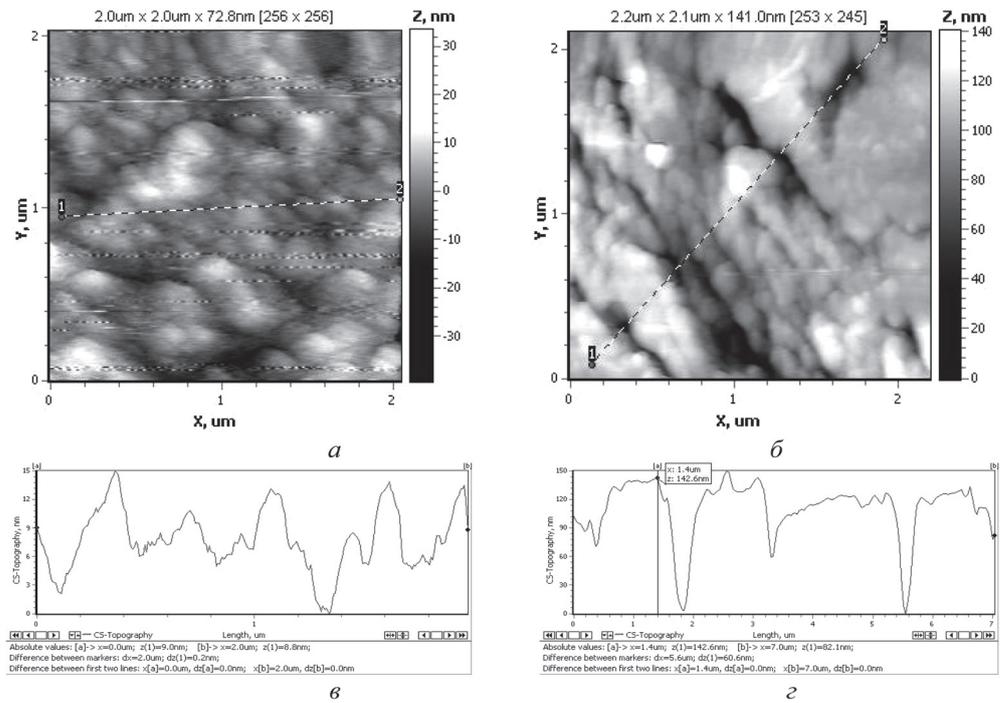


Рис. 5. Сравнение особенностей АСМ-субструктур бейнита ВЧТГ после различных температур изотермической выдержки, поле $2,0 \times 2,0$ мкм: *а* – $T_{\text{из.выд}} = 300$ °С, отношение глубины границы к размеру субзерна 2,5–5,0%; *б* – $T_{\text{из.выд}} = 360$ °С, отношение глубины границы к размеру субзерна 50–70%; *в*, *г* – профили поперечного сечения поверхности (*а*) и (*б*) соответственно

субзерна зависит способность образца деформироваться при нагрузке путем сдвига между субзернами без образования микротрещин. Наилучшими показателями обладает образец ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 300$ °С: при размере субзерен 200 нм глубина границ между ними составляет всего 5–10 нм. Уровень микроискажений кристаллической решетки, установленный РФА для образца после $T_{\text{из.выд}} = 300$ °С, имеет величину $1,1 \cdot 10^{-4}$ и является наименьшим для примененных температур изотермической выдержки (ниже остальных в 3–10 раз).

Заключение. Методом АСМ исследована тонкая структура ВЧТГ в исходном состоянии и после закалки от 880–900 °С до температур изотермической выдержки в интервале 250–360 °С. В исходном образце ВЧТГ установлена упорядоченная слоистая многоуровневая структура феррита. Феррит кристаллизован в виде ступеней шириной 400–600 нм и высотой около 100 нм. В свою очередь, поверхность ступеней состоит из полос шириной 30 нм и высотой между полосами 3–10 нм. Такое наноразмерное упорядоченное строение феррита исходного ВЧТГ определяет эффективность последующей термической обработки с аустенитно-бейнитным превращением.

Методом АСМ выявлен размер субзерна бейнита в ВЧТГ, который составил 100–300 нм. Установлена прямая связь морфологии тонкой субзеренной

структуры ВЧТГ с величиной микроискажений кристаллической решетки в диапазоне температур изотермической выдержки от 250 до 360 °С. Важным параметром тонкой структуры ВЧТГ является наноразмерная величина ступеней между рядами субзерен, которая изменяется от 5 нм при $T_{\text{из.выд}} = 300$ °С до 140 нм при $T_{\text{из.выд}} = 360$ °С. От соотношения этой величины и диаметра субзерна зависит способность образца деформироваться при нагрузке путем сдвига между субзернами без образования микротрещин и разрушения материала.

Наилучшими показателями по величине микроискажений и значениям сдвига между рядами субзерен обладает образец ВЧТГ после $T_{\text{из.выд}} = 300$ °С: при размере субзерен 200 нм глубина границ между ними составляет всего 5–10 нм. Уровень микроискажений кристаллической решетки, установленный РФА для образца, после $T_{\text{из.выд}} = 300$ °С составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$, что в 3–10 раз меньше, чем при остальных температурах изотермической выдержки.

Список использованных источников

1. Любченко, А. П. Высокопрочные чугуны / А. П. Любченко. – М. : Металлургия, 1982. – 120 с.
2. Martins, R. Austempered ductile iron (ADI) gears : Power loss, pitting and micropitting / R. Martins, J. Seabra, L. Magalhães // *Wear*. – 2008. – Vol. 264 – P. 838–849.
3. Корниенко, Э. Н. Перспективы производства отливок из ЧШГ аустенитно-бейнитного класса / Э. Н. Корниенко, А. Г. Панов, Д. Ф. Хальфин // *Литейщик России*. – 2004. – № 6. – С. 7–12.
4. Fracture toughness characterization of austempered ductile iron produced using both conventional and two-step austempering processes / A. H. Elsayed [et al.] // *Materials and Design*. – 2009. – Vol. 30. – P. 1866–1877.
5. Артеменко, Т. В. Исследование и разработка технологии производства массивных отливок из бейнитного чугуна с шаровидным графитом : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Т. В. Артеменко ; ЦНИИчермет им. И. П. Бардина. – М., 2001. – 26 с.
6. Курдюмов, Г. В. Превращения в железе и стали / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин. – М. : Наука. – 1977. – 238 с.
7. *Металловедение и термическая обработка стали : справочник* / под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. – Т. 2: Основы термической обработки. – М. : Металлургия, 1983. – 368 с.
8. Чугун с шаровидным графитом и высоким сопротивлением усталости : пат. 15617 Респ. Беларусь, МПК7 С 22С 37/04 / Л. А. Сосновский, В. А. Жмайлик, Н. В. Псырков, В. О. Замятнин, В. В. Комиссаров ; заявитель РУП «Гомсельмаш», ООО «НПО ТРИБОФАТИКА». – № а 20101428 ; заявл. 10.04.2010 ; опубл. 30.04.2012 // *Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2012. – № 2(85). – С. 120.
9. Yang, Z.-G. An overview on bainite formation in steels / Z.-G. Yang, H.-S. Fang // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2005. – N 9. – P. 277–286.
10. Kiani-Rashid, A. R. The bainite transformation and the carbide precipitation of 4.88% aluminium austempered ductile iron investigated using electron microscopy / A. R. Kiani-Rashid // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 474. – P. 490–498.
11. The mechanism of bainite transformation in steels / H.-S. Fang [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2002. – Vol. 47, I. 3. – P. 157–162.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ В КАЧЕСТВЕ НАКОНЕЧНИКОВ ЗОНДОВ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Т. А. Кузнецова^{1,2}, Т. И. Ширяева¹, Н. В. Чижик¹

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

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

Введение. Изменяя свойства и параметры зонда, можно значительно расширить возможности СЗМ-методов исследования материала. На эту модификацию направлено множество методик, согласно которым на остриях и консолях закрепляют коллоидные наночастицы, на остриях помещают нанотрубки, выращивают вискеры, осаждают покрытия [1–5]. Предлагаемый нами способ относится к группе закрепления частиц различных порошков на острие. Согласно способу, на консолях зондов АСМ закрепляют частицы порошков, являющихся сырьем для изготовления деталей в порошковой металлургии. По масштабу эти наконечники попадают в диапазон «микро», что значительно расширяет площадь контактного воздействия на поверхность образца. Это позволяет увеличить точность определения параметров. Диапазон свойств (химических, механических, адгезионных, магнитных и др.) выпускаемых порошковых материалов чрезвычайно широк. Это позволяет воспроизводить требуемую пару материалов по химическому и фазовому составу. Размер наконечника должен соответствовать параметрам консоли зонда. В данной работе используются как специально изготовленные микроконсоли из нержавеющей стали, так и стандартные кремниевые консоли изношенных зондов.

Цель работы – изготовить зонды для АСМ на основе частиц порошков природного алмаза, сферических частиц титанового сплава ВТ1 и субмикронных наноразмерных частиц Ba_3FeO_4 и исследования свойств материалов при помощи этих зондов.

Материалы и методы исследования. В качестве материалов наконечников были взяты частицы природного алмазного порошка А5 размером 350–500 мкм осколочной формы, титана марки ВТ1 диаметром 60–80 мкм сферической формы и порошок Ba_3FeO_4 с размером частиц 100 нм – 1 мкм осколочно-пластинчатой формы. Для алмазного порошка использовали консоли из нержавеющей стали Х18Н10Т. Заготовки консолей вырубали из листа при помощи специальной оснастки. Для получения зеркальной поверхности заготовки помещали в таблетку из термопластмассы и готовили шлиф по стандартной металлографической методике. Ширина консолей составляла около 220 мкм, толщина – от 20 до 80 мкм (в зависимости от полировки). Длину варьировали в интервале от 1000 до 3000 мкм. Таким образом, регулируя длину стальных консолей можно изменять жесткость в диапазоне от 200 до 900 Н/м. Части-

цы порошка на консолях закрепляли под микроскопом МБС-10 с использованием эпоксидной смолы и отвердителя на основе полимеркаптана. Наноразмерные частицы порошка Va_3FeO_4 перемешивали с клеем, переносили каплю на кремниевую консоль и вытягивали наконечник магнитом.

Работоспособность зондов проверяли установкой на атомно-силовом микроскопе НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Для проведения механической нанолитографии использовали покровное стекло с золотой пленкой толщиной ~ 40 нм. Пленка золота помогала отслеживать модифицированные участки посредством оптической системы АСМ. Для определения точной глубины царапин на стекле результат воздействия контролировали с использованием стандартного кремниевого зонда.

Кремниевые консоли со сферическими титановыми частицами испытывали при определении коэффициента трения по методике латеральных сил на поверхностях кремния ориентации [100], пленок Al толщиной 100 нм, пленок Ti – 100, пленок Au толщиной 40 нм, на компактном алюминии и титане, на нержавеющей стали и на поверхностях более крупных сферических частиц ВТ1 диаметром ~ 100 мкм.

Коэффициент трения находили как отношение силы трения и нормальной нагрузки на зонд. Силу трения вычисляли по формуле

$$F = \frac{ZCGh^3b}{l^2s}, \quad (1)$$

где Z – величина нормального отклонения зонда нм; C – константа, $C = 0,333$ при $b/h > 10$; G – модуль сдвига для материала консоли, Па; h , b , l – толщина, ширина, длина консоли соответственно, м; s – высота наконечника зонда, м.

Дополнительно определяли силу адгезии данного наконечника с исследуемыми поверхностями и рассчитывали работу адгезии, равную удельной энергии, отнесенной к единице площади контакта, необходимой для разрыва контакта наконечника и исследуемых поверхностей. Силу адгезии определяли по отклонению консоли при отводе от поверхности, записывая кривые «подвода-отвода» зонда. Для определения реальной площади пятна контакта сканировали зондом тестовую решетку TGT. Удельную поверхностную энергию (работу адгезии) определяли согласно теории Дерягина–Муллера–Топорова (ДТМ) для контакта жестких материалов по формуле

$$\gamma = F_a/(2\pi R), \quad (2)$$

где F_a – сила адгезионного взаимодействия между наконечником зонда и поверхностью, Н; R – радиус наконечника зонда, м [6].

Результаты и их обсуждение. Использование зондов на стальной консоли с наконечниками из алмазных частиц показали их полную пригодность для механического воздействия на поверхность различных материалов, включая твердые сплавы и покрытия. Следует отметить, что такие зонды не пригодны

для получения точного изображения модифицированной поверхности [7], но их с успехом можно применять в методиках послойного «фрезерования» с контролем силового воздействия на поверхность, в методиках исследования механических свойств твердых покрытий толщиной 1 мкм и менее царапанием, при испытаниях консольных элементов МЭМС на механическую прочность, в выполнении лабораторных работ по механической нанолитографии студентами (рис. 1).

Группа зондов из сферических частиц титана на кремниевых консолях прошла испытания при определении коэффициента трения на различных поверхностях. В ходе исследований пришлось отказаться от дальнейшего применения зондов на балочных консолях типа CSC 38 из-за слишком большой силы адгезии по отношению к жесткости консоли. Результаты, полученные с использованием зонда из сферической титановой частицы на *V*-образной консоли (рис. 2), приведены в таблице. Поверхность такой титановой частицы в области контакта с исследуемыми материалами содержит участки с дендри-

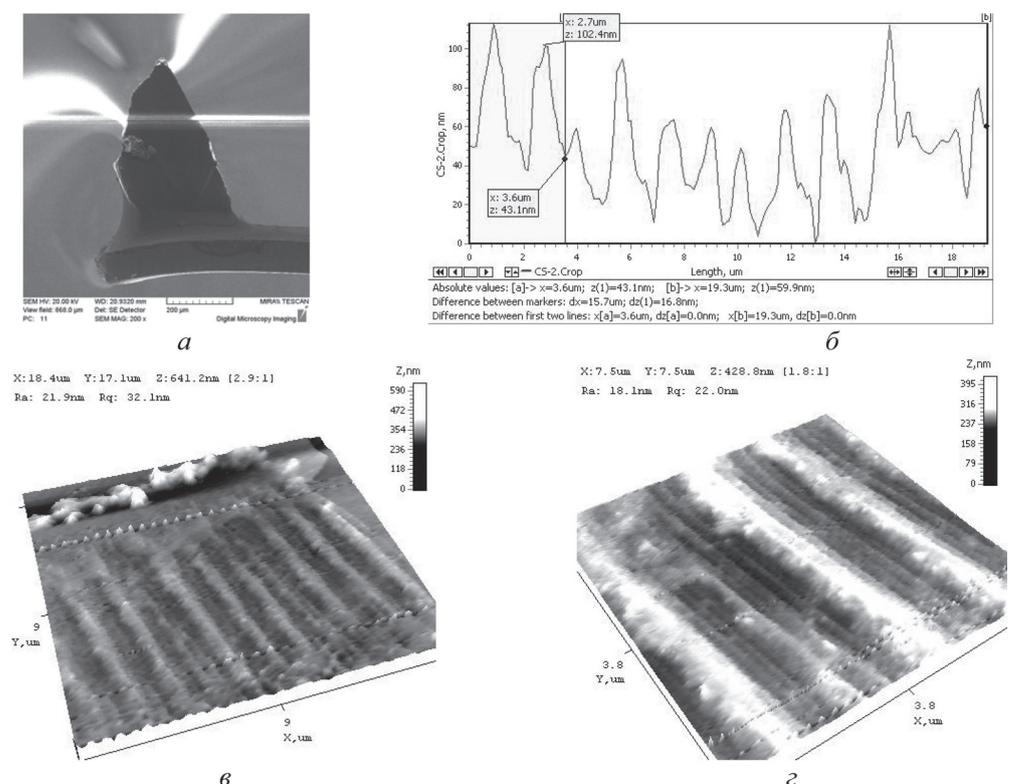


Рис. 1. Зонд АСМ на основе частицы природного алмаза и результаты модифицирования им поверхности: *а* – вид алмазного наконечника, $\times 200$; *б* – профиль поперечного сечения через царапины на поверхности; *в*, *г* – 3D АСМ-изображения топографии поверхности стекла с золотым напылением после механической нанолитографии: поле размером $18,0 \times 18,0$ мкм (*в*); поле размером $7,5 \times 7,5$ мкм (*г*)

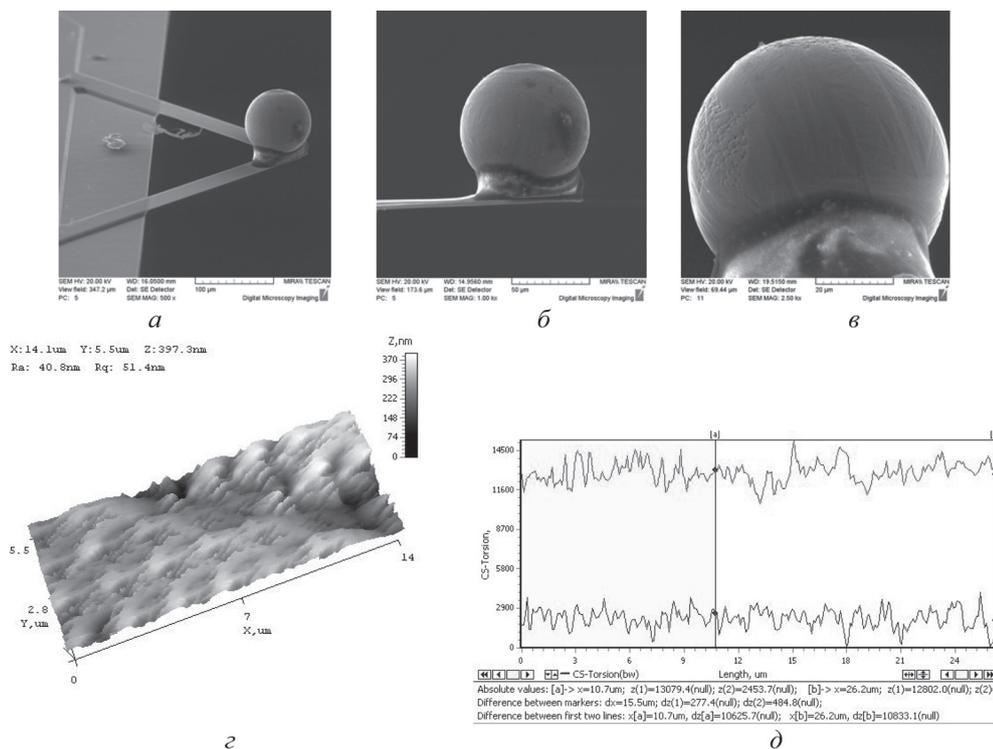


Рис. 2. Зонд АСМ на основе частицы порошка ВТ1 и экспериментальные результаты для определения коэффициента трения: *a* – общий вид зонда на *V*-образной консоли, $\times 500$; *b* – вид сферической частицы на кремниевой консоли, $\times 1000$; *в* – поверхность частицы с дендритными участками; *г* – тест TGT, прописанный данным зондом; *д* – профиль с данными прямого и обратного сканирования по поверхности Ti металлического для определения $F_{тр}$ и $K_{тр}$

тами, что объясняет полосчатый вид поверхности контакта, полученный при сканировании решетки TGT (рис. 2). Можно проследить связь между значениями коэффициентов трения исследуемых материалов и сил адгезии между ними и наконечником из частицы титанового порошка. В целом, чем сильнее адгезионные связи между материалами, тем выше в такой трибопаре коэффициент трения. Наибольшее значение адгезионных сил и удельной поверхностной энергии между титановым наконечником и сплавом ВТ1. Средний коэффициент трения в группе материалов с $\gamma > 1$ Дж/м² составляет 0,0057, тогда как в группе с $\gamma < 1$ Дж/м² – 0,0028.

Возможно применение такого зонда для экспериментальной оценки адгезионных связей в композиционных и многофазных материалах на этапе разработки материала. Инертность титана по отношению к биологическим средам и размер пятна контакта позволяют использовать данный зонд, например, при индентировании биологических клеток в методиках силовой спектроскопии.

Третью группу представляет собой зонд на кремниевой консоли с наконечником на основе магнитных частиц субмикро- и наноразмерного диапазо-

на, склонных образовывать конгломераты (рис. 3). Общий диаметр наконечника составляет 20 мкм, из центра которого в месте контакта с поверхностью выступает кристаллит $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{19}$. Магнитное взаимодействие композиционного материала наконечника с магнитными фазами поверхности вызывает отклонение консоли, а выступающая грань кристаллита позволяет улучшить разрешение зонда.

Значения коэффициентов трения различных материалов, определенных в паре трения с титаном, полученные методом АСМ с использованием зонда с V-образной кремниевой консолюю и наконечником из частицы титанового порошка ВТ1, силы адгезии и удельная поверхностная энергия

Материал поверхности	Шероховатость Ra , нм	Величина закручивания консоли, нм	Сила трения $F_{\text{тр}}$, 10^{-6} Н	Коэффициент трения $K_{\text{тр}}$	Сила адгезии, 10^{-6} Н	Удельная поверхностная энергия, Дж/м ²
PVD пленка Al толщиной 100 нм	35,3	6588	7,51	0,0098	2,70	1,43
Металлический Al	9,8	4530	5,16	0,0068	2,00	1,06
PVD пленка Au толщиной 40 нм	23,3	1682	1,92	0,0025	3,90	2,07
Si [100]	6,3	1704	1,94	0,0025	0,90	0,48
PVD пленка Ti толщиной 100 нм	16,3	3447	3,93	0,0051	0,84	0,45
Металлический Ti	17,1	2577	2,94	0,0038	3,70	1,96
Частица порошка ВТ1 диаметром 100 мкм	9,0	3935	4,48	0,0059	–	–
PVD покрытие TiN толщиной 3 мкм	20,0	1516	1,73	0,0023	1,70	0,90
Нержавеющая сталь X18H10T	129,1	934	1,06	0,0014	1,70	0,89

Заключение. Предложено использовать широкую номенклатуру порошков, выпускаемых как сырье для порошковой металлургии, в качестве наконечников для зондов СЗМ.

Изготовлены микрозонды для СЗМ на основе частиц порошков различных материалов: природного алмаза А5, титанового порошка сферической формы марки ВТ1, магнитных частиц $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{19}$. Проведены испытания данных зондов в АСМ модели НТ-206.

По результатам испытаний зонды на основе частиц порошка природного алмаза с размером алмазных кристаллов осколочной формы 350–500 мкм и радиусом закругления острия около 500 мкм на стальных консолях жесткостью 200–900 Н/м можно рекомендовать для методик микромеханических испытаний материалов и модификации поверхности с оценкой результатов стандартным кремниевым зондом, для испытаний на механическую прочность консольных элементов МЭМС. При механической нанолитографии поверхности стекла данным зондом образуются царапины глубиной около 50 нм.

С использованием зонда на основе частицы титанового порошка диаметром 67 мкм и кремниевой консоли жесткостью 48 Н/м методом АСМ определены коэффициенты трения в трибопарах титан–пленки Al, Ti, Au, поверхность Si, металлы Al, Ti, нержавеющая сталь, покрытие TiN. Значения коэффициентов трения составили от 0,0014 до 0,0098 при силах трения $1,06\text{--}7,51\cdot 10^{-6}$ Н. Определены значения адгезионных сил, которые составили $0,8\text{--}3,9\cdot 10^{-6}$ Н. Работа адгезии, необходимая для разрыва контакта исследуемых поверхностей в данных трибопарах, составила от 0,45 до 2,07 Дж/м². Установлено, что чем выше работа адгезии, тем выше коэффициент трения. Предлагается применять такие зонды для экспериментальной оценки адгезионных сил между компонентами и фазами в композиционных материалах при их разработке.

Список использованных источников

1. Melo, L. V. Magnetic dynamic behavior of nanomagnets studied by Magnetic Force Microscopy with external field / L. V. Melo, P. Brogueira // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 23. – P. 935–938.
2. A novel method to prepare probes for atomic force spectroscopy / G. Pucci [et al.] // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2006. – Vol. 1, N 3. – P. 99–103.
3. Preparation of ferrite-coated MFM cantilevers / M. R. Koblischka [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 316. – P. 666–669.
4. Demonstration of ultra-high-resolution MFM images using Co₉₀Fe₁₀-coated CNT probes / S.-J. Choi [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322. – P. 332–336.
5. Evaluation of the particle–particle interactions in a toner by colloid probe AFM / M. Tanaka [et al.] // *Powder Technology*. – 2008. – Vol. 183. – P. 273–281.
6. Дедков, Г. В. Нанотрибология : экспериментальные факты и теоретические модели / Г. В. Дедков // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170, № 6. – С. 585–618.
7. Лысенко, О. Г. Сканирующая зондовая микроскопия с алмазным острием : результаты и перспективы / О. Г. Лысенко, В. И. Грушко, Н. В. Новиков // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г.* – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 17–23.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СУБМИКРОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИНАХ

С. А. Чижик¹, С. П. Басалаев², В. А. Пилипенко³, А. Л. Худолей¹,
Т. А. Кузнецова¹, В. В. Чикунов¹, А. А. Суслов⁴

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

²ОАО «Оптоэлектронные системы», Минск, Беларусь

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

⁴ОДО «Микротестмашины», Гомель, Беларусь

Введение. Тенденции развития электронной промышленности связаны с переходом к субмикронным и нанометровым топологическим нормам. Поэтому все большее применение находят методы и системы контроля качества продукции, основанные на совмещении различных методов микроскопии [1–3],

что позволяет на практике сократить время и повысить точность измерения параметров.

Контроль качества субмикронных элементов интегральных микросхем. В работе [4] показано, что посредством оптической микроскопии можно контролировать лишь грубые нарушения технологического процесса изготовления интегральных микросхем, так как метод не позволяет эффективно выявлять топологию элементов размерами менее 0,5 мкм. В этой связи было предложено использовать атомно-силовую микроскопию (АСМ).

Возможности осуществления АСМ-контроля отрабатывались на специальных тестовых структурах, изготовленных по технологическим маршрутам серийно выпускаемых интегральных микросхем (ИМС). Тестовые структуры представляли собой гребенки из шин поликристаллического кремния и алюминия на рельефном основании из SiO_2 , выполненном на подложке из монокристаллического кремния. При этом периодичность выполнения рельефа SiO_2 и шин варьировала.

Установлено, что использование достаточно малых размеров полей сканирования ($6,5 \times 6,5$ мкм и менее) совместно с построением профилей рельефа обеспечивает точную характеристику единичных элементов ИМС (рис. 1). Высота рельефа SiO_2 , выполненного на подложке из монокристаллического кремния, составляет 370–380 нм. Высота продольного рельефа поверхности шины из монокристаллического кремния не стабильна. Так, высота краев шины по отношению к впадине в промежутке рельефа составляет 300 нм, а высота середины шины относительно этой же впадины – 200 нм, т. е. края шины, приподнимаются над ее серединой на 150–170 нм. Ширина шины во впадинах рельефа составляет 400–500 нм по верхней поверхности и 1,3 мкм – по нижней.

Алюминиевые шины по сравнению с поликристаллическими имеют меньшую высоту и большую точность формы (рис. 2, б). Края алюминиевых шин параллельны друг другу, не сужаются в центре рельефа. Ширина алюминиевой шины в верхней плоскости практически равна ширине у основания.

Кроме того, выполнен комплекс работ по трехмерной визуализации структур ИМС (рис. 2), имеющих значительный перепад элементов по высоте и протяженные вертикальные участки.

Проектирование и изготовление комплекса СЗМ-200. С целью обеспечения оперативного контроля качества интегральных микросхем на кремниевых пластинах диаметром до 200 мм разработан сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ-200), совмещающий функции оптического и атомно-силового (зондового) контроля субмикронных элементов [5]. Оптический контроль используется для экспресс анализа микро- и макродефектов, оценки расположения отдельных ИМС и их массивов на кремниевой пластине. АСМ применяется для оценки толщин и качества морфологии поверхностей элементов ИМС, определения пространственного расположения гребенок из шин, установления геометрических параметров и дефектов при выполнении отдельных субмикронных элементов.

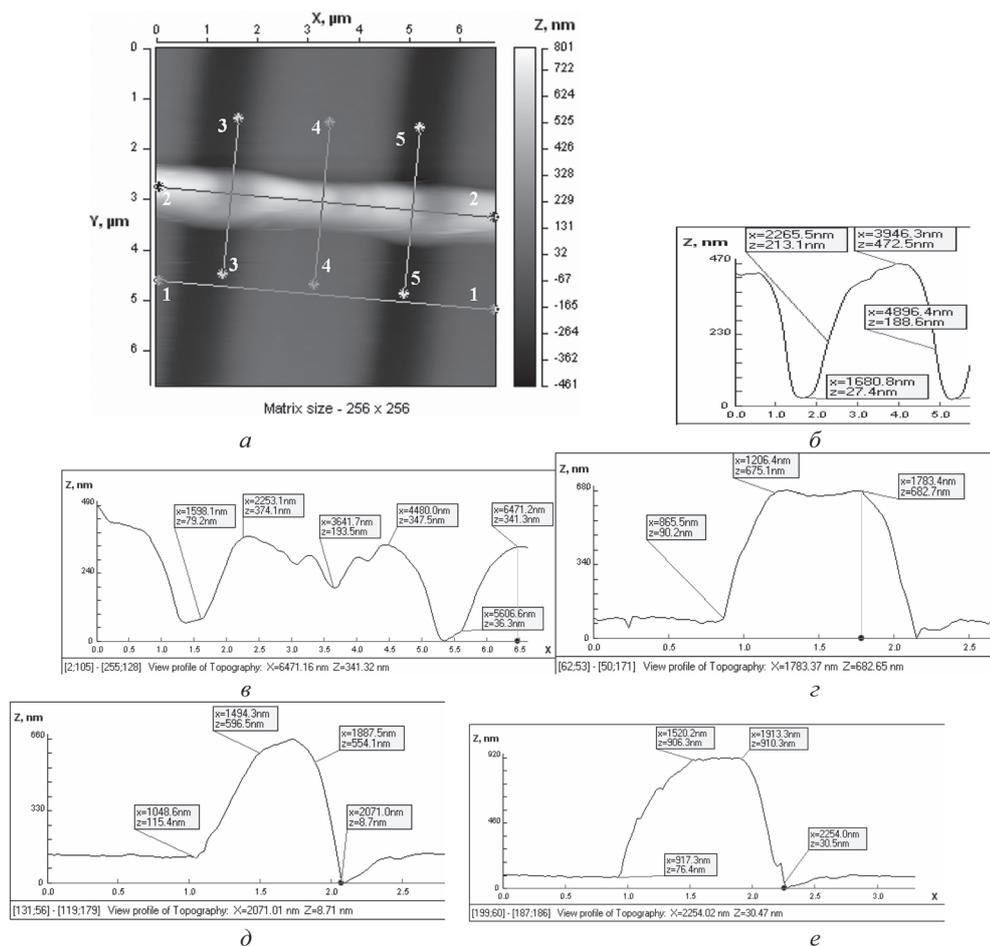


Рис. 1. АСМ-анализ топологии единичной шины из поликристаллического кремния на рельефном основании из SiO_2 , выполненном на подложке из монокристаллического кремния: *a* – 2D-АСМ-изображение шины; *б* – поперечный профиль основания и подложки (1–1); *в* – продольный профиль шины (2–2); *г* – поперечный профиль шины (3–3) до подложки; *д* – поперечный профиль шины (4–4) до основания; *е* – поперечный профиль шины (5–5) до подложки

Конструктивно комплекс СЗМ-200 состоит из трех модулей: комбинированного измерительного узла (рис. 3, *a*), электронного блока управления (рис. 3, *б*) и рабочего места оператора (рис. 3, *в*). Измерительный узел, включает, оптический канал, оснащенный двухкоординатным моторизированным столом, атомно-силовой модуль (АСМ) с трехкоординатным планарным пьезосканером. Для надежной фиксации кремниевой пластины во время проведения измерений моторизированный стол оснащен вакуумным присосом. Основание измерительного узла выполнено в виде массивной гранитной плиты, установленной на четырех пневматических виброизолирующих опорах (рис. 3, *б*). Оптический канал контроля оснащен поворотной головкой со сменными объек-

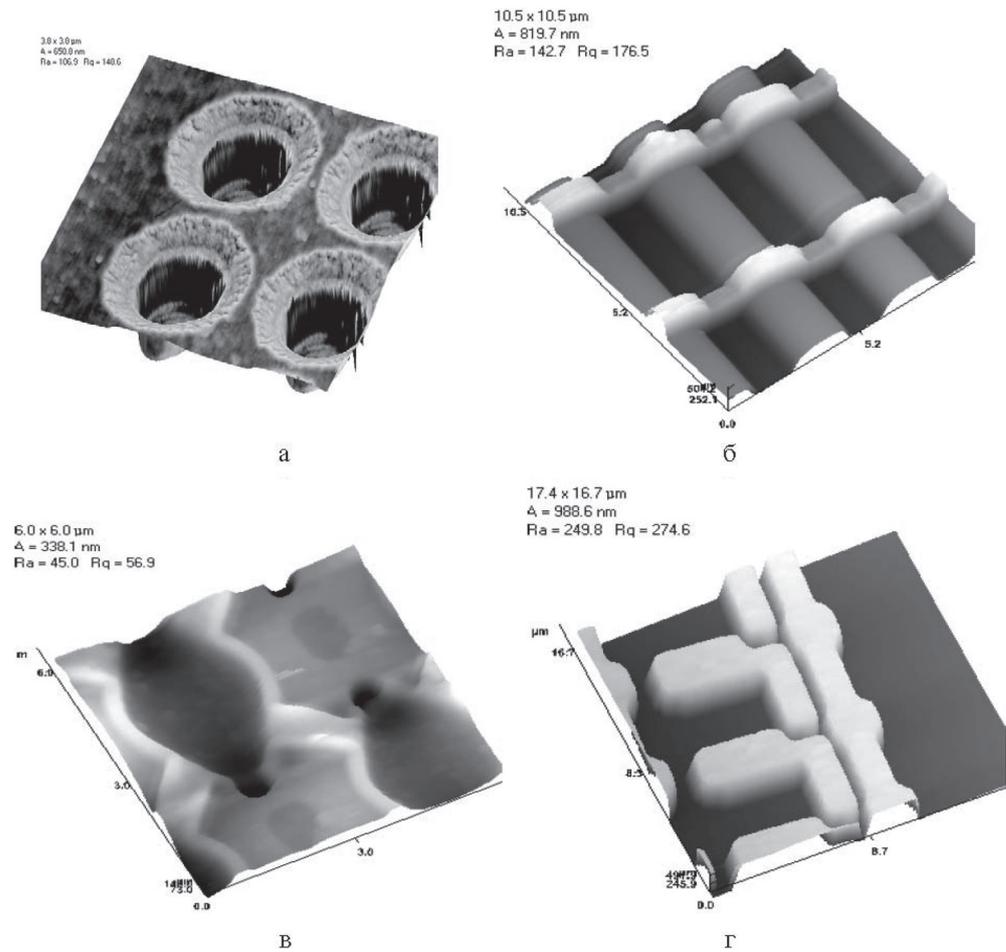


Рис. 2. 3D-АСМ-изображения структур и элементов ИМС: *а* – контактные окна, выполненные в монокристаллическом кремнии; *б* – алюминиевые шины на рельефном основании из SiO_2 ; *в* – ИМС с контактными окнами, субмикронными элементами и шинами; *г* – ИМС с шинами из поликристаллического кремния

тивами с возможностью автоматического зуммирования (рис. 3, *з*). Блок управления осуществляет обработку сигналов лазерной системы контроля положений зонда, управляет пьезодвижителями в трех координатах Z, X, Y ; осуществляет обработку сигналов емкостных преобразователей дополнительного контроля перемещений сканирующего стола; управляет шаговым приводом механизма Z фокусировки оптического канала (в момент сближения зонда с образцом). Переход к функции АСМ осуществляется оператором при необходимости более детального пространственного анализа геометрии структурного элемента интегральной микросхемы.

Основные технические характеристики комплекса СЗМ-200: максимальный диаметр кремниевой пластины – 200 мм, разрешающая способность опти-

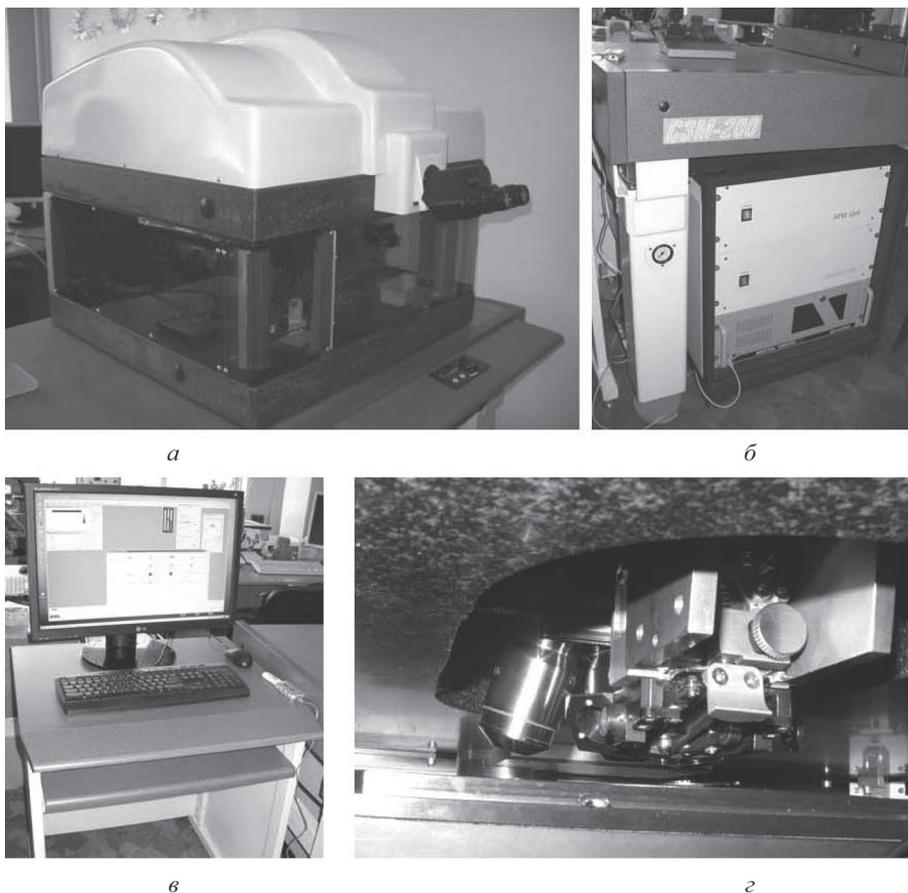


Рис. 3. Общий вид комплекса СЗМ-200: *а* – комбинированный измерительный узел; *б* – пневматическая виброизолирующая опора и блок управления; *в* – рабочее место оператора; *г* – поворотная головка со сменными объективами

ческой системы – 0,4 мкм; диапазон перемещения моторизованного стола (X, Y) – 200 × 200 мм; разрешение моторизованного стола (X, Y) – 3 мкм; максимальный размер поля АСМ-сканирования (X, Y) – 90 × 90 мкм; диапазон зондового сканирования по координате Z – 6 мкм; латеральное разрешение (X, Y) – 1...10 нм; вертикальное разрешение (Z) – 0,1...0,5 нм.

Работы по созданию комплекса СЗМ-200 выполнены в соответствии с заданием МПБ-06.13 ГНТП «Импортозамещение» Республики Беларусь. Комплекс внедрен в НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» для анализа структурно-морфологических свойств твердотельных материалов и тонкопленочных структур, выполненных на кремниевых пластинах диаметром до 200 мм с субмикронным разрешением. Предусмотрена возможность расширения функциональных возможностей комплекса электрическим, магнитным и микроволновым режимами, а также использования автоматизированного загрузчика пластин.

Заключение. АСМ позволяет решить проблему контроля одной из ключевых операций субмикрорэлектроники – проводить контроль профиля травления ИМС; получать данные о морфологии поверхностей, например эмиттеров ИМС, для достижения требуемых параметров и оптимизации удельного сопротивления слоя; оценивать в целом периодичность выполнения гребенок шин, выполненных посредством металлизации, и определять стабильность латеральных и вертикальных размеров для одной шины.

Разработан, изготовлен и внедрен сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ-200), совмещающий функции оптического и атомно-силового (зондового) контроля субмикронных элементов, обеспечивающий оперативный неразрушающий контроль качества интегральных микросхем на кремниевых пластинах диаметром до 200 мм.

Предложено использовать комплекс для отработки технологических операций при изготовлении ИМС, осуществления операционного контроля, метрологических измерений и приемки качества готовой продукции.

Список использованных источников

1. Сканирующий зондовый микроскоп, совмещенный с оптическим микроскопом : пат. 2244332 РФ, МПК G02B21/00 / А. В. Беляев, В. А. Быков, С. А. Саунин, Л. Г. Фюрст. – № 2002121274/28 ; заявл. 13.08.2002 ; опубл. 10.01.2005.
2. Сканирующий зондовый микроскоп-нанотвердомер, совмещенный с оптической системой линейных измерений : пат. на полезную модель 96429 РФ, МПК G01N3/42, G01N3/48 / К. В. Гоголинский [и др.]. – № 2010110686/22 ; заявл. 23.03.2010 ; опубл. 27.07.2010.
3. Scanning Probe Microscopy Special Issue // Microscopy and Analysis. – 2011. – N 133. – P. 25–34.
4. Исследование топологии интегральных микросхем методом атомно-силовой микроскопии / В. А. Пилипенко [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. VII Междунар. семинара, Минск, 1–3 ноября 2006 г. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена им А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 108–114.
5. Сканирующий зондовый микроскоп с атомно-силовым и оптическим контролем субмикронных элементов в микроэлектронике / С. А. Чижик [и др.] // Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии : материалы 5-й Школы, Черногоровка, 4–7 июня 2012 г. – М. : Метрологический центр РОСНАНО, 2012. – С. 70.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

<i>Свириденко А. И.</i> Ресурсы нанотехнологического развития Беларуси.....	3
<i>Бухараев А. А., Бизяев Д. А., Нургазизов Н. И., Ханипов Т. Ф.</i> Получение и исследование планарных магнитных наноструктур методами сканирующей зондовой микроскопии...	13
<i>Чижик С. А.</i> Основные тенденции развития сканирующей зондовой микроскопии в Беларуси.....	18
<i>Миронов В. Л., Ермолаева О. Л.</i> Магнитно-силовая микроскопия доменных стенок в ферромагнитных нанопроволоках	21
<i>Суханова Т. Е., Вылегжанина М. Э., Валуева С. В., Соколова М. П., Кутин А. А., Волков А. Я., Боровикова Л. Н., Гельфонд М. Л.</i> Атомно-силовая микроскопия наноструктур для фотодинамической терапии.....	25
<i>Vo Thanh Tung, Nguyen Trong Tinh, Nguyen Hoang Yen, Ton That Dung.</i> Measuring the ferroelectric hysteresis using the RT66A system and the Sawyer-Tower circuit.....	33
<i>Гайнутдинов Р. В., Лысова О. А., Толстихина А. Л., Юдин С. Г., Фридкин В. М., Ducharne S.</i> Исследование роста и кинетики переключения сегнетоэлектрических нанокристаллов сополимера винилденфторида-трифторэтилена в атомно-силовом микроскопе.....	39
<i>Ясинский В. М., Рыжневич А. А., Смирнов А. Г., Шулицкий Б. Г.</i> Оптоволоконный зонд для ближнеполевой оптической нанолитографии.....	43

Секция 1

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ. СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ХИМИИ НАНОСТРУКТУР, МИКРО- И НАНОМЕХАНИКИ, МИКРО- И НАНОТРИБОЛОГИИ

<i>Бондаренко М. А., Яценко И. В., Петлеванний П. В., Коваленко Ю. И., Ващенко В. А.</i> Применение метода атомно-силовой микроскопии в изучении доменно-диссипативных структур, сформированных в пьезокерамике электронно-лучевым методом.....	48
<i>Ахмадишина К. Ф., Бобринецкий И. И., Комаров И. А., Ромашкин А. В.</i> Исследование проводящих покрытий на основе углеродных нанотрубок для создания прозрачных гибких электронных устройств методами сканирующей зондовой микроскопии и комбинационного рассеяния света.....	53
<i>Стецюра С. В., Маляр И. В.</i> Применение метода зонда Кельвина для исследования влияния полиэлектrolитного покрытия и освещения на поверхностный потенциал кремния.	59
<i>Курбаткин И. И., Муравьева Т. И., Мезрин А. М., Фролов Н. Н.</i> Исследование структурных и трибологических параметров стекловолоконистых пленок	65
<i>Комаров И. А., Лаврентьев К. К., Левин Д. Д., Неволин В. К.</i> Получение мультиграфеновых пакетов и методика группового определения их толщины с помощью зондовой микроскопии	71
<i>Прохоров В. В.</i> Изучение ламеллярных наноструктур олигопептидов и цианиновых красителей на поверхности пиролитического графита методом атомно-силовой микроскопии высокого разрешения	76
<i>Губанова Г. Н., Тимпу Д., Корыткова Э. Н., Вылегжанина М. Э., Суханова Т. Е., Волков А. Я., Масленникова Т. П., Кононова С. В.</i> Морфология и структура нанокomпозитов с ленточно-цепочечными Na–Mg-силикатами и гидросиликатами Mg трубчатого строения ...	81

<i>Антонюк В. С., Свиридова О. В., Бондаренко М. А.</i> Исследование структуры рабочей поверхности слаботочных контактов токоъемников гироскопических приборов в процессе их эксплуатации методом атомно-силовой микроскопии.....	86
<i>Курилёнок Н. А., Парибок И. В.</i> АСМ-исследование адгезионных свойств пленочных мембран до и после фильтрации раствора казеина	93
<i>Барайшук С. М., Ташлыкова-Бушкевич И. И., Яковенко Ю. С.</i> Морфология поверхности быстрозатвердевших фольг алюминия и его бинарных сплавов	97
<i>Бугров А. Н., Вылегжанина М. Э., Суханова Т. Е., Альмяшева О. В., Светличный В. М.</i> Атомно-силовая микроскопия полимерных нанокомпозитов на основе полиимида ПМ и наночастиц диоксида циркония	102
<i>Туровец А. И., Ташлыков И. С.</i> Морфология и смачиваемость поверхности системы Мо/стеклянная подложка, формируемой методом SIAD.....	108
<i>Бондаренко Ю. Ю., Андриенко В. А., Бондаренко М. А., Масляник С. В.</i> Методологические аспекты проведения нанометрических исследований в дистанционной системе образования.....	115
<i>Краснобородько С. Ю., Шевяков В. И.</i> Методологические аспекты сканирующей электропроводящей и магнитной силовой микроскопии	120
<i>Боргеков Д. Б., Жумажанова А. Т., Сайфулин М. М., Антонов А. Ю., Горин Е. Г., Машенцева А. А., Здоровец М. В.</i> Сравнительный анализ методов атомно-силовой и растровой электронной микроскопии для исследования радиационно-модифицированного полиэтилентерефталата.....	126
<i>Дементьев П. А., Дунаевский М. С., Алешин А. Н., Титков А. Н.</i> Наблюдение кинетики зарядов в органических приборных структурах методами сканирующей кельвинзонд микроскопии	131
<i>Баран Л. В.</i> Применение метода модуляции силы для исследования локальной жесткости пленок хром–фуллерит–хром	137
<i>Глуховской Е. Г., Хомутов Г. Б., Горбачев И. А., Ермаков А. В., Чумаков А. С., Ким В. П.</i> Исследования морфологии органических пленок: пленок Ленгмюра–Блоджетт и модифицированных мембран липосом	143
<i>Михалкович О. М., Барайшук С. М., Ташлыков И. С.</i> Структура и свойства систем титановое покрытие–кремний, полученных осаждением титана на кремний в условиях облучения собственными ионами.....	149
<i>Мить К. А.</i> Атомно-силовая микроскопия в задачах контроля затравочного слоя нанокристаллов оксида цинка	155
<i>Муравьева Т. И., Курбаткин И. И.</i> Структурные исследования стекловолнистых пленок на кварцевой подложке.....	160
<i>Тарендь М. В., Кузнецова Т. А., Чижик С. А.</i> Исследование методом атомно-силовой микроскопии износа поверхностей микроэлектромеханических систем	164
<i>Парибок И. В., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е.</i> АСМ-исследование особенностей адсорбции бычьего сывороточного альбумина на микроструктурированные пленки дипальмитоилфосфатидилхолина.....	170
<i>Скопцов Е. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Татульченков М. Ю., Шманай В. В.</i> Самоорганизация олигонуклеотидов, ДНК и золотых наночастиц на поверхности.....	175
<i>Рогачев А. А.</i> Применение атомно-силовой микроскопии и поляризационной инфракрасной спектроскопии для анализа сверхтонких полимерных покрытий	179

Секция 2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

<i>Longo G., Rio L. M., Trampuz A., Bizzini A., Dietler G., Kasas S.</i> Exploring bacterial resistance to antibiotics by atomic force microscopy	185
<i>Кухаренко Л. В., Чижик С. А., Дрозд Е. С., Сыроежкин С. В., Гольцев М. В., Гелис Л. Г., Медведева Е. А., Лазарева И. В.</i> Исследование функциональной активности тромбоцитов методом атомно-силовой микроскопии.....	189

<i>Перевозчиков П. А., Карбань О. В., Васильев Ю. Г., Красноперов Д. И.</i> Особенности применения сканирующей зондовой микроскопии при изучении неклоточных структур в тканях внутренней среды.....	193
<i>Стародубцева М. Н., Егоренков Н. И., Никитина И. А.</i> Фрикционные свойства поверхностного слоя биологических клеток, оцененные с помощью микроскопии латеральных сил.....	197
<i>Игнатовский М. И., Лашковский В. В., Сергей О. А.</i> Изучение патологии хрящевой ткани с использованием трехмерных микроскопических изображений высокого разрешения	200
<i>Дрозд Е. С., Шамова Е. В., Бичан О. Д., Горудко И. В., Шумаев К. Б., Ванин А. Ф., Соколов А. В., Грудинина Н. В., Бушук С. Б., Бушук Б. А., Васильев В. Б., Панасенко О. М., Чижик С. А., Черенкевич С. Н.</i> Оценка функционального состояния тромбоцитов методом атомно-силовой микроскопии	205
<i>Альтсбаева Б. Е., Коробова Н. Е., Рязузов А. П., Немжаева Р. Р.</i> Атомно-силовая микроскопия – современный метод визуализации биологических объектов	211
<i>Kukharenko L. V., Schimmel Th., Fuchs H., Barczewski M., Shman T. V., Tarasova A. V.</i> Atomic force microscopy investigation of human mesenchymal stem cells	217
<i>Гольцев М. В., Кухаренко Л. В., Леценко В. Г., Гольцева М. В., Кудрицкий Д. В.</i> Применение методов атомно-силовой и растровой электронной микроскопии в исследованиях поверхностей биологических структур и хирургического инструмента с внедрением в учебный процесс в Белорусском государственном медицинском университете	221
<i>Судас М. С., Дрозд Е. С., Станкуть А. Э., Чижик С. А., Красочко П. А., Струк М. С.</i> Оценка влияния наночастиц на морфологию и упругие характеристики биологических клеток.....	227
<i>Судас М. С., Дрозд Е. С., Чижик С. А., Жорник Е. В., Баранова Л. А., Нгуен Хоай Тъяу.</i> Исследование влияния наночастиц серебра на лимфоциты человека	231

Секция 3

НОВЫЕ МЕТОДИКИ СЗМ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

<i>Борцаговский Е. Г., Фишер У., Шмид Т., Зеноби Р.</i> Использование функционализированных зондов в микроскопии ближнего поля	235
<i>Айзикович С. М., Крнев Л. И.</i> Учет температуры при анализе взаимодействия штампа с функционально-градиентным покрытием	239
<i>Khudoley A., Chizhik S., Wierzcholski K., Miszczak A., Chikunov V., Shasholko D.</i> Estimation of the viscosity parameters for ultra thin layer of liquid	244
<i>Khudoley A., Kuznetsova T., Chizhik S., Wierzcholski K., Miszczak A.</i> Precision measurements of sliding microbearing radial clearance and grooves geometry	248
<i>Трубчик И. С.</i> Расчетная модель формирования функционально-градиентного клина....	257
<i>Волков С. С., Митрин Б. И., Федотов И., Дрозд Е. С.</i> Метод определения механических свойств мягкого неоднородного слоя с использованием атомно-силовой микроскопии.....	265
<i>Абетковская С. О., Чижик С. А.</i> Развитие математических моделей колебаний зонда в динамическом полуконтактном режиме работы атомно-силового микроскопа	270
<i>Alyamani A., Khudoley A., Kuznetsova T., Alfihed S., Alotaibi M.</i> Layer-by-layer analysis of multilayered materials	277
<i>Сергеев О. В., Лакомбе Ю., Чаканга К., Гейзендорфер Ш., Майдель К., Агерт К.</i> Влияние топографии поверхности переднего контакта на процессы рассеяния и поглощения света в тонкопленочном кремниевом солнечном элементе.....	284
	371

Секция 4

РАЗВИТИЕ АППАРАТНЫХ И ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ СЗМ

<i>Кравчук К. С., Гоголинский К. В., Усеинов А. С., Кузнецов А. П., Решетов В. Н., Голубев С. С.</i> Метрологический сканирующий зондовый микроскоп с лазерным интерферометром «НаноСкан-3Di».....	293
<i>Билоконь С. А., Рева И. А., Бондаренко М. А., Рудь М. П.</i> Математическое моделирование процесса деформации измерительной системы атомно-силового микроскопа и расчет допустимых режимов ее работы.....	297
<i>Комар О. М., Бондаренко А. В., Котов Д. А.</i> Методики изучения наноразмерных поверхностных структур меди.....	301
<i>Mikhaylov A., Notz-Pekkanen J., Dietler G.</i> Study of DNA relaxation on mica with further automatic tracing.....	305
<i>Filimonenko D. S., Pustakhod D. I., Chizhevsky V. N., Yasinskii V. M.</i> Scanning near-field optical microscopy of the luminescence of the NV-centers in nanodiamond.....	309
<i>Vo Thanh Tung, Nguyen Trong Tinh, Nguyen Hoang Yen, Nguyen Dai Thach, Dang Anh Tuan.</i> Analysing topography data from atomic force microscopy using COMSOL Multiphysics.....	314
<i>Аракелян С. М., Кутровская С. В., Кучерик А. О., Троицкий Д. П., Быков В. А., Леесмент С. И.</i> Использование методов фрактальной геометрии для анализа избыточности данных, полученных с использованием атомно-силового микроскопа.....	317
<i>Локтионов А. А., Аргынова А. Х., Мить К. А., Мухамедишина Д. М.</i> Анализ размеров кристаллитов в тонких пленках ZnO на основе цифровых данных сканирующего зондового микроскопа.....	322
<i>Ностев Д. С., Кутровская С. В., Кучерик А. О., Быков В. А., Леесмент С. И.</i> Использование методов фрактальной геометрии для улучшения качества изображений атомно-силовой микроскопии.....	328
<i>Абетковская С. О., Чукунов В. В., Погоцкая И. В., Чижик С. А., Нгуен Тронг Тунх, Во Тхан Тунг.</i> Атомно-силовая микроскопия для измерения электрических и прочностных свойств оксидных и адсорбционных слоев.....	333

Секция 5

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СЗМ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

<i>Голубев С. С., Голубев С. Н.</i> Методы и средства метрологического обеспечения измерений с помощью сканирующей зондовой микроскопии.....	338
<i>Карбань О. В., Балиж К. С., Решетников С. М., Маклецов В. Г.</i> Исследование структурных особенностей стали крупногабаритных изделий (оборудования) методами сканирующей зондовой микроскопии.....	344
<i>Чижик С. А., Кузнецова Т. А., Худолей А. Л., Комаров А. И., Комарова В. И., Василенко М. С., Полевиков В. М.</i> Изучение субструктуры высокопрочного чугуна методом атомно-силовой микроскопии.....	349
<i>Кузнецова Т. А., Ширяева Т. И., Чижик Н. В.</i> Использование частиц порошков в качестве наконечников зондов для сканирующей зондовой микроскопии при исследовании физико-механических свойств материалов.....	358
<i>Чижик С. А., Басалаев С. П., Пилипенко В. А., Худолей А. Л., Кузнецова Т. А., Чукунов В. В., Суслов А. А.</i> Контроль качества субмикронных элементов интегральных микросхем, выполненных на кремниевых пластинах.....	363

Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии :
М54 сб. докл. X Междунар. конф., Минск, 13–16 ноября 2012 г. / Нац. акад. наук Бе-
ларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик
(пред.) [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 373 с.
ISBN 978-985-08-1483-8.

Представлены материалы X Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ-2012). Содержание докладов отражает последние достижения ученых Беларуси, России, Украины, Казахстана, Швейцарии, Германии, Словакии, Вьетнама, Польши 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

Научное издание

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ**

**X Международная конференция
Минск, 13–16 ноября 2012 г.**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Редактор *Н. Т. Гавриленко*
Художественный редактор *Т. Д. Царева*
Технический редактор *О. А. Толстая*
Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 25.10.2012. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 30,39. Уч.-изд. л. 27,0. Тираж 120 экз. Заказ 227.

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.