

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

# МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

---

XIV Международная конференция, посвященная  
памяти Кузнецовой Татьяны Анатольевны

Минск, 21–24 октября 2025 г.

## СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Минск  
«Беларуская навука»  
2025

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

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси, доктор технических наук,  
профессор С. А. Чижик (председатель),  
кандидат технических наук, доцент В. А. Лапицкая,  
кандидат технических наук, доцент Г. Б. Мельникова,  
кандидат физико-математических наук А. А. Маханек,  
Д. В. Сапсалева, А. В. Хабарова, Р. Э. Трухан

**Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии :**  
М54 XIV Междунар. конф., посвящ. памяти Кузнецовой Татьяны Анатольевны,  
Минск, 21–24 окт. 2025 г. : сб. докл. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т  
тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. –  
Минск : Беларуская навука, 2025. – 351 с.  
ISBN 978-985-08-3343-3.

Содержание докладов отражает последние достижения ученых Беларуси и России, а также исследователей Польши, Казахстана, Вьетнама, Узбекистана и др. в применении и развитии методов сканирующей зондовой микроскопии для решения научных и технических задач, затрагиваются фундаментальные и прикладные вопросы физики, химии и биологии.

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

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

ISBN 978-985-08-3343-3

© Институт тепло- и массообмена  
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2025  
© Оформление. РУП «Издательский  
дом «Беларуская навука», 2025

XIV Международная конференция  
«Методологические аспекты сканирующей  
зондовой микроскопии» посвящена памяти  
кандидата технических наук, доцента

**Татьяны Анатольевны КУЗНЕЦОВОЙ**  
**(1965–2022)**



## НАУЧНАЯ БИОГРАФИЯ ТАТЬЯНЫ АНАТОЛЬЕВНЫ КУЗНЕЦОВОЙ

Татьяна Анатольевна Кузнецова родилась 6 ноября 1965 г. в г. Минске. С 1982 г. обучалась на механико-технологическом факультете по специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов» в Белорусском политехническом институте (сейчас – Белорусский национальный технический университет). После окончания с отличием института она была принята в октябре 1987 г. на должность инженера в Белорусское республиканское научно-производственное объединение порошковой металлургии (сейчас – Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа Национальной академии наук Беларуси») в лабораторию электронно-зондового анализа отделения физико-химических исследований.

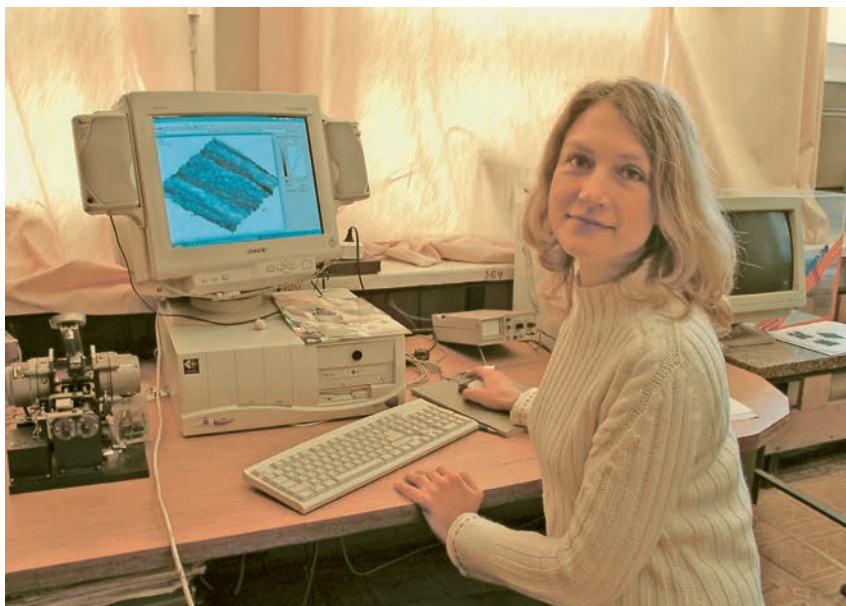


Татьяна Анатольевна Кузнецова (в центре) с коллективом лаборатории электронно-зондового анализа отделения физико-химических исследований (2000 г.)

В 1996 г. в Государственном научном учреждении «Институт порошковой металлургии» появился первый атомно-силовой микроскоп (АСМ) «Нанотоп-202» отечественного производства, освоением и вводом в эксплуатацию кото-



рого занималась Татьяна Анатольевна. Она стала одним из первых его пользователей, выполняла полностью весь спектр работ и задач на АСМ – от освоения, подготовки образцов и изготовления АСМ-зондов до анализа полученных результатов и описания их в научных публикациях. В то время процесс изготовления зондов для АСМ был невероятно сложным – это делали самостоятельно химическим травлением вольфрамовой нити. Такой метод требовал огромного терпения и концентрации внимания.



Татьяна Анатольевна Кузнецова за рабочим местом в Институте порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси (2000 г.)

В 2003 г. в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси была создана новая лаборатория под руководством Сергея Антоновича Чижики – лаборатория нанопроцессов и технологий, которая специализировалась на разработке нового оборудования АСМ и методик анализа нанорельефа поверхностей, структуры и свойств наноструктурных материалов, пленок и покрытий, рабочих поверхностей микроэлектромеханических систем (МЭМС), топологии элементов электроники, композитов и биологических объектов. Татьяна Анатольевна, имея многолетний опыт использования атомно-силового микроскопа, зная многие аспекты работы с ним, правильно интерпретируя результаты сканирования, стала одним из основных сотрудников лаборатории нанопроцессов и технологий, поначалу работая в ней по совместительству, а с октября 2011 г. полностью перейдя в лабораторию на должность старшего научного сотрудника. С ноября 2013 г. Татьяна Анатольевна стала заместителем заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий.

Параллельно с работой в двух институтах Татьяна Анатольевна писала кандидатскую диссертацию. 22 мая 2008 г. в совете по защите диссертаций Д 01.18.01 при Государственном научном учреждении «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси» (протокол № 1 от 22 мая 2008 г.) она успешно защитила кандидатскую диссертацию «Композиционный наноструктурный материал на основе тугоплавких металлов для режущего инструмента» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 «Материаловедение». Через три года после защиты диссертации постановлением Президиума Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 30 марта 2011 г. № 7Ц (протокол № 7/10) Татьяне Анатольевне присвоено ученое звание доцента по специальности «Материаловедение».

При создании кафедры микро- и нанотехники на приборостроительном факультете Белорусского национального технического университета (БНТУ) в 2007 г. Т. А. Кузнецова стала одним из первых преподавателей. Полностью с нуля она разработала программы обучения, лекции, практические и лабораторные семинары для студентов 2–4-х курсов по предметам «Материалы микро- и наносистемной техники», «Компоненты нано- и микросистемной техники», «Техника наноконтроля». Она успешно совмещала основную работу в лаборатории нанопроцессов и технологий с педагогической деятельностью, руководила огромным количеством курсовых и дипломных работ, магистерскими диссертациями, подготовила не одного лауреата Республиканского конкурса научных работ студентов. Ее выпускники работали и продолжают работать в лаборатории нанопроцессов и технологий, некоторые успешно закончили аспирантуру и защитили кандидатские диссертации.



Коллектив кафедры микро- и нанотехники приборостроительного факультета БНТУ (2017 г.)

За многолетнюю активную и плодотворную научно-педагогическую деятельность, внедрение в учебный процесс новых форм обучения, качественную подготовку высококвалифицированных специалистов для Республики Беларусь Татьяна Анатольевна была награждена грамотой БНТУ, а в 2020 г. – почетной грамотой Министерства образования Республики Беларусь.

Работая в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Т. А. Кузнецова постоянно принимала участие в международных конференциях, симпозиумах, семинарах в России, Польше, Португалии, Германии, Украине. Она успешно налаживала научные контакты, которые приводили к новым совместным проектам и публикациям. Татьяна Анатольевна поддерживала международное научное сотрудничество с Институтом высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург, Россия), Кошалинским технологическим университетом (г. Кошалин, Польша), с Донским государственным техническим университетом (г. Ростов-на-Дону, Россия), Варшавским политехническим университетом (г. Варшава, Польша), Морским университетом в Гдыне (г. Гдыня, Польша), Институтом проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН (г. Москва, Россия), Харьковским физико-техническим институтом (г. Харьков, Украина), Технологическим университетом (г. Карлсруэ, Германия). Она была членом организационного комитета Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии», проводимой в г. Минске. Благодаря активному международному сотрудничеству Татьяны Анатольевны число и география участников конференции постоянно расширялись.

Под руководством Татьяны Анатольевны Кузнецовой успешно выполнены многие задания государственных программ научных исследований, задания государственных научно-технических программ, проекты Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, международные проекты.

Научные достижения Т. А. Кузнецовой основаны на экспериментальных исследованиях процессов формирования и разрушения поверхностей покрытий и материалов, изучении их свойств. К наиболее значимым результатам, полученным лично и в соавторстве, можно отнести обнаружение способа управления кристаллографической ориентацией кубической фазы ZrN при магнетронном распылении с помощью скорости потока азота, который позволяет создать покрытие ZrN с определенным размером зерна в пределах 80–175 нм и таким образом управлять его свойствами. Также ею разработана и применена методика локальной механической наномодификации поверхностей для диагностики многофункциональных композиционных покрытий; выявлен механизм движения материала покрытия при износе в условиях микроконтакта, определяющим фактором которого является образование дефектов в нанометровом поверхностном слое и последовательное вытеснение его атомными слоями (под действием механических напряжений формируется текстура износа с постепенной переориентацией границ зерен перпендику-

лярно направлению скольжения зонда); получены нелинейные зависимости микротрибологических свойств в условиях микроконтакта покрытий ZrN, ZrCN, CrVN, CrON от расхода реакционных газов, напряжения смещения на подложке; установлена корреляция высокой степени геометрических характеристик микрочастиц на поверхности покрытий (содержание, шероховатость, диаметр, высота, площадь и объем) с коэффициентом трения, полученным в условиях трения скольжения без смазки (при этом направление корреляции зависит от природы добавок в покрытие – металлическая или неметаллическая). Это и многое другое нашло отражение в научных статьях (в том числе в высокорейтинговых зарубежных журналах), в главах монографий.

Благодаря успешной научной и педагогической деятельности Татьяна Анатольевна стала в 2020 г. лауреатом премии имени академика Валентина Коптюга в составе научного коллектива белорусских и российских ученых за цикл работ «Управление в ресурсосберегающих технологиях наследованием свойств и обеспечением качества материалов и поверхностей изделий» (постановление № 24 от 29 мая 2020 г.). В этом же году Татьяна Анатольевна была награждена почетной грамотой Национальной академии наук Беларуси за значительный вклад в развитие прикладных исследований в отрасли нанотехнологий, развитие методик и расширение области использования методов атомно-силовой микроскопии в Республике Беларусь.

Целеустремленность, высокая работоспособность и глубокие знания Татьяны Анатольевны позволили значительно повысить публикационную активность



Татьяна Анатольевна после вручения почетной грамоты лауреата премии имени академика Валентина Коптюга (2020 г.)

и уровень публикаций, что вывело лабораторию нанопроцессов и технологий на ведущие позиции по количеству и качеству публикаций в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Также выросло количество публикаций в зарубежных научных рецензируемых журналах с высоким импакт-фактором и квартилем 1. Такие результаты позволили Татьяне Анатольевне в 2020 г. стать лауреатом конкурса «Топ-10» результатов деятельности ученых Национальной академии наук Беларуси в области фундаментальных и прикладных исследований (за разработку и применение механохимического наномодифицирования многофункциональных композиционных покрытий компонентов микротехники).

В 2022 г. Т. А. Кузнецова была награждена медалью «В честь 100-летия Института белорусской культуры», что отмечает





Коллектив лаборатории нанопроцессов и технологий (2021 г.)

ее профессионализм и научный авторитет в Национальной академии наук Беларуси.

Татьяна Анатольевна Кузнецова является автором более 300 публикации, из них 3 главы в монографиях издательства Springer Nature, 180 статей, среди которых 77 статей в зарубежных научных рецензируемых журналах с высоким импакт-фактором (таких как Applied Surface Science, Ceramics International, Tribology International, Surface & Coatings Technology, Wear, Vacuum, Journal of Materials Research and Technology, Nanomaterials, Materials, Coatings и др.), 22 патента на изобретения и полезные модели.



Участники Белорусского семинара по сканирующей зондовой микроскопии в г. Гомель (2000 г.)

Результаты плодотворной на протяжении многих лет научной деятельности Татьяны Анатольевны Кузнецовой нашли отражение в совершенствовании методик и расширении областей использования методов атомно-силовой микроскопии в научных исследованиях и в решении практически важных задач инженерии поверхности, что внесло значительный вклад в развитие фундаментальных и прикладных исследований в области нанотехнологий и материаловедения в Республике Беларусь и странах СНГ.



Слева направо: Плескачевский Юрий Михайлович, Кузнецова Татьяна Анатольевна, Жданок Сергей Александрович, Чижик Сергей Антонович (2006 г.)



Татьяна Анатольевна с коллегами по конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (2012 г.)



Татьяна Анатольевна (справа) с коллегами по конференции  
«Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (2012 г.)



Татьяна Анатольевна  
в г. Ростове-на-Дону (2017 г.)



Награждение «Топ-10»  
(январь 2021 г.)





Поездка в г. Авейру, Португалия, на международную конференцию (2019 г.)



Выступление на конференции Поликомтриб, г. Гомель (2019 г.)





Конференция «Пленки и покрытия», г. Санкт-Петербург (2019 г.)

## ВОСПОМИНАНИЯ КОЛЛЕГ, ДРУЗЕЙ И БЛИЗКИХ

Татьяна Кузнецова – человек яркий, принципиально честный во всем, преданный делу и своему коллективу. Она вошла в научную отрасль нанодиагностики с самого начала своей трудовой деятельности. Работая в Центре физико-технических испытаний ГНПО порошковой металлургии НАН Беларуси, она глубоко освоила методики сканирующей электронной микроскопии. С большим энтузиазмом и с увлеченным пониманием широких возможностей она встретила появление атомно-силовой микроскопии (АСМ). Один из первых разработанных и произведенных в нашей стране микроскопов был установлен в Центре порошковой металлургии. Татьяна приняла на себя все сложности зондовых измерений в наномасштабе. В постоянном контакте с разработчиками из Института механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси осваивала навыки работы на первых, еще сложных в эксплуатации АСМ. Мы стали друзьями, а Татьяна за короткое время стала специалистом самого высокого уровня в использовании АСМ и решении многих материаловедческих задач.

Новый период в жизни Татьяны начался в 2004 г., когда она с уже готовой кандидатской диссертацией перевелась в Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси во вновь созданную в 2003 г. лабораторию нанопроцессов и технологий. Лаборатория, состоящая из молодых, но уже опытных специалистов, решала многие важные научно-технические задачи, среди которых: разработка новых методик и оборудования АСМ, исследование поверхностей точной механики и микроэлектромеханических систем, топологических структур изделий микроэлектроники, тонких покрытий различного назначения и даже микробиологических объектов. Став одним из первых сотрудников новой лаборатории, Татьяна играла активную роль в формировании коллектива, создавая микроклимат искренней доброжелательности и высокой тщательности в работе. Ее понимание практических потребностей реальных отраслей экономики позволило расширить наши контакты с многими предприятиями страны. Формировались международные контакты, в которых высоко ценился профессионализм и научный авторитет Татьяны, уверенно осваивался мировой публикационный уровень работ. Под ее руководством были успешно выполнены десятки проектов государственных научных программ, проектов Фонда фундаментальных исследований и международных контрактов. С ее активным участием значительно возрос организацион-

ный уровень наших научных конференций «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии».

Особенно благодарен Татьяне Кузнецовой за то, что она подставила плечо в обеспечении работы лаборатории в продолжительный период моей работы в руководстве Национальной академии наук Беларуси. Безусловно, это позволило сохранить лабораторию.

Обидно рано, в расцвете творческих и жизненных сил Татьяна покинула нас. Очень не хватает сегодня ее оптимизма, жизнерадостности и активного лидерского участия во всех делах лаборатории. Мы всегда будем помнить тебя, Таня...

**Сергей Антонович ЧИЖИК**

*академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор,  
заведующий отделением теплообмена и механики микро-  
и наноразмерных систем Института тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

### **Она часто была первой...**

Ключевым словом для описания жизненного пути Татьяны Анатольевны Кузнецовой, с моей точки зрения, является слово «первая». Я познакомился с Татьяной Анатольевной на первом семинаре по сканирующей зондовой микроскопии, который был организован в г. Гомеле на базе Института механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, в котором я тогда работал директором. В числе первых докладчиков была Татьяна Анатольевна Кузнецова. Когда в этом же Институте в лаборатории, которой руководил впоследствии академик С. А. Чижик, был создан первый в Беларуси атомно-силовой микроскоп серии «Нанотоп», освоено их производство и один из первых приборов был поставлен в ГНПО порошковой металлургии, первой освоила работу на микроскопе Татьяна Анатольевна Кузнецова. Именно она демонстрировала возможности нового прибора научному руководителю программы «Приборы для научных исследований» академику В. С. Буракову.

Жизнь повернулась так, что в 2005 г. я оказался в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси в одной лаборатории с Татьяной Анатольевной Кузнецовой, которая первой из молодых сотрудников этой лаборатории в период моей пятилетней работы в Институте успешно защитила кандидатскую диссертацию и затем продолжила оригинальные исследования и разработки в области атомно-силовой микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии.

Когда в 2007 г. мне было поручено организовать в БНТУ новую выпускающую кафедру по микро- и нанотехнике, я понимал, что без поддержки и личного участия в обеспечении учебного процесса таких опытных коллег по ла-

боратории, как профессионалы С. А. Чижик, А. Л. Зайцев и Т. А. Кузнецова, не обойтись. Татьяна Анатольевна первой приняла мое предложение о работе на новой кафедре, одна из лабораторий которой была оснащена микроскопами серии «Нанотоп». Первые курсы лекций и практических занятий для студентов в данной лаборатории были разработаны и затем на протяжении более десяти лет успешно проводились кандидатом технических наук, доцентом Т. А. Кузнецовой.

Весьма сожалею, что страшная болезнь прервала жизнь и творческий путь Татьяны Анатольевны Кузнецовой, но верю, что ученики и соратники продолжат ее дело как в НАН Беларуси, так и в БНТУ.

**Юрий Михайлович ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ**

*член-корреспондент НАН Беларуси,  
заслуженный деятель науки Республики Беларусь,  
почетный профессор БНТУ, г. Гомель, Республика Беларусь*

I met Tatyana in October 2014, during a research internship in her laboratory of the A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (HTMI) within the framework of the IMBeing project (staffs exchanging between partners and scientific training within the framework of the project “Towards Intelligent Micro-Bearings – Tribological Aspects”).

I saw a person deeply involved in teaching at the Belarusian National Technical University and investigations in the laboratory of nanoprocesses and technologies, and above all in the development of young scientists, T. Zubar, V. Lapitskaya, N. Khabarova and others.

At the end of our month-long stay at a meeting in the Ethnographic Museum in Dudutki, we talked about scientific cooperation, the possibility of joint publications. Tatyana took this cooperation very seriously. She was very active in research, developing results and writing articles. As she wrote to me in one of her last emails from June 2022, “I want to write more, it amuses and calms me down, I want to become a doctor of science and a professor”. Unfortunately, the diagnosis of her health condition was cruel and despite the treatment she undertook, as it turned out, she passed away after two months.

Tatyana loved learning and getting to know people, countries, their cuisine and customs. With a flushed face, she talked about Vietnam, so different from European countries. After visiting Warsaw and Krakow, she took us to the gems of museums in Niasvizh and Mir.

It's been over three years since her death, but she has been present in my life all the time. Her ideas and projects are still being implemented by her close colleagues.

**Bogdan WARCHOLINSKI**

*Dr. Sci., Associate Professor  
Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland*

## Перевод

*Я познакомился с Татьяной в октябре 2014 г. во время научной стажировки в ее лаборатории Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (ИТМО) в рамках проекта IMBeing (обмен кадрами между партнерами и научная стажировка в рамках проекта «К интеллектуальным микрородителям – трибологические аспекты»).*

*Я увидел человека, глубоко вовлеченного в преподавание в Белорусском национальном техническом университете, исследования в лаборатории нанопроцессов и технологий и, прежде всего, в развитие молодых ученых Т. Зубарь, В. Лапицкой, Н. Хабаровой и др.*

*В конце нашего месячного пребывания на встрече в этнографическом музее в Дудутках мы говорили о научном сотрудничестве, о возможности совместных публикаций. Татьяна очень серьезно отнеслась к этому сотрудничеству. Она была очень активна в исследованиях, разработке результатов и написании статей. Как она написала мне в одном из своих последних писем в июне 2022 г.: «Я хочу писать больше, это меня развлекает и успокаивает, я хочу стать доктором наук и профессором». К сожалению, ее диагноз был жестоким и, несмотря на проведенное лечение, как оказалось, она скончалась через два месяца.*

*Татьяна любила учиться и узнавать людей, страны, их кухню и обычаи. С раскрасневшимся лицом она рассказывала о Вьетнаме, таком непохожем на европейские страны. После посещения Варшавы и Кракова она повела нас к музеям-жемчужинам в Несвиже и Мире.*

*Прошло уже больше трех лет с момента ее смерти, но она все время присутствовала в моей жизни. Ее идеи и проекты до сих пор воплощаются в жизнь ее близкими коллегами.*

**Богдан ВАРХОЛИНСКИ**

*доктор технических наук, доцент*

*Кошалинский технологический университет, г. Кошалин, Польша*

*Я познакомился с Татьяной Анатольевной Кузнецовой в конце 2016 г. После защиты докторской диссертации по специальности «нанотехнологии и наноматериалы», чтобы не застаиваться на месте, расширить область своих исследований, стал искать новые перспективные направления работы. Официальный оппонент по диссертации академик С. А. Чижик, зная меня еще со студенческой скамьи, предложил мне поработать у него в лаборатории нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Заместителем заведующего лабораторией тогда и была Татьяна Анатольевна Кузнецова. После университетской среды, когда наука является, как правило, не основным видом деятельности, а ближе к хобби, подходы к организации научной деятельности и ее реализации меня, конечно, впечат-*

лили, особенно при составлении крупных международных проектов. Запомнился один эпизод, который, наверное, весьма показателен. Утром в ходе разговора о перспективных направлениях научных работ Татьяной Анатольевной Кузнецовой был озвучен проект, посвященный роторным моторам как устройствам с высокими требованиями по удельным параметрам (массе, габаритам, мощности), которые востребованы прежде всего для экстренных служб спасения на воде. И на тот момент имелась только опытная база завода «Оптрон», возможности по формированию модифицирующих износостойких и антифрикционных слоев в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси и коллеги из Гданьского технологического университета (Польша), на базе которого суда с таким двигателем планировались разрабатываться. Выяснив, что высокие характеристики надежности таких устройств – весьма актуальная задача и она может быть решена комплексным подходом с применением моделирования, новых технологий поверхностного модифицирования, с разработкой новых подходов по смазке высоконагруженных элементов двигателя и другое, были сразу оговорены все возможные заинтересованные стороны. Татьяна Анатольевна взяла на себя эту координирующую работу, и в течение буквально нескольких недель данный проект расширился до 13 участников, причем половина из них представляла передовые научно-технологические и промышленные центры Германии. Такая работоспособность, целеустремленность и вера в свое дело не могла оставлять равнодушным и заставляла полностью отдаваться работе.

**Александр Александрович РОГАЧЕВ**

*член-корреспондент НАН Беларуси,*

*доктор технических наук, профессор, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

Мы познакомились с Татьяной Анатольевной в начале 2000-х годов, когда впервые приехали на конференцию в Минск. Нас встретила приветливая, очень доброжелательная и красивая молодая женщина. Мы сразу прониклись симпатией к ней. Татьяна Анатольевна показала нам институт, некоторые лаборатории и рассказала о научных задачах, которыми институт занимался в то время.

У нас было много вопросов к Татьяне Анатольевне, поскольку наш институт – Институт высокомолекулярных соединений РАН – только что приобрел атомно-силовой микроскоп Nanotop-206, произведенный в Беларуси. Она очень профессионально отвечала на все вопросы и дала нам много полезных советов и рекомендаций, как пользоваться этим прибором.

С тех пор мы приезжали в Минск каждые два года, участвовали в конференции «Методические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ), наши отношения постепенно перерастали в дружеские. Татьяна Анатольевна

с ответными визитами неоднократно приезжала к нам в Санкт-Петербург в Институт высокомолекулярных соединений РАН, посещала нашу лабораторию морфологии полимеров, одна или вместе с ее сотрудницами из Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Однажды она приехала к нам со своей дочерью. Они обе живо интересовались историей города, обо всем расспрашивали, и мы решили устроить им экскурсию в Петергоф и Ораниенбаум. Нам было приятно, как горожанам, рассказывать об окружающих достопримечательностях во время поездки на машине по окрестностям. Мы заезжали и в Стрельну, и на фонтаны, и в Большой дворец. Общение с Таней и ее дочерью доставляло большую радость.

Научные интересы нашего исследовательского коллектива в то время были направлены на создание новых имидсодержащих материалов класса термоэластопластов и нанокompозитов на их основе с высокими эксплуатационными характеристиками, способных надежно работать в экстремальных условиях (при высоких температурах и больших внешних нагрузках). Совместно с Татьяной Анатольевной и ее коллегами мы подготовили заявку на российско-белорусский проект БРФФИ-РФФИ и, к нашему обоюдному удовлетворению и радости, получили финансовую поддержку РФФИ и БРФФИ на два года. В ходе проекта был синтезирован и исследован ряд новых гибридных материалов на основе новых мультиблочных (сегментных) сополиуретанимидов и сополиэфиримидов, отличающихся различным содержанием и химической структурой алифатических и ароматических блоков. Фундаментальное изучение природы и особенностей таких материалов представляло огромный теоретический и практический интерес. Татьяна Анатольевна работала с огромным энтузиазмом, была полна идей. Нашим совместным коллективом была впервые проведена комплексная диагностика структурно-морфологических характеристик таких материалов на нано-, мезо- и микроуровнях с помощью зондовых методов – атомно-силовой микроскопии, наноиндентирования, нанотрибологии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. В итоге были получены прочные, эластичные и теплостойкие пленки сополиуретанимидов, перспективные для использования в качестве антифрикционных покрытий, мембран для выделения ароматических углеводов из жидких смесей алифатических и ароматических углеводов, что актуально для нефтехимической технологии, и мембран для разделения смесей азот/углекислота (в целях улавливания углекислого газа из топочных газов тепловых электростанций), что чрезвычайно актуально для решения целого ряда экологических проблем, обусловленных потеплением климата. Результаты наших совместных исследований отражены в более чем 30 научных публикациях, главе в книге *Atomic-Force Microscopy and Its Applications*, опубликованной в престижном зарубежном издательстве IntechOpen в 2018 г., статьях и тезисах докладов на российских и международных симпозиумах и конференциях.



Известие о ее преждевременной кончине потрясло нас. Мы искренне сожалели, что ничем уже не могли помочь...

Мы будем помнить всегда ее большой талант, энергию, колоссальную трудоспособность, интеллигентность, порядочность, удивительное сочетание качеств человека железной воли и одновременно доброй, мягкой и притягательной женщины. Общение с ней было неформальным, дружеским и теплым. Всегда оптимистично настроенная, энергичная, открытая и честная, она умела радоваться жизни.

Скорбим о невосполнимой утрате и очень часто ее вспоминаем...

**Татьяна Евгеньевна СУХАНОВА**

*доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник ФГБУ «Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия*

**Милана Эрнестовна ВЫЛЕГЖАНИНА**

*научный сотрудник Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ –  
Институт высокомолекулярных соединений, г. Санкт-Петербург, Россия*

Почему-то помню, как Татьяна сказала о себе, что она на самом деле старше, чем выглядит...

Мне до сих пор не верится, что ее нет. Я не могу сразу вспомнить точно, но познакомились мы давно. Это было почти сразу, как только академик Сергей Антонович Чижик (заведующий лабораторией, в которой с 2004 г. работала Татьяна), приехал в г. Минск из г. Гомеля. Я относительно часто приезжал в Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси и по разным вопросам приходил в лабораторию нанопроцессов и технологий. И первым человеком, с которым я общался, была Татьяна. Она была всегда спокойна, выдержана и очень проста в общении. Всегда находила время встретиться и обсудить вопросы. Была, безусловно, блестящим экспериментатором. Нас, как теоретиков, всегда просила прокомментировать или пояснить полученные результаты эксперимента. Она очень много работала. Я говорил, что просто невозможно и столько преподавать, и вести серьезную научную работу. Она говорила, что ей самой интересно разобраться в результатах, хотя это требует времени. На ней, безусловно, держалась работа лаборатории.

В Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси я чувствовал себя очень спокойно, даже уютно. С каждым приездом я видел, что лаборатория развивается. При очень большой занятости Татьяна находила время после работы, особенно когда я первые разы был в Минске, показать город. Была всегда очень внимательна, и с ней было интересно общаться не только в связи с рабочими вопросами. Ей были интересны и детали моих поездок, и места, где она не была.



Много внимания и времени она уделяла проведению конференций «Методические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ). Ей был важен опыт участников в работе с атомно-силовым микроскопом и их результаты.

**Сергей Михайлович АЙЗИКОВИЧ**

*доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией Донского государственного  
технического университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

Впервые я увидела Татьяну во время ее выступления на конференции. Случилось это еще в прошлом веке, когда нас – замороженных АСМ – было немного. И вдруг – однофамилица, тезка, да еще настоящая красавица! Запомнила, что тогда сказал мне о ней Сергей Чижик: «Любое задание – тут же берется выполнить. Иголки, правда, ломает...» Мы с Таней подружились сразу и на всю жизнь. Всегда внимательные глаза и доброжелательная улыбка. За всю долгую дружбу у нас не было ни одного конфликта. Ни разу я не слышала жалоб или плохого слова в адрес общих знакомых, хотя трудностей ей в жизни выпало немало.

Я и не сосчитаю, сколько часов она провела, помогая мне в работе сначала на сканирующем электронном микроскопе, а позже на атомно-силовом микроскопе. Обычно я с трудом и спонтанно выкраивала время, чтобы приехать в Минск со своими образцами. Таня всегда с готовностью и бескорыстно отдавала свои силы и время, помогая до позднего вечера. И таких людей из самых разных мест, кому Татьяна помогала с проектами (а это всегда – срочно, всегда – цейтнот), насчитывается не один десяток. Я знаю, как много разных хлопот она брала на себя при организации научных мероприятий и в повседневной жизни лаборатории. Ее забота и поддержка касались не только ее коллег. Я знаю, как непросто выстраивать отношения со старшим поколением: стареющими родителями, свекровью, родственниками, как трудно удержаться от обиды или осуждения. Со стороны Татьяны всегда были только внимание и беспокойство о том, как им лучше помочь.

Самого большого уважения заслуживает исключительная основательность и профессиональная добросовестность Татьяны. Не помню ни одного случая, чтобы она что-то сделала кое-как, на скорую руку, несмотря на постоянную загруженность делами. Однажды она прислала мне вариант своей статьи с просьбой дать оценку и обсудить. АСМ-изображения клеток контроля и опытной группы очень явно и красиво различались – теоретизируй и радуйся! Подкопаться было трудно. Я написала в ответ свои сомнения – достаточно ли тщательно отмыли от буфера опытные образцы. И эксперимент, несмотря на нехватку времени, повторили. В результате статья получилась другая, хотя, конечно, более скучная.

И это касалось не только научной работы. До глубины души была изумлена, когда узнала от Тани, что она успела поучиться на курсах кулинарии, чтобы «своих домашних вкусным покормить». Зная ритм ее жизни, при каждой встрече я невольно восхищалась, что Таня всегда была одета со вкусом и к месту. Не понимаю, как ее хватало на все!

Хотя наше общение проходило в основном в обнимку с АСМ или в разговорах о нем, были и моменты развлечений. Мне очень нравилась в Тане ее способность по-детски радоваться, когда в жизни выпадало что-нибудь хорошее. Помню ее восторженные глаза, когда мы катались на лошадях, помню ее счастливый голос, когда она позвонила с моря, куда выбралась отдохнуть с мужем, ее рассказы о зарубежных деловых поездках. В августе 2021 г. волею судьбы я оказалась в Минске в свой день рождения. И Таня пришла на посиделки в вокзальный ресторане и была, как и всегда, красивой и улыбающейся. И мне было так хорошо рядом с ней. Знать бы, что тот раз был последним...

**Татьяна Георгиевна КУЗНЕЦОВА**

*кандидат биологических наук, доцент,  
доцент кафедры гистологии, эмбриологии и цитологии Института  
биологии и патологии человека ФГАОУ ВО «Российский национальный  
исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова»,  
г. Москва, Россия*

В конце 2017 г. Государственному научному учреждению «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» выделили бюджетное финансирование на улучшение материально-технической базы – закупку атомно-силового микроскопа. Именно с этого приобретения началось мое знакомство и дальнейшее плотное сотрудничество с Татьяной Анатольевной Кузнецовой. Тогда, будучи руководителем отдела материально-технического снабжения, я была впечатлена этой красивой, статной женщиной, ее уникальной работоспособностью, умением слушать и слышать мнение специалистов, которые не являются учеными, но руководствуются знаниями нормативной и правовой базы, опытом и желанием, огромным желанием помочь осуществить самые смелые мечты наших ученых.

Работа по достижению намеченных целей была очень сложной, напряженной, имела на своем пути преграды, но это была прекрасная работа в команде, где задействованы все: начиная от молодых специалистов и заканчивая администрацией Института. Мы допоздна засиживались, обсуждая тонкости и особенности реализации задуманного. Я обращала внимание на то, как Татьяна Анатольевна решает вопросы со всеми структурными подразделениями Института и со своими коллегами в лаборатории. Выстраивая взаимоотношения с молодыми коллегами в лаборатории, она проявляла и терпение, и уважение к их пытливости и при этом могла по-матерински востребовать с них резуль-

тат работы. Я тогда думала: «Как же повезло молодым специалистам, что в начале их пути встретился такой человек, как Татьяна Анатольевна!»

Сейчас, будучи заместителем директора по общим вопросам Института, я понимаю, насколько важно молодому человеку в начале своего пути встретить такого наставника, каким являлась Татьяна Анатольевна Кузнецова – умного, целеустремленного, профессионального, умеющего уважать, слушать и слышать других, жертвовать своим временем и интересами, ставить во главу угла дело. Симбиоз всех этих уникальных особенностей Татьяны Анатольевны является для меня примером того, как должны выстраиваться профессиональные и личностные взаимоотношения между людьми. За то короткое время, что мне посчастливилось общаться с Татьяной Анатольевной, у меня стойко сформировалось мнение, что девизом ее было: «Талантам надо помогать». При этом в каждом ей хотелось видеть талант. Возможно, она его и видела! В рамках сегодняшнего мероприятия, где необходимо говорить о достижениях, профессиональных поисках, проблемах и механизмах их решения, важно не забыть о самом человеке, о том, что все начинается с умения творить добро, с желания созидать.

**Юлия Владимировна ИЛЬИНА**

*заместитель директора по общим вопросам Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

Конференция БелСЗМ проходит уже более 10 лет, и одним из основных организаторов была Татьяна Анатольевна. Практически все из нас познакомились с ней именно благодаря конференциям. Сразу становилось понятно, что перед нами очень умный и эрудированный человек, настоящий профессионал в своем деле. Когда к ней обращались с вопросами, касающимися научной деятельности, она всегда, несмотря на большую занятость, очень основательно, детально и подробно разъясняла все непонятные моменты. Позже мы часто пересекались на других мероприятиях в разных городах, и всегда с ней было приятно увидеться, пообщаться и поделиться новым опытом и знаниями.

Татьяна Анатольевна была неизменно пунктуальной в переписке и всегда отвечала очень быстро и подробно. Даже если она была очень занята, моментально приходил ответ, примерно такой: «Я обязательно постараюсь немного дополнить нашу часть и внести все обязательные данные. Если разрешите, прислала бы статью через три дня». Обещание она неукоснительно выполняла либо в назначенный срок, либо чуть раньше. И всякий, кто работал с ней, тоже становился более ответственным и дисциплинированным.

Помимо своего профессионализма, Татьяна Анатольевна обладала удивительными человеческими качествами, от нее исходил внутренний свет, тепло и обаяние. Ее жизнелюбие и открытость покоряли и приносили радость окру-

жающим. Всякий раз, приезжая на конференцию, мы чувствовали ее радушие и гостеприимство. В нынешнем году мы очередной раз с удовольствием приедем в Минск, но очень больно осознавать, что с нами рядом больше не будет нашей замечательной коллеги.

**Елена Владимировна ТОРСКАЯ**

*доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник*

**Ольга Олеговна ЩЕРБАКОВА**

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник*

**Тамара Ивановна МУРАВЬЕВА**

*научный сотрудник*

*лаборатория трибологии Института проблем механики  
имени А. Ю. Ишлинского РАН, г. Москва, Россия*

Из рассказов Татьяны помню, что она училась в минской школе, занималась легкой атлетикой и углубленно изучала немецкий язык. Летние каникулы проводила в Москве. Далее поступила в Белорусский политехнический институт (сейчас – БНТУ), где получила специальность инженер-металлург. После чего работала в Институте порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси в знаменитой по тем временам лаборатории В. А. Чекана, специализирующейся в диагностике состояния материалов различными методами. Там Татьяна прошла школу по пробоподготовке и интерпретации результатов измерений. В начале 1990-х Татьяна фактически становится первым пользователем прибора, разработанного группой ученых под руководством академика, доктора технических наук С. А. Чижика и внедренного в Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси. Работать на атомно-силовом микроскопе первого поколения было сложно: от оператора требовались навыки от заточки зондов до работы по наитию – без сопутствующих видеокамер и устройств предпозиционирования.

Период с 1990 по 2010 г. я бы охарактеризовал как становление АСМ-метода. Это был сложный и одновременно интересный процесс. Обсуждение результатов АСМ вызывало большой интерес научного сообщества, так как метод позволял «прикоснуться к наномиру». Было все: от неприятия и жесткой критики до восторга от возможности получения новой информации. Татьяне доставалось больше всего, так как она представляла и интерпретировала экспериментальные данные для образцов из различных отраслей народного хозяйства. В том числе благодаря ее усилиям в настоящее время АСМ стандартизован и является общепризнанным методом изучения материалов.

Хочу отметить Татьяну как учителя и преподавателя. Говоря современным языком, она являлась тестировщиком АСМ-оборудования и продвинутым пользователем программного обеспечения, создаваемого у нас в Республике Беларусь. Фактически все белорусские пользователи АСМ-оборудования

так или иначе прошли обучение у Татьяны. С 2007 г. Татьяна принимала активное участие в создании кафедры микро- и нанотехники на приборостроительном факультете БНТУ. Больших сил потребовало формирование лекционных курсов, методических пособий и программ для вновь вводимых специальностей, связанных с микро- и наносистемной техникой. В настоящее время многие ее бывшие студенты успешно защитили магистерские и кандидатские диссертации и продолжают работать на профильных предприятиях и в научной сфере.

В последние годы ритм ее работы резко повысился. Не знаю, что именно подкосило ее жизненные силы: то ли сверхвысокий ритм работы, то ли болезнь родителей, то ли все в сумме. Сейчас мне понятно, что она как будто спешила выполнить задуманное.

Действительно, ей удалось многое: вырастить и воспитать дочь, посмотреть мир, состояться как ученый и преподаватель. И самое важное, какие бы сложные ни были ситуации, Татьяна показывала нам всем пример трудолюбия, моральной стойкости и оставалась жизнерадостной.

**Андрей Леонидович ХУДОЛЕЙ**

*кандидат технических наук, доцент,  
заведующий лабораторией высокоточной обработки поверхности  
Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь*

Я познакомился с Татьяной Анатольевной в 2007 г. незадолго до защиты ее кандидатской диссертации «Композиционный наноструктурный материал на основе тугоплавких металлов для режущего инструмента». Первое впечатление о Татьяне Анатольевне как целеустремленном, жизнерадостном и светлом человеке сохранилось на всю жизнь. Мы много раз обсуждали проблемные вопросы зондовой микроскопии, вопросы подготовки молодых специалистов в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси и на кафедре микро- и нанотехники в БНТУ. Отличительной чертой Татьяны Анатольевны была забота о молодых сотрудниках лаборатории, имидже лаборатории, мягкое, но настойчивое отстаивание научных интересов лаборатории. Под ее руководством сформировалось целое поколение молодых исследователей из выпускников кафедры, которые работают в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Ответственное отношение ко всему, что требовалось сделать, – еще одна черта характера Татьяны Анатольевны. Она всегда тщательно подготавливала выступления на конференциях, оттачивала текст презентаций и докладов. Подготовка научных публикаций высокого уровня требовала организации работы с соавторами и партнерами по научным исследованиям, планирования, экспериментов и работы с атомно-силовым микроскопом. Надо сказать, что работа с хорошей эксперимен-

тальной техникой, с атомно-силовым микроскопом Bruker и наноидентором, приносила ей радость. В самые трудные годы пандемии и после нее Татьяна Анатольевна трогательно заботилась о родных, сотрудниках лаборатории, переживала за них и их будущее. Она такой и останется в нашей памяти – высоким, сильным и ответственным человеком и специалистом.

**Сергей Александрович ФИЛАТОВ**

*кандидат технических наук,  
заместитель заведующего отделением теплообмена  
и механики микро- и наноразмерных систем Института тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

С Татьяной Анатольевной я познакомилась в конце 2015 г., когда пришла работать в лабораторию нанопроцессов и технологий как молодой специалист. При первом нашем знакомстве я увидела статную, высокую, красивую женщину с искренней улыбкой на лице, сочетающую в себе доброту, искренность, человечность с небольшой строгостью, высокой ответственностью не только за дела в лаборатории, но и за всех сотрудников. Со временем я все больше и больше узнавала ее. Мне часто казалось, что я ее знаю всю жизнь. И складывалось впечатление, что мы друг друга понимаем с полуслова.

Последние несколько лет мы практически постоянно задерживались допоздна на работе. С ней всегда было интересно беседовать на разные темы, связанные не только с работой. Именно в послерабочее время удавалось продуктивно поработать над идеями, исследованиями, статьями, проектами (их выполнением и подачей новых). Например, в 2019 г. мы планировали поехать в Нижний Новгород на Международный симпозиум «Нанозлектроника» и была возможность по результатам докладов опубликовать статьи в российских научных рецензируемых журналах. Мы ехали туда с четырьмя докладами, и Татьяна Анатольевна предложила написать четыре статьи по этим докладам в предлагаемые журналы – буквально за несколько дней мы вдвоем смогли их написать. Ее увлеченность этим процессом меня всегда восхищала и действовала как «триггер» к работе. Хотелось как можно большему научиться у нее, помочь сделать и реализовать ее задумки. Она научила меня всему: работе на атомно-силовом микроскопе, написанию тезисов, докладов, статей, умению анализировать и систематизировать результаты и не только.

Занимая должность заместителя заведующего лабораторией, на которой приходилось выполнять очень много работы, не связанной с наукой и исследованиями, Татьяна Анатольевна очень часто сама выполняла исследования на оборудовании, параллельно обучая работе на нем молодых сотрудников.

В процессе моего обучения в аспирантуре и последующей защиты кандидатской диссертации она была для меня научным руководителем, который всегда поддерживал и помогал. Уже будучи тяжело больной, до самой моей

защиты диссертации в июне 2022 г. она поддерживала меня, советовала, как поступить, что сделать.

Татьяна Анатольевна была настоящим примером Ученого с большой буквы. Честность, добросовестность, любопытство, наблюдательность, логика, креативность, скептицизм, объективность, стремление к самообразованию – эти и не только качества Татьяна Анатольевна сочетала в себе.

До последних дней своей жизни она строила планы. Будучи в больнице, проходя серьезные и тяжелые процедуры, она все равно писала статьи и старалась держаться. Но болезнь оказалась сильнее... Я благодарна судьбе, что в начале моего научного пути со мной рядом была Татьяна Анатольевна... Очень жаль, что так мало времени...

**Василина Александровна ЛАПИЦКАЯ**

*кандидат технических наук, доцент,  
заместитель заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий  
Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь*

«К ней всюду относились с уважением:  
И труженик, и добрая жена.  
А жизнь вдруг обошлась без сожаленья...»

*Эдуард Асадов*

Познакомились мы с Татьяной Анатольевной в 2007 г., когда я начала работать в лаборатории нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. В лабораторию она приходила вечером, так как совмещала с работой в Институте порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси. Всегда с хорошим настроением и горящими глазами, бодрая и активная она приступала к исследованиям на атомно-силовом микроскопе. Времени даром не теряла и совмещала работу на приборе с прочтением научной литературы. Перед ней стояла на первый взгляд непосильная задача – объяснить связь структурно-морфологических характеристик, механических и трибологических свойств покрытий на наноуровне, с чем она без труда справлялась.

Наше плотное с ней взаимодействие продолжилось, когда Татьяна Анатольевна работала заместителем заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий. При обсуждении научных проблем она всегда старалась докопаться до сути и помочь советом. Татьяна Анатольевна радела за развитие, повышение статуса и признания лаборатории в Институте. Заряжая своей энергией, призывала всех к плодотворной работе. Публикационная активность в высокорейтинговых журналах, пусть не сразу, поэтапно, в плотном взаимодействии с международными научными школами позволили лаборатории иметь наибольшее количество научных публикаций в Институте и удер-



живать данный уровень свыше 5 лет. Любовь к делу, окружающим, жизни позволила ей оставить неизгладимый след на нашей лаборатории.

Нельзя оставить не отмеченной ее педагогическую деятельность на кафедре микро- и нанотехники приборостроительного факультета БНТУ. Доброжелательно и с уважением она относилась к студентам, старалась научить всех. Подготовка к лекциям и практическим занятиям занимала немало времени, ведь надо было представить актуальные материалы в доступной форме. Немало студентов приходило по рекомендации Татьяны Анатольевны в лабораторию для выполнения курсовых и дипломных работ, прохождения производственной практики, а некоторые из них оставались работать.

Искра в глазах, любовь к науке Татьяны Анатольевны были отмечены и ученым из Японии, который по окончании ее доклада на конференции Advanced nanomaterials conference в г. Авейру (Португалия) сказал, что первый раз встречает ученого, который бы так увлеченно рассказывал об атомно-силовой микроскопии.

Работая не покладая рук, она находила время для семьи, помогала родственникам. Как любящая мама, с нежностью рассказывала истории из детства дочери Катюши, так она ее всегда называла. Много рассказывала о путешествиях и всем настоятельно рекомендовала не терять времени и проводить отпуск в поездках.

На ее лице всегда была улыбка, ни капли грусти, несмотря на проблемы, с которыми она сталкивалась. Даже в последние месяцы жизни она не унывала, насколько возможно работала и верила, что все будет хорошо.

Татьяна Анатольевна всегда была и останется для нас светлым, добрым и отзывчивым человеком, преданно и скрупулезно достигающим своих целей, высококвалифицированным специалистом, коллегой и Ученым, любящей и заботливой мамой и женой.

**Галина Борисовна МЕЛЬНИКОВА**

*кандидат технических наук, доцент,  
старший научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий  
Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь*

Татьяна Анатольевна Кузнецова работала на кафедре микро- и нанотехники приборостроительного факультета БНТУ с момента основания в 2007 г. и до последних дней своей жизни.

Уже будучи тяжело больной, она продолжала работать со своими дипломниками и, ценой больших усилий, вывела их всех на защиту дипломных проектов.

Мы уверены, что все выпускники специальности «Микро- и нанотехника» благодарны Татьяне Анатольевне за глубокие знания и практический опыт, который они получили на ее лекциях, лабораторных и практических занятиях



по дисциплинам «Компоненты нано- и микросистемной техники», «Материалы микро- и наносистемной техники» и «Техника наноконтроля».

Татьяна Анатольевна была пионером в обучении студентов атомно-силовой микроскопии, стремилась привить им интерес к учебе и научной работе, организовывала экскурсии в Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, руководила курсовыми и дипломными работами, а также магистерскими диссертациями.

Несмотря на огромную занятость на основной работе в НАН Беларуси, Татьяна Анатольевна выполняла большую нагрузку на кафедре – работала на полставки доцентом, помогала с распределением студентов, являлась куратором учебных групп, активно руководила НИРС.

То, что Татьяна Анатольевна сейчас не с нами – это огромная утрата для нашей кафедры. Как настоящий профессионал, Татьяна Анатольевна подготовила себе достойную смену – сейчас ее работу на кафедре на очень высоком уровне выполняет ее ученица, кандидат технических наук, доцент Лапицкая Василина Александровна. Мы очень благодарны Татьяне Анатольевне, что она оставила после себя достойных учеников, подготовила квалифицированных специалистов и была для всех нас примером профессионального педагога, успешного и увлеченного своим делом ученого, доброжелательного и готового помочь коллеги. Светлая память...

**Елена Николаевна ЩЕРБАКОВА**

*кандидат физико-математических наук, доцент,  
доцент кафедры микро- и нанотехники  
приборостроительного факультета БНТУ,  
г. Минск, Республика Беларусь*

Одного разговора с Татьяной Анатольевной хватило мне, чтобы понять, что она замечательный, добрый человек и выдающийся ученый. Наука была ее стихией, при этом она могла рассказать об исследованиях так, чтобы у слушателей разгорелся самый настоящий живой внутренний интерес к тому, чтобы добраться до самой сути проблемы. Исследуя какой-то процесс или явление, Татьяна Анатольевна могла настолько увлечься изучением, что ты, сам того не замечая, вовлекался тоже и уже не мог остановиться, чтобы решить задачу и начать новую. Для меня многое значит ее визит в г. Ростов-на-Дону, с теплотой вспоминаю наши беседы в Донском государственном техническом университете, планирование экспериментов, прогулки солнечным летним днем по тенистым улочкам. И трудно выразить, насколько я благодарен ей за все те знания, которыми она успела поделиться.

**Евгений Валерьевич САДЫРИН**

*кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории механики  
биосовместимых материалов Донского государственного технического  
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

Мое знакомство с Татьяной Анатольевной Кузнецовой произошло в неформальной обстановке на конференции ПОЛИКОМТРИБ в 2009 г. Сразу бросилась в глаза красивая и статная женщина. Поговорили о науке, посмеялись о жизни и сразу нашлись общие интересы в научной сфере и контакты в лице С. А. Чижики. На следующий день на постер-сессии она подошла к моему плакату, где представлялись результаты для будущей кандидатской диссертации, и дала несколько дельных советов. С этого момента наше общение началось не только в профессиональной сфере, но и в личной. Татьяна Анатольевна сама была постоянным участником нашей конференции ПОЛИКОМТРИБ и направляла на нашу молодежную конференцию «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» своих молодых сотрудников. Темы ее докладов и докладов ее учеников всегда поддерживались научным комитетом для опубликования в журналах «Трение и износ» и «Полимерные материалы и технологии» (до 2016 г. – журнал «Материалы, технологии и инструменты»). Как секретарь журнала «Трение и износ» я сотрудничала с ней до последних дней. Она часто помогала с рецензированием статей и была активным автором наших журналов. Столь неожиданный и ранний уход из жизни Татьяны Анатольевны стал потрясением для меня лично и для многих наших общих коллег. Она была очень энергичным, креативным, интеллектуальным и добродушным человеком.

**Инна Николаевна КОВАЛЕВА**

*кандидат технических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории «Механика композитов  
и биополимеров» Института механики металлополимерных систем  
имени В. А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель, Республика Беларусь*

Моим наставником на пути во взрослую жизнь во многом стала Татьяна Анатольевна. Перейдя в 2015 г. на второй курс обучения в БНТУ по специальности «Микро- и наносистемная техника», моя группа начала изучать предметы по профилю специальности. Одним из преподавателей оказалась она – красивая, улыбчивая, умная женщина, которая приходила на занятия воодушевленная и «заражала» знаниями. Мне нравилось брать с нее пример, учиться искать правильную информацию, думать и анализировать. Под ее руководством я прошла весь путь от неопытного студента до аспиранта – написаны курсовые, диплом, магистерская диссертация, и благодаря ей я дважды стала лауреатом Республиканского конкурса научных работ студентов.

В 2018 г. Татьяна Анатольевна предложила попробовать свои силы в лаборатории нанопроцессов и технологий. Только здесь я по-настоящему погрузилась в ту атмосферу, которую она создавала вокруг себя – Татьяна Анатольевна была трудоголиком, часто оставалась на работе допоздна, но когда человек занят своим делом, то это стремление к профессиональному росту вдохновля-

ло меня быть еще более жадной к знаниям. Ее девиз был «нет предела совершенству», когда она в очередной раз вносила правки в работы и публикации, которые я училась писать. При этом она сохраняла в себе самые положительные качества, была открытым, чутким человеком, легко заводила новые знакомства с людьми и налаживала связи для дальнейшей совместной работы. Она находила время для друзей и семьи, была женственной – красиво одевалась, поправляла прическу и макияж даже чтобы просто выйти из кабинета, занималась плаванием и йогой, а еще она очень любила цветы. За время работы я лишь однажды побывала с Татьяной Анатольевной в командировке, но помню ее очень ярко – мой первый перелет на самолете, на другой конец континента, в Португалию... И она, уверенная в себе, собранная, чувствующая ответственность за всю нашу группу, решающая все вопросы и нюансы, с которыми пришлось столкнуться. Только на один вечер удалось отвлечь ее от нескончаемых дел, когда мы ненадолго оказались на побережье необъятного Атлантического океана, где все становится неважным, где она была счастлива.

Так получилось, что со временем расположение моего рабочего места менялось. Мой рабочий стол стоял напротив входной двери в кабинет, где работали и сотрудники, и Татьяна Анатольевна. Каждое утро для меня начиналось с момента, когда она заходила в кабинет и, искренне улыбаясь, здоровалась со мной. Как и в тот раз, когда после неожиданного длительного отсутствия Татьяна Анатольевна зашла с той же искренней улыбкой, но взгляд ее стал другим, и она сказала: «Здравствуй, Настенька!» – в последний раз...

***Анастасия Викторовна ХАБАРОВА***

*младший научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий  
Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь*

«Физика – гармоничная наука,  
и кто как не женщины могут это оценить в полной мере»

Мы с душевным теплом вспоминаем Татьяну Анатольевну. Она всегда была очень приветлива и внимательна к окружающим.

Татьяна Анатольевна сумела создать в своей лаборатории удивительный микроклимат, когда более опытные сотрудники считают своим долгом помочь менее опытным поднять свой уровень, когда задачи выполняются коллективно. Татьяна Анатольевна в своей лаборатории культивировала дух здорового коллективизма, когда все зависит не от всех, а от каждого. Этому следует учиться.

Ввиду специфики наших лабораторий, мы в процессе работы пересекались sporadически. Тем не менее нас всегда впечатлял профессионализм Татьяны Анатольевны и ее сотрудников. Во время работы осуществлялся активный диалог между научными сотрудниками и специалистами, работающими

в различных отраслях науки и техники. Так, визуализированный микроуровень разработанных нами покрытий позволил понять природу взаимодействия теплоносителя с поверхностью и варьировать краевой угол смачивания в широком диапазоне посредством модифицирования поверхностей теплообменных устройств. Безусловно, незаменима помощь в измерении шероховатости поверхности.

Хотелось бы отметить поразительную трудоспособность Татьяны Анатольевны: выдающийся ученый с мировым именем, доказавший, что передовые исследования могут покоряться женщине, и талантливый воспитатель молодых ученых.

***Коллектив лаборатории процессов переноса в микроструктурах  
Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь***

Когда Татьяна Анатольевна пришла работать к нам в Институт, она уже имела за плечами опыт работы в других коллективах и ценный багаж знаний, который она умело использовала для укрепления нового научного направления. Ее позитивный жизненный настрой, уважение к другим людям и усердие в работе – те качества, благодаря которым она очень гармонично «вписалась» в новую среду.

Трудно писать о ней, получается как-то сухо. Совсем не так, как было на самом деле. Жаль, что уже никогда ее улыбка не озарит конференционный зал, в котором по утрам каждый вторник собираются руководители подразделений. От Татьяны Анатольевны исходили свет, тепло, гармония, необыкновенная красота. И даже в последние месяцы жизни она держалась за каждый день с присущей ей радостью и восторгом.

В последнюю нашу встречу она преподнесла мне букет белых роз. Считается, что такие цветы символизируют глубокое уважение, почтение, симпатию и даже безусловную любовь. Могу сказать, что эти чувства были взаимны. Белые розы выбирают для прощаний. Прощаться не хотелось... Татьяна Анатольевна любила жизнь и людей. Последний наш разговор был о ее дочери, об учениках...

***Светлана Михайловна ДАНИЛОВА-ТРЕТЬЯК**  
кандидат технических наук, доцент,  
заместитель директора по научной работе Института тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

«Все было в ней – душа, талант и красота,  
искрилось все для нас, как светлая мечта»

Память о Татьяне Анатольевне, светлой, искренней и очень милой женщине, навсегда останется в моем сердце. Очень трудно поверить в то, что ее сегодня с нами нет.

Мне повезло встретить такого человека – замечательную женщину, с которой я подружилась. Наши дружеские отношения начались, когда впервые Татьяна Анатольевна пришла в наш отдел патентно-лицензионной, изобретательской и рационализаторской работы с заявкой на выдачу патента. Она была творческим человеком и впоследствии стала нашим изобретателем. Когда поясняла мне суть заявки, она сияла, рассказывая о своей работе. Творила с любовью в сердце. Было видно, что она влюблена в дело, которым занимается.

А позже она заходила ко мне по делу и просто так, повидаться. И всегда, когда уходила, оставляла после себя частичку света, тепла и доброты. Мне было очень приятно с ней общаться. Татьяна Анатольевна любила людей, была очень уважительна и учтива. Всегда бережно отзывалась о своих коллегах по работе и учениках-студентах. С ней было очень интересно разговаривать на различные темы. Наши мнения часто совпадали. Она очень любила природу. Иногда мы обсуждали растущие в пруду нимфеи (водяные лилии), а также вспоминали картины Клода Моне.

Все ее проекты, касающиеся работы, были не зря. У них сейчас имеются достойные продолжатели в лице сотрудников коллектива, который Татьяна Анатольевна возглавляла. Она была грамотным и очень внимательным руководителем. Когда в наш отдел заходит кто-нибудь из сотрудников коллектива, у меня прежде всего возникают воспоминания о Татьяне Анатольевне.

Преждевременный уход Татьяны стал для меня неожиданным ударом. По сей день трудно найти слова, чтобы выразить скорбь.

По-прежнему, мои глубокие соболезнования семье Татьяны. Она была талантлива во всем, человек большой души. Татьяна была и будет в памяти, милая, светлая и добрая!

Светлый образ Татьяны, ее улыбка, взгляд и доброта останутся также и в моей памяти.

**Елена Михайловна НИТИЕВСКАЯ**  
заведующий отделом патентно-лицензионной,  
изобретательской и рационализаторской работы Института тепло-  
и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь

В Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси Татьяна Кузнецова пришла в 1986 г. молодым специалистом после окончания с отличием БПИ (сейчас – БНТУ) по специальности «Физико-химические методы исследования». Отдел так и назывался – физико-химических методов исследования. В то время это было отделение, оснащенное самым современным оборудованием в Республике Беларусь, позволяющим проводить исследования по различным направлениям в области общего материаловедения.

В 1996 г. в отделении появился атомно-силовой микроскоп «Нанотоп-202» производства Института механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси. Микроскоп уже в то время имел предельное разрешение: вертикальное – 0,4 нм, а латеральное – 10 нм. Осваивала и вводила в эксплуатацию микроскоп научный сотрудник отделения Татьяна Анатольевна Кузнецова. Первые зонды для этого прибора изготавливались пользователями самостоятельно химическим травлением вольфрамовой нити.

После модернизации прибора в 2006 г. в наноизмерительном комплексе для исследования структуры и микромеханических свойств тонких покрытий и поверхностных слоев НТ-206 использовались стандартные кремниевые кантилеверы с радиусом закругления 10 нм. Прибор применяли для исследования размера и формы частиц, а также морфологии поверхности с разрешением по вертикали 0,1 нм, по горизонтали – 2 нм. Все исследования на этом приборе проводила Татьяна. Большой опыт работы Татьяны Анатольевны, а также использование НТ-206 при исследовании структуры ионно-лучевых покрытий позволили доказать, что частицы  $ZrO_2$  за счет поверхностной диффузии располагаются в основном по границам зерен покрытия. Это ведет к закрытию нанопор и упрочнению границ зерен за счет препятствования переползанию дислокаций, их слиянию и, соответственно, образованию нанопористости. Ключевую роль в оценке структуры предполагается отвести атомно-силовой микроскопии как методу, позволяющему провести прямые исследования топологии и физико-механических свойств тончайших слоев материала без значительного изменения исследуемой структуры.

При работе над диссертацией на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме «Композиционный наноструктурный материал на основе тугоплавких металлов для режущего инструмента» Татьяной было разработано 5 оригинальных методик исследований с применением атомно-силового микроскопа. Она являлась автором более 50 печатных работ и 3 авторских свидетельств.

Татьяна Анатольевна была высокообразованным, ответственным, трудолюбивым сотрудником, способным решать поставленные перед ней задачи. Татьяна была многогранной и яркой личностью, обладала оригинальным и гибким творческим мышлением, умела просто говорить о сложных вещах. Высокий интеллект сочетался в ней с глубокой интеллигентностью и добро-

желательностью к коллегам. Человек с удивительным чувством юмора и оптимизмом, была всегда готова прийти на помощь.

В нашей памяти Татьяна Анатольевна останется ярким, интересным человеком и красивой, обаятельной молодой женщиной.

*Коллектив отделения исследования и испытания материалов*

*Института порошковой металлургии  
имени академика О. В. Романа НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь*

«Жизнь коротка, наука бесконечна...»

*Гиппократ*

17 августа 2022 г. – печальная дата в истории кафедры микро- и нанотехники Белорусского национального технического университета. В этот день пришла скорбная весть о том, что ушла из жизни наша коллега, кандидат технических наук, доцент Татьяна Анатольевна Кузнецова, которая работала на нашей кафедре практически с ее основания в 2007 г. За годы ее работы на кафедре сформировалось несколько поколений студентов, для которых Татьяна Анатольевна стала примером порядочности, честности и принципиальности в науке.

Татьяна Анатольевна всегда бескомпромиссно отстаивала свои идеи, интересы сотрудников своей лаборатории. Она была руководителем, который вдохновлял, мотивировал и побуждал преодолевать все трудности в получении результатов. Ее организационные способности устраняли все препятствия на этом пути. Она была хорошим другом, прекрасным наставником своих учеников. Деликатность, открытость и благожелательность проявлялись в личном общении, и не только в стенах кафедры или университета. Когда коллегам нужна была помощь, они всегда находили отклик в сердце Татьяны Анатольевны.

Живой яркий человек, любящий жизнь, умеющий шутить и спорить, ценящий в окружающих ум и профессионализм, она замечала и ценила красоту идей и логику смыслов, при этом оставаясь открытой миру повседневности. Она дорожила дружбой, любила и была любима, искренне интересовалась жизнью окружающих ее людей.

Уникальность Т. А. Кузнецовой – в многогранности и масштабе ее академических интересов. Всю жизнь она смело бралась за разработку трудных тем, требующих глубинного погружения в проблему.

Трудно поверить в такой безвременный уход...

И пусть она уже не сможет подать идею или исправить статью для своих учеников, но ее пример любви к науке и преданности делу, ее трудолюбие и стремление к максимальному результату поможет им принять самостоятельные правильные решения и гордо продолжать ее дело. Светлая память о Татьяне Анатольевне Кузнецовой останется навсегда в сердцах тех, кто имел возможность работать, учиться и общаться с ней.



Что остается от человека после окончания его земной жизни? Прежде всего это память... Каждое воспоминание о человеке – это квант – энергия для существования далекой звезды.

Мы помним...

**Коллектив кафедры микро- и нанотехники  
приборостроительного факультета БНТУ, г. Минск, Республика Беларусь**

«Жизнь – не страдание и не наслаждение,  
а дело, которое мы обязаны делать и честно довести его до конца»

*Алексис де Токвиль*

Придя в институт после вуза в 2003 г. и познакомившись с Татьяной, я впечатлилась тем, что взрослая женщина может по-молодежному носить джинсы и рюкзак. В то время я таких не встречала и была восхищена. То же и в общении: разница в возрасте не ощущалась, хотя поучиться у нее можно было многому. После полного трудового дня в Институте порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси она заходила в лабораторию нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси с неизменной бодрой улыбкой, чтобы проработать за атомно-силовым микроскопом еще несколько часов, зачастую до тех пор, пока охрана не попросит покинуть институт.

Татьяна умела все: шить безупречные наряды себе и близким, вплоть до вечерних; великолепно готовить; когда понадобилось, пошла на курсы и выучила английский (поскольку в вузе был немецкий). Какая бы задача ни стояла, стандартная или совсем нет, она просто брала и делала. Такое непростое это «просто»...

Обладая деликатным чувством юмора, она подмечала необычные детали в повседневной жизни. Как-то, рассказывая, что в Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси приходил корреспондент, отметила: «И на фото мы с Татьяной Владимировной невооруженным глазом рассматриваем наноалмазы».

Несколько раз мне негде было отметить свой день рождения, и тогда Татьяна приглашала меня в яблоневый сад рядом с ее домом. Я привозила угощение, и мы устраивали пикник в саду с ее семьей и моими подругами. В завершение Татьяна всех угощала кофе у себя дома. Однажды моя подруга почему-то не взяла с собой еду для своего маленького ребенка. Татьяна побежала домой и приготовила малышке молочную кашу. Вот таким она была человеком. Человечным.

**Светлана Олеговна АБЕТКОВСКАЯ**  
*научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий  
Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь*



Я познакомился с Татьяной Анатольевной Кузнецовой в Гомеле на конференции по атомно-силовой микроскопии в конце 1990-х годов. Татьяна привлекла мое внимание своим докладом. Уже не помню, о чем был доклад, да и докладчиков на конференциях много, а вот запомнилась именно она. Запомнилась, наверное, своей энергией, целеустремленностью, тем, как увлеченно рассказывала о своих результатах. Много времени прошло с той конференции, но помню до сих пор, что подумал в тот момент – вот мне бы такого сотрудника. Было сразу понятно, что Татьяна – настоящий ученый и исследователь. Но сложилось так, что Татьяна перешла работать из Института порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси в лабораторию нанопроцессов и технологий к С. А. Чижику в Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Вся дальнейшая ее деятельность была связана с зондовой микроскопией. Несомненно, выбор был обусловлен интересом к тому микромиру, который давал возможность рассмотреть атомно-силовой микроскоп. Были еще встречи уже в Минске, в Институте. Я понимаю, какое удовольствие испытывает ученый, когда получают достойные результаты. За время работы Татьяне Анатольевне посчастливилось поработать на разных микроскопах, включая самый современный сканирующий зондовый микроскоп от компании Брукер. Не сомневаюсь, что у Татьяны Анатольевны было очень много счастливых моментов, что научная работа занимала значительную часть ее жизни.

Считаю, что люди живы, пока о них помнят. Не только я, но и многие другие помнят Татьяну Анатольевну и с теплотой вспоминают общение с ней.

**Геннадий Константинович ЖАВНЕРКО**

*кандидат химических наук,  
заведующий отделом химии поверхности и нанотехнологий  
ООО «ИнтерНаноТехнологии», г. Минск, Республика Беларусь*

С Татьяной Анатольевной я пересекался в основном на конференциях. Хотя впоследствии довольно плотно общался во время работы над проектами, связанными со сканирующей зондовой микроскопией. Собственно, в первый раз с ней встретился и познакомился на конференции в Гродно – на 3-м Белорусском семинаре по сканирующей зондовой микроскопии в октябре 1998 г. Сергей Антонович Чижик и Валерий Владимирович Горбунов представили мне Татьяну Анатольевну Кузнецову. Как обычно на таких мероприятиях, провели тогда в компании вместе с ней несколько плодотворных в научном плане дней. И Татьяна Анатольевна поразила тогда своим искренним, как бы я это назвал, «включением» в процесс. Она всегда была готова поддержать «движение», развить какую-то идею, возникшую в ходе разговора или обсуждения. Но больше всего меня заинтересовала тогда другая, скажем так, бытовая особенность – у нее день рождения был на два дня раньше моего. Как по-

нимаете, запомнить это несложно, поэтому с той поры мы с ней каждый год непременно обменивались поздравлениями – сначала я, потом через два дня наносился «ответный удар». Было, как теперь говорят, мило. К сожалению, настал момент, когда звонить за два дня до моего дня рождения стало некому. Но телефонный номер под именем «Кузнецова Т. А.» все еще в моем списке контактов. Я понимаю, что, набрав его, я могу на кого-то попасть, но все равно пусть этот контакт, это имя остается.

**Андрей Анатольевич СУСЛОВ**

*кандидат технических наук,  
директор ОДО «Микротестмашины»,  
г. Гомель, Республика Беларусь*

Татьяна Анатольевна была личностью незаурядной. Обладая огромным трудолюбием, здоровой инициативой и высоким уровнем культуры, она умело взаимодействовала с командой и решала комплексные вопросы научно-исследовательского плана. У нее результат работы был на первом месте, она добивалась его сама и вела к этому других. Обладала уникальным умением мотивировать своих сотрудников на «трудовой подвиг», и при этом всегда показывала личный пример такого подхода. Честность и разумность, обязательность и требовательность, инициативность и скрупулезность в делах – вот черты, которыми можно ее охарактеризовать во взаимодействии с людьми. Требовательность прежде к себе, и потом к своим сотрудникам и коллегам.

**Дмитрий Анатольевич КОТОВ**

*кандидат технических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник Центра междисциплинарных исследований научно-исследовательской части БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь*

## ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

УДК 539.3

### СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ – КОМПЛЕКСНАЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА НАНОИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТИ

**С. А. Чижик, В. А. Лапицкая, С. О. Абетковская, В. В. Чикунов**

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

*Представлено развитие методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), демонстрируются новые подходы в комплексной характеристике материалов и тенденции развития СЗМ-методик, которые реализованы на отечественных приборах.*

**Ключевые слова:** сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), методика, характеристика, цифровой двойник, искусственный интеллект.

В течение почти полувекового развития сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) можно выделить период первоначального безраздельного восхищения возможностями нового метода диагностики в нанометровом масштабе, последующий период реализации способности строгого метрологического обеспечения в СЗМ-измерениях и период современного понимания важности комплексного применения СЗМ для максимально полной характеристики нанообъектов и материалов в поверхностных слоях с последующим переходом к технологиям нанотехнологий поверхности [1–5]. Эффективно дополняя современные подходы тонкого анализа материалов, сканирующая зондовая микроскопия открывает возможности, благодаря которым удастся по-новому «взглянуть» на традиционные технологии в материаловедении, в особенности тонкопленочном.

Максимальный эффект от использования СЗМ обеспечивается при сочетании подходов формирования многослойных мультиизображений (топография и изображение контрастов, рис. 1) и методик силовой спектроскопии.

Методики силовой спектроскопии (статической и динамической) предназначены для количественного определения физико-механических свойств материала на локальных нанометровых площадках путем внедрения острия зонда в приповерхностные слои (рис. 2).

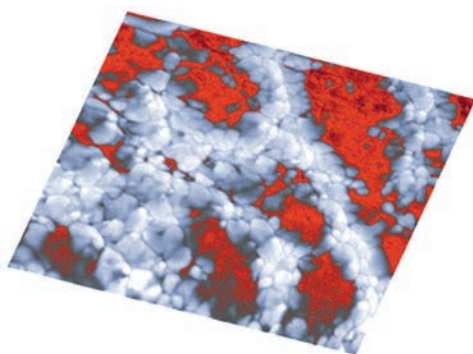


Рис. 1. Смешанное изображение: топография + изображение фазового сдвига для участка графитизации алмазоподобного покрытия ( $15 \times 15$  мкм)

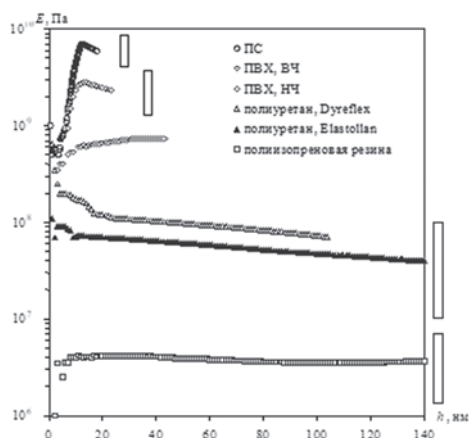


Рис. 2. Зависимость модуля упругости в поверхностных слоях от глубины деформирования для различных полимеров [6]

В работе демонстрируются новые подходы в комплексной СЗМ-характеризации материалов и тенденции развития СЗМ-методик, которые реализованы на отечественных приборах. Представляются традиционные (контактный, динамический режимы сканирования и силовая спектроскопия), а также оригинальные (нанотомография, наноизнашивание, наносверление и осциллирующая трибометрия) функции разработанных приборов (рис. 3, 4).

Количественная характеристика поверхностей с целью оценки локальных механических свойств с нанометровым разрешением является комплексной проблемой, включающей обеспечение корректности использования измерительного оборудования и решения метрологических вопросов СЗМ. Для

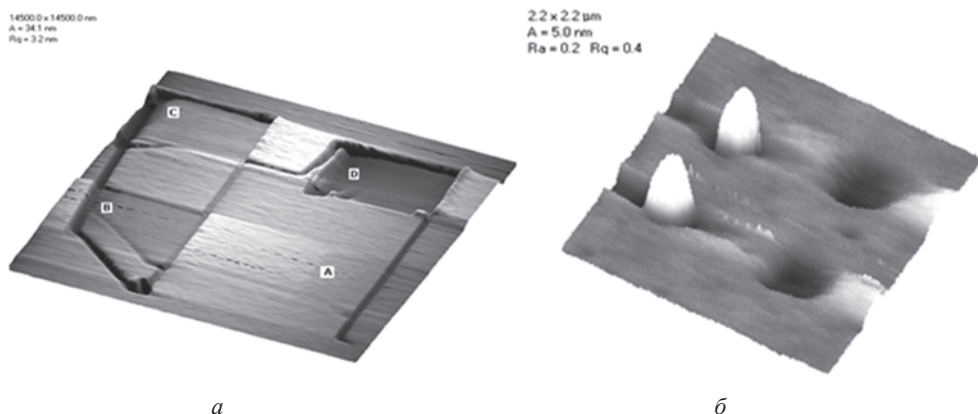


Рис. 3. Результаты испытаний материалов с помощью процедур наноизнашивания (а) и наносверления (б)

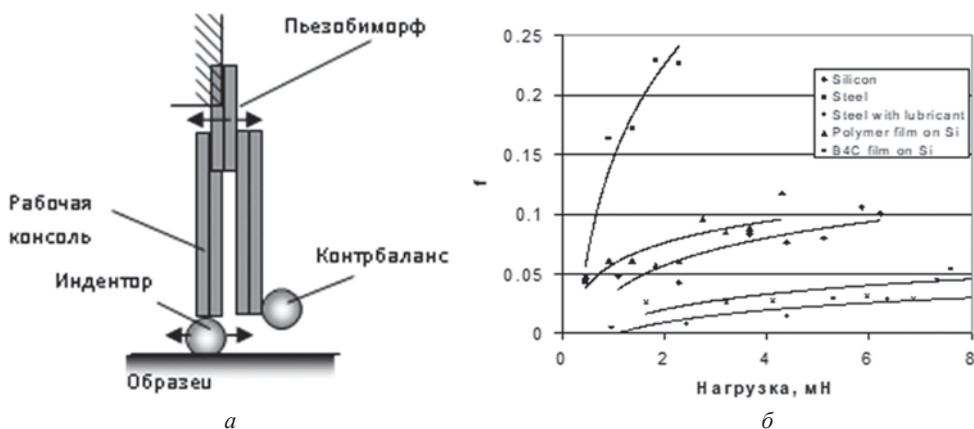


Рис. 4. Схема осциллирующего датчика (а) и результаты измерения коэффициента трения методом осциллирующей нанотрибологии (б)

правильной интерпретации результатов измерений создаются более адекватные модели статических и динамических взаимодействий в системе «острие – образец» и особенностей осцилляций кантилевера под их влиянием. Продолжается работа по созданию цифрового двойника атомно-силового микроскопа в контактном и динамическом режимах сканирования.

Представляется также перспективным использование СЗМ-данных для моделирования оптических и контактных процессов с учетом реальных рельефа, структуры и локальных физико-механических свойств поверхностных слоев (рис. 5). В данном случае важно создание конверторов передачи данных СЗМ-сканирования в популярные программные пакеты компьютерного моделирования и расчета.

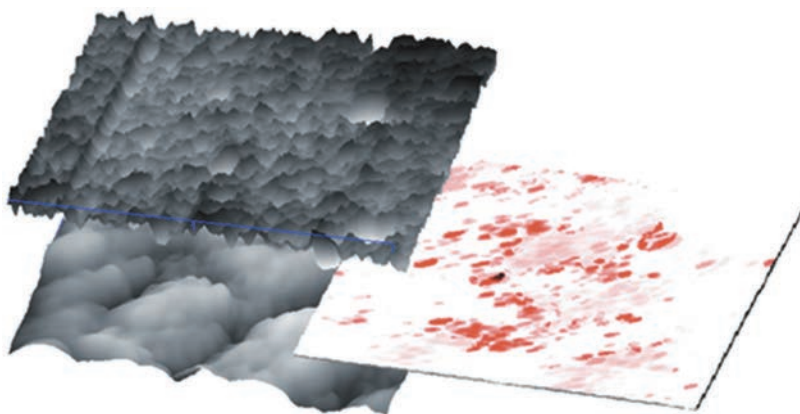


Рис. 5. Схема формирования фактической площади контакта в зоне контакта шероховатых поверхностей. Интенсивность цвета на изображении ФПК соответствует интенсивности фактического контактного давления

Обсуждаются также новые решения по совершенствованию СЗМ-оборудования в зависимости от областей применения: наноструктурное материаловедение, субмикронная электроника, клеточные технологии.

Несмотря на интенсивное развитие СЗМ, возможности метода не исчерпаны. Во многих задачах наноструктурного материаловедения метод СЗМ не имеет равноценных альтернатив, хотя его пока нельзя считать вполне метрологическим, в особенности применительно к наноккомпозитам.

Измерения на нанометровом масштабном уровне с использованием всего потенциала сканирующего зондового микроскопа пока не являются тривиальными и требуют реализации достаточно сложных функций калибровки, распознавания и исключения возможных артефактов в изображениях.

На современном этапе развития методов СЗМ следует рассматривать создание процедур «автооператор» и возможности алгоритмов искусственного интеллекта (ИИ) для более полного и так называемого «беспилотного» использования метода комплексного анализа поверхностных слоев материалов и более эффективного развития технологий наноинженерии поверхности. Подход потребует сотрудничества многих научных коллективов в формировании больших баз данных, согласовании форматов СЗМ-изображений для последующего совместного развития и использования преимуществ ИИ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание № 3.03.3).*

## Литература

1. Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Helvetica Physica Acta*. – 1982. – Vol. 55, No. 6. – P. 726–735.
2. Binnig, G. Atomic force microscopy / G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber // *Physical Review Letters*. – 1986. – Vol. 56, No. 9. – P. 930–933.
3. Bhushan, B. *Applied Scanning Probe Methods* / B. Bhushan, H. Fuchs, S. Hosaka. – Springer, 2002. – 475 p.
4. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.
5. Суслов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы / А. А. Суслов, С. А. Чижик // *Материалы, технологии, инструменты*. – 1997. – № 3. – С. 78–89.
6. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy / S. A. Chizhik, Z. Huang, V. V. Gorbunov [et al.] // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – P. 2606–2609.

## ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР

**В. Л. Миронов, Е. В. Скороходов, Д. А. Татарский**

*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*

*В докладе приводится обзор применения методов сканирующей зондовой микроскопии и лоренцевской просвечивающей электронной микроскопии для исследования магнитных состояний и резонансных колебаний намагниченности в планарных тонкопленочных ферромагнитных наноструктурах. В частности, обсуждаются управление доменной структурой пленок с перпендикулярной магнитной анизотропией, исследования магнитостатического взаимодействия в плотных массивах магнитных наночастиц, ферромагнитный резонанс в микрополосках, вихревые и антивихревые состояния, а также гиротропные колебания магнитных вихрей в ферромагнитных дисках.*

**Ключевые слова:** *ферромагнитные наноструктуры, магнитно-силовая микроскопия, лоренцевская микроскопия, магнитно-резонансная силовая микроскопия.*

Магнитные наноструктуры находят широкое применение в разнообразных приборах современной спинтроники. Традиционно малые магнитные частицы используются в магнитных системах сверхплотной записи и хранения информации. Информация в таких системах кодируется посредством ориентации магнитного момента частиц. Другой класс приборов – это малогабаритные датчики магнитных полей на основе туннельного магнитосопротивления, в которых выходной информацией служит угловая разориентация магнитных моментов соседних слоев. Кроме того, в последние годы очень большой интерес проявляется к малогабаритным генераторам микроволнового диапазона на основе спин-трансферных наноосцилляторов, в которых используются резонансные колебания намагниченности под действием спин-поляризованного тока.

Во всех вышеперечисленных системах используются сверхтонкие магнитные слои с субмикронными латеральными размерами. Контроль магнитных состояний таких объектов, изучение эффектов их перемагничивания под действием внешнего магнитного поля и спин-поляризованного тока накачки, а также исследование их резонансных свойств являются ключевыми проблемами, эффективно решаемыми с помощью различных методов зондовой электронной и силовой микроскопии. В настоящем обзоре приводятся результаты исследований разнообразных магнитных наноструктур в Институте физики микроструктур РАН за последние 15 лет.



В наших исследованиях использовались различные методы формирования магнитных наноструктур. Исходные слои ферромагнетиков наносились на подложки методом магнетронного осаждения с помощью высоковакуумного комплекса AJA-2200 (AJA International). Паттернированные массивы ферромагнитных элементов различной формы изготавливались методами электронной литографии и ионного травления с использованием литографа на базе сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50 VP с литографической приставкой ELPHY PLUS (Carl Zeiss). Атомно-силовая (АСМ) и магнитно-силовая (МСМ) микроскопия образцов проводилась на приборах серии SOLVER (НТ-МДТ). Распределения намагниченности исследовались также методом лоренцевской просвечивающей электронной микроскопии (ЛПЭМ) на микроскопе LIBRA 200 MC (Carl Zeiss). Резонансные свойства наноструктур исследовались с помощью магнитно-резонансного силового микроскопа (МРСМ), разработанного в ИФМ РАН [1].

Широкое применение в различных приборных структурах находят пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией. Эффективным управлением доменной структурой таких пленок является применение тонких покрытий с плоскостной анизотропией [2], а также облучение фокусированными ионными пучками [3]. В качестве примера на рис. 1 приведены МСМ-изображения участков многослойных пленок Co/Pt, покрытых тонким (1 нм) слоем Co и обработанных фокусированным пучком ионов  $\text{He}^+$ . Видно, что такие способы обработки существенно изменяют доменную структуру пленок.

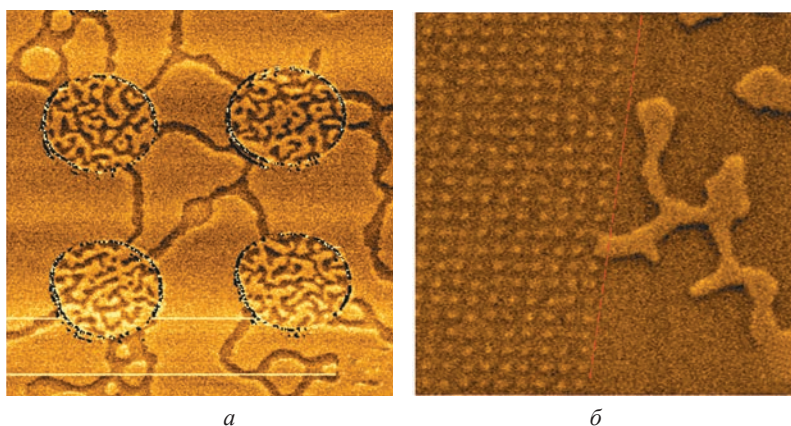


Рис. 1. *a* – МСМ-изображение пленки Co/Pt с дисками Co на поверхности;  
*б* – доменная структура пленки Co/Pt, облученной сфокусированным ионным пучком  
(левая половина образца)

Другим мощным инструментом управления магнитным состоянием является вариация формы нанообъектов. Сочетание электронной литографии и ионного травления позволяет реализовывать различные (в том числе и весьма экзотические) распределения намагниченности. На рис. 2, *a* представлен

упорядоченный массив треугольных частиц NiFe. Намагничивание в направлении сторон треугольников приводит к формированию магнитных вихрей с одинаковой закрученностью (рис. 2, б). Аналогично, на рис. 3 показана реализация антивихревых состояний в частицах Co крестообразной формы [4].

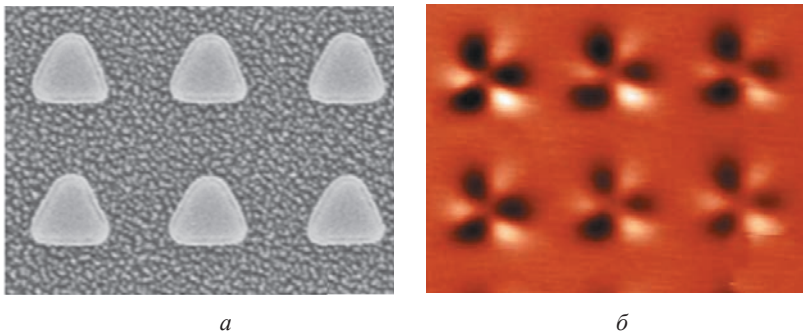


Рис. 2. *а* – ПЭМ-изображение массива треугольных частиц NiFe; *б* – МСМ-контраст, соответствующий магнитным вихрям с идентичной ориентацией завихренности

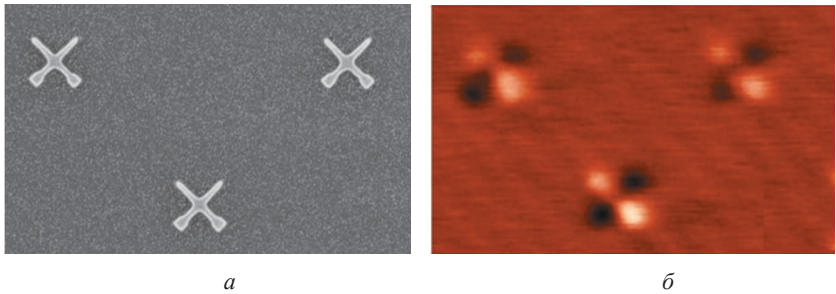


Рис. 3. *а* – ПЭМ-изображение крестообразных частиц Co; *б* – МСМ-изображения, соответствующие антивихревому распределению намагненности

Плотные упорядоченные массивы магнитных элементов с сильным магнитостатическим взаимодействием образуют экзотические системы – спиновый лед [5] (рис. 4, *а*). Данные системы обладают множеством метастабильных состояний и рассматриваются как возможные кандидаты для магнитных систем ассоциативной логики. Кроме того, на основе систем с магнитостатическим взаимодействием нами были предложены несколько типов магнитных логических ячеек. В качестве примера на рис. 4, *б* показана логическая ячейка, состоящая из ферромагнитной нанопроволоки и затвора в виде двух однодоменных наночастиц. Логические операции в такой ячейке связаны с пиннингом и депиннингом доменной стенки [6].

Одним из эффективных методов исследования вихревых состояний намагненности является ЛПЭМ. Распределение френелевского контраста позволяет однозначно судить о направлении завихренности магнитных вихрей. В качестве примера на рис. 5 приведены результаты ЛПЭМ-визуализации

вихревых состояний в перекрывающихся ферромагнитных дисках. На рис. 6 схематически показана гиротропная мода колебаний магнитного вихря и соответствующий экспериментальный МРСМ-спектр колебаний в области гиротропного резонанса.

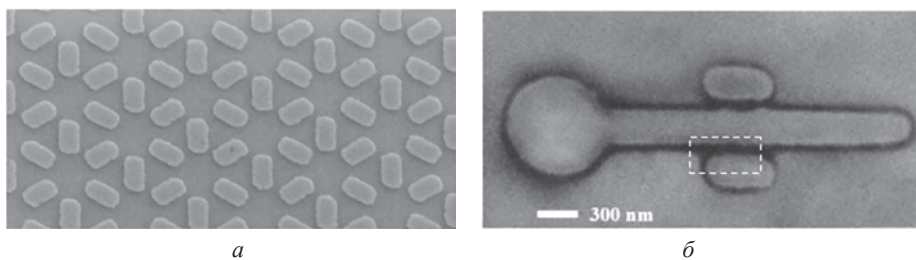


Рис. 4. *a* – ПЭМ-изображение частиц Со на гексагональной решетке; *б* – магнитная логическая ячейка на основе системы «частицы – нанопроволока»

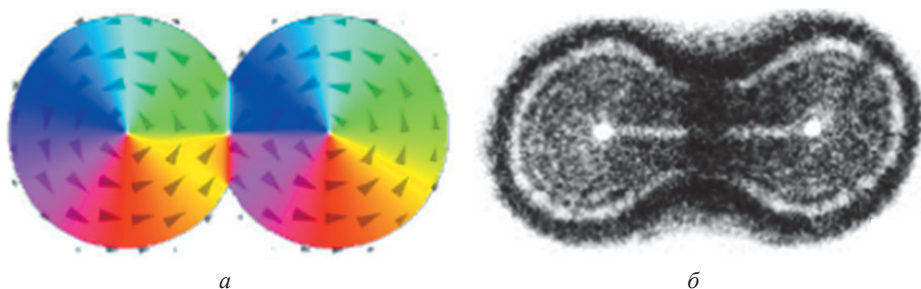


Рис. 5. Модельное вихревое распределение намагниченности (*a*) и экспериментальный френелевский ЛПЭМ контраста (*б*) в системе двух перекрывающихся дисков

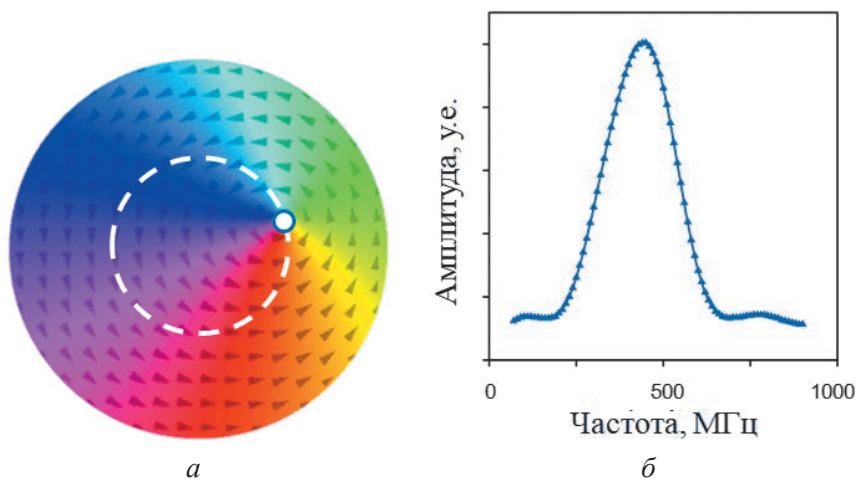


Рис. 6. *a* – магнитный вихрь. Пунктирной стрелкой обозначено движение кора вихря, соответствующее резонансной гиротропной моде колебаний; *б* – МРСМ-спектр резонансной гиротропной моды колебаний магнитного вихря в ферромагнитном диске

Повышенный интерес к вихревому состоянию в ферромагнитных дисках связан в настоящее время с развитием микроволновых генераторов на основе вихревых спин-трансферных наноосцилляторов. Применение методов МРСМ позволяет как исследовать резонансные частоты отдельных генераторов, так и изучать эффекты взаимодействия и синхронизации таких генераторов в массивах [7, 8].

### Литература

1. Магнитно-резонансный силовой микроскоп на базе зондового комплекса Solver-HV / Е. В. Скороходов, М. В. Сапожников, А. Н. Резник [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2018. – № 5. – С. 140–145.
2. Magnetic force microscopy of nanostructured Co/Pt multilayer films with perpendicular magnetization / O. L. Ermolaeva, N. S. Gusev, E. V. Skorohodov [et al.] // Materials. – 2017. – Vol. 10. – Art. 1034.
3. Artificial dense lattices of magnetic skyrmions / M. V. Sapozhnikov, Yu. V. Petrov, N. S. Gusev [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13. – Art. 99.
4. Antivortex state in crosslike nanomagnets / V. L. Mironov, O. L. Ermolaeva, S. A. Gusev [et al.] // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – Art. 094436.
5. Mironov, V. L. Magnetic states and ferromagnetic resonance in geometrically frustrated arrays of multilayer ferromagnetic nanoparticles ordered on triangular lattices / V. L. Mironov, E. V. Skorohodov, J. A. Blackman // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – Art. 184301.
6. Field-controlled domain wall pinning-depinning effects in ferromagnetic nanowire-nanoislands system / V. L. Mironov, O. L. Ermolaeva, E. V. Skorohodov, A. Yu. Klimov // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – Art. 144418.
7. Гиротропные колебания магнитных вихрей в двух взаимодействующих ферромагнитных дисках / Е. В. Скороходов, Д. А. Татарский, Р. В. Горев [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2023. – Т. 117, № 2. – С. 165–170.
8. Magnetic vortex states manipulation in overlapping ferromagnetic disks / D. A. Tatarskiy, A. N. Orlova, E. V. Skorokhodov [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 590. – Art. 171580.

УДК 537.525

## THE INFLUENCE OF SUBSTRATE BIAS VOLTAGE ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF ZrN COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

**B. Warcholinski<sup>1</sup>, T. A. Kuznetsova<sup>2</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>2</sup>, A. V. Khabarava<sup>2</sup>,  
S. A. Chizhik<sup>2</sup>, A. Gilewicz<sup>1</sup>, T. V. Hamzeleva<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland

<sup>2</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS  
of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus

*The substrate bias voltage ( $U_B$ ) plays an important role in the coating formation processes using the Physical Vapor Deposition method.  $U_B$  affects the morphology of the coatings as well as their physical properties, microhardness,*

*elastic modulus, stresses, as well as the structure and phase composition, microstructure or density. The obtained results can be used in developing wear-resistant coatings for friction units of various devices in mechanical engineering and instrument making, power engineering, and transport.*

**Keywords:** *coating, ZrN, magnetron deposition, morphology, grain size, mechanical properties, tribological properties, atomic force microscopy, nano-indentation.*

**Introduction.** Zirconium nitride is a material characterized by high hardness and corrosion resistance as well as good thermal properties, low resistivity [1–3], good chemical stability and a color regulated in the whole color palette. Therefore, they can be used as a protective coatings [4–6] and as a decorative coatings. By controlling deposition parameters of the coating deposition process as the reactive gas pressure or the substrate bias voltage, a different phase composition of the coatings and surface microstructure can be observed. The structure of the coating affects its mechanical and chemical properties. Increasing the negative substrate bias voltage during coating formation can lead to changes in the phase composition and microstructure of the coating, as well as the mechanical properties of the coatings. ZrN coatings can be prepared by various methods: pulsed laser deposition (PLD) [7, 8], ion beam assisted deposition (IBAD) [9] magnetron sputtering [1, 2, 4, 5, 10–13], plasma nitriding [14], cathodic arc evaporation [3, 15, 16], ion plating [17], HIPIMS [18]. The purpose of this research is to determine the effect of substrate bias voltage during deposition on the surface properties of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering.

**Materials and methods.** ZrN thin films were deposited on hardened, HS6-5-2 steel substrates by reactive magnetron sputtering system equipped in circular source and Zr (100 mm in diameter) targets in argon–nitrogen gas discharges. Thin film samples were deposited in the set corresponding to constant power and constant nitrogen flow rate of 4 sccm and different substrate bias voltage from –10 to –100 V. Argon flow, resulting in total gas pressure in the deposition chamber equals to 0.5 Pa. The coating thickness was 3  $\mu\text{m}$ . The phase composition of the coatings was characterized by of X-ray diffraction (XRD) with a glancing angle ( $\omega = 3^\circ$ ) and Bragg-Brentano geometry in the range of diffraction angles from  $20^\circ$  to  $100^\circ$ . The tests were performed on the X'Pert PANalytical diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The diffraction patterns were recorded under the same conditions. The surface morphology was investigated using the scanning electron microscope TESCAN MIRA3. The surface investigation of the coatings was carried out using Dimension FastScan atomic-force microscope (Bruker, USA) in the PeakForce Tapping QNM (Quantitative Nanoscale Mechanical Mapping) mode. The micro-hardness ( $H$ ) and the elasticity modulus ( $E$ ) were measured by Hysitron 750 Ubi nanoindenter (USA) via the indentation of a diamond Berkovich indenter with a curvature radius of 60 nm and load of 1–5 mN into the coating surface.  $H$  and  $E$  were calculated using Oliver-Pharr formula from the 9 experimental curves of

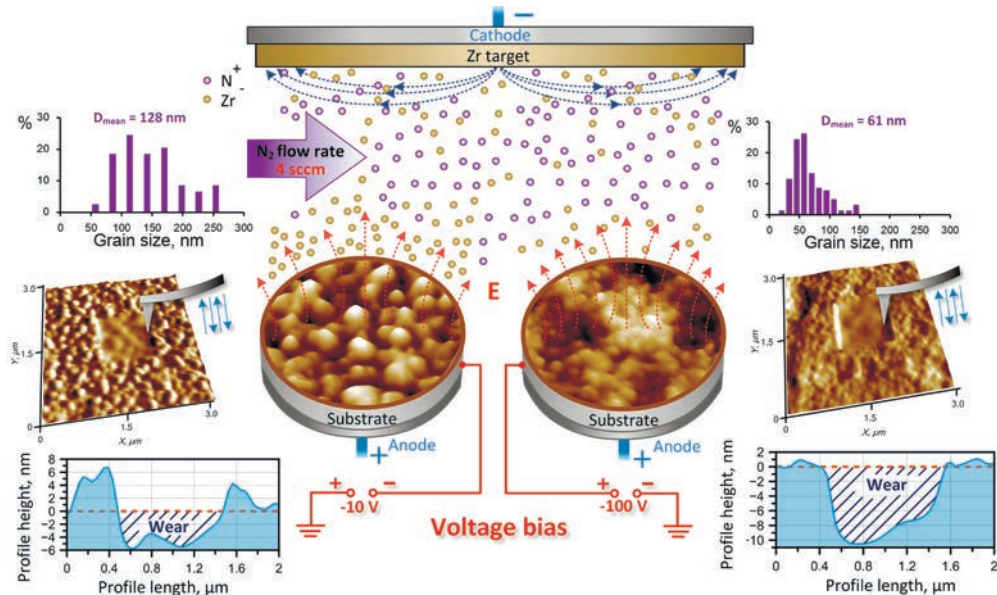


continuous recording of the applied load – indentation depth obtained at load of 5 mN on “flat” surface. The depth of indentation did not exceed 100 nm. To study the tribological characteristics of the coating surface, the Lateral Force Mode (LFM) AFM was applied using probes with a diamond tip on a D300 silicon console (manufactured by SCDprobes, Estonia) with the stiffness of 38.2 N/m.

**Results and discussion.** The effect of the substrate bias voltage  $U_B$  (from  $-10$  to  $-100$  V) during magnetron deposition on the structural-phase, mechanical and tribological properties of ZrN coatings was studied in the course of the research. According to the XRD results, the phase composition of the coatings is represented by the cubic phase of ZrN with the peaks of the highest intensity of orientation (111), (200), (220). The content of macroparticles on the coating surface decreases with increasing  $U_B$ . This is explained by the higher energy of the ions incident on the coating surface, which are capable of more effectively knocking out weakly bound macroparticles from the surface. It also explains the increase in the size of macroparticles with increasing  $U_B$ .

The surface microstructure is nanocrystalline. The grain size (nanocrystallites) in the coating increases to 180 nm when the bias voltage on the substrate changes from  $-10$  to  $-50$  V, and then decreases to 61 nm at  $-100$  V (figure). An increase in the mobility of adatoms and the surface diffusion of incident particles with increasing  $U_B$  leads to a decrease in the grain size and surface roughness (figure).

On the ZrN coating deposited at  $-100$  V, the correlation of the grain size and microhardness is fulfilled by the Hall-Petch law (increase in the microhardness and decrease in the grain size). On the coating deposited at  $-50$  V, the Hall-Petch effect is



Effect of ZrN coating deposition parameters on grain size and wear parameters

not the main mechanism of the coating strengthening – there is an increase in the grain size and microhardness, which is associated with the compaction of the structure due to the evolution of the preferred orientations (111), (200) and (220).

The highest wear was shown by the ZrN coating deposited at –100 V, which is associated with the low  $H/E$  coefficient, showing the low elastic behavior of the coating under contact with a load. The best wear resistance was shown by the ZrN coating deposited at –10 V (figure).

**Conclusion.** Thus, the studies of the structural-phase composition, mechanical and tribological properties of ZrN coatings deposited by the magnetron method with a change in the substrate bias voltage from –10 to –100 V were carried out.

*This research was support by the grant of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research No. T2IMS-029. Publication partly financed by the National Centre for Research and Development, Poland, BIOSTRATEG3/344303/14/NCBR/2018.*

## References

1. Liu, C. P. Systematic study of the evolution of texture and electrical properties of ZrN thin films by reactive DC magnetron sputtering / C. P. Liu, H. G. Yan // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 444. – P. 111–119.
2. Subramanian, B. Microstructural, Tribological and Electrochemical Corrosion Studies on Reactive DC Magnetron Sputtered Zirconium Nitride Films with Zr Interlayer on Steel / B. Subramanian, V. Swaminathan, M. Jayachandran // *Metals and Materials International*. – 2012. – Vol. 18. – P. 957–964.
3. Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films / S. Khan, M. Mehmood, I. Ahmad [et al.] // *Materials Science Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 30. – P. 486–493.
4. Deposition and properties of ZrN<sub>x</sub> films produced by radio frequency reactive magnetron sputtering / A. Rizzo, M. A. Signore, L. Mirengi, D. Dimaio // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515. – P. 1486–1493.
5. Effect of substrate temperature on structural and materials properties of zirconium nitride films on D9 steel substrates / K. Ashok, B. Subramanian, P. Kuppusami, M. Jayachandran // *Crystal Research and Technology*. – 2009. – Vol. 44, No. 5. – P. 511–516.
6. Effect of ZrN and Mo–N Coatings and Sulfacyanization on Wear of Wood-Cutting Knives / A. K. Kuleshov, V. V. Uglov, D. P. Rusalsky [et al.] // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35. – P. 201–209.
7. ZrN, Zr<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N and Zr<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N thin films – novel materials for hard coatings grown using pulsed laser deposition / H. Spillmann, P. R. Willmott, M. Morstein, P. J. Uggowitzer // *Applied Physics A*. – 2001. – Vol. 73. – P. 441–450.
8. The effect of deposition atmosphere on the chemical composition of TiN and ZrN thin films grown by pulsed laser deposition / D. Craciun, G. Socol, N. Stefan [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 302. – P. 124–128.
9. Ma, C. H. A study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition / C. H. Ma, J. H. Huang, H. Chen // *Surface and Coatinds Technology*. – 2000. – Vol. 133. – P. 289–294.
10. Effects of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of ZrN films deposited by magnetron sputtering / L. Shaochen, Z. Jian, Z. Ruihua [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 105. – P. 231–236.
11. Mechanical and tribological characteristics of zirconium based ceramic coatings for micro-bearing application / B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka [et al.] // *Problems of Atomic Science and Technology: Plasma Physics*. – 2014. – Vol. 6, No. 20. – P. 219–222.



12. Variation of color in Zirconium nitride thin films prepared at high Ar flow rates with reactive dc magnetron sputtering / P. Klumdong, A. Buranawong, S. Chaiyakun, P. Limsuwan // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 32. – P. 916–921.
13. Characterization of Zirconium Nitride Films Sputter Deposited with an Extensive Range of Nitrogen Flow Rates / N. Farkas, G. Zhang, R. D. Ramsier [et al.] // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2008. – Vol. 26, No. 2. – P. 297–301.
14. Nitrogen and oxygen transport and reactions during plasma nitridation of zirconium thin films / L. Pichon, A. Straboni, T. Girardeau [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – P. 925–932.
15. Kadlec, J. Study of Biocompatible ZrN and ZrN/DLC Coating Deposited on Medical Tools / J. Kadlec, Z. Joska, J. Kadlec Jr. // *ECS Transactions*. – 2014. – Vol. 48, No. 1. – P. 315–318.
16. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films / S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, B. Mishra // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 415. – P. 187–194.
17. Effect of film thickness on the structure and properties of nanocrystalline ZrN thin films produced by ion plating / J. H. Huang, H. C. Yang, X. J. Guo, G. P. Yu // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 195. – P. 204–213.
18. ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and cathodic arc techniques / Y. Purandare, A. Ehasarian, A. Santana, P. Hovsepian // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2014. – Vol. 32. – Art. 031507.

УДК 538.9

## КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ И ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ

**А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов, И. П. Макарова**

*Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*Изложены подходы к исследованию водородсодержащих соединений, принадлежащих к семейству кристаллов-суперпротоников. Приведены результаты диагностики изоструктурных кристаллов гидросульфат-фосфатов цезия  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  методами микроскопии и структурного анализа. Рассматриваются применения контактных и бесконтактных методик атомно-силовой микроскопии (АСМ) для изучения поверхности и локальных электрических характеристик кристаллов. На основе сопоставления результатов исследований электропроводности и структуры обнаружено увеличение проводимости, связанное с образованием суперпротонных фаз и изменением системы водородных связей. Полученная информация о реальной и атомной структуре, проводимости, стабильности и фазовых превращениях имеет важное значение для планирования дальнейших экспериментальных исследований, а также для разработки композитных материалов на основе данных соединений.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, кристаллы, суперпротонный фазовый переход, водородные связи, вольт-амперная характеристика, проводимость, реальная структура.

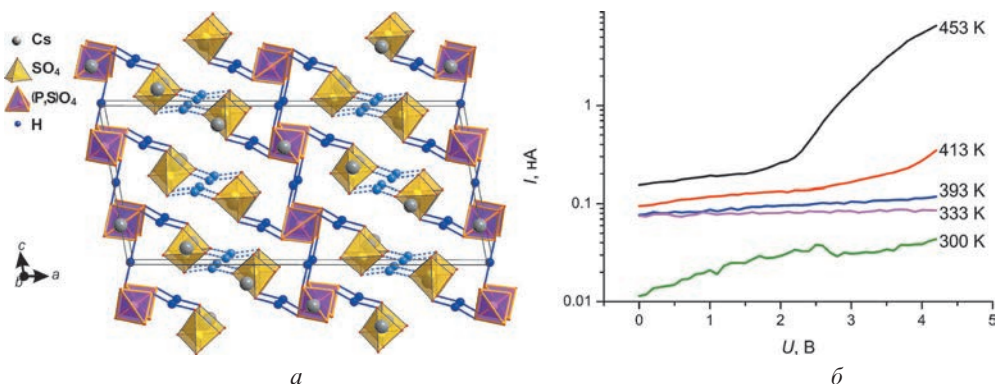
**Введение.** Кристаллы-суперпротоны представляют семейство с общей формулой  $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ), в котором наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением протонной проводимости порядка  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температурах до 500 К, обусловленной формированием системы динамически разупорядоченных водородных связей. Практические применения кристаллов связаны с разработками в области водородной энергетики для различных электрохимических устройств, включая протонообменные мембраны среднетемпературных топливных элементов [1–4].

*Цель работы* заключалась в развитии и применении методов диагностики водородсодержащих кристаллов с использованием методов микроскопии и структурного анализа для выяснения влияния водородной подсистемы на их физико-химические свойства и создания новых материалов и композитов на их основе. С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнены исследования реальной структуры и локальных электрических свойств кристаллов-суперпротонов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ , полученных в водно-солевой системе  $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - H_2O$ . В ходе работы важно было оценить возможности методик АСМ для данного класса соединений, установить степень соответствия полученных экспериментальных данных с результатами измерений структурно-чувствительными методами, основанными на других физических принципах.

**Результаты и обсуждение.** Для изучения кристаллов водородсодержащих соединений в условиях воздушной среды с переменной влажностью и температурой использовали контактные и бесконтактные методики электрической АСМ. Температурные измерения локальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводили на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры ( $T$ ) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне  $(298 \pm 5) \text{ К}$  составляла  $\pm 0,05 \text{ К}$ , относительной влажности воздуха – в пределах  $(35 \pm 1) \%$ ).

Монокристаллы  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  выращены из водных растворов методом управляемого снижения температуры насыщенного раствора. Атомная структура кристаллов, определенная по данным структурного анализа с использованием рентгеновского излучения и нейтронов, показана на рисунке, а [5]. При комнатной температуре кристаллы имеют моноклинную симметрию и пространственную группу  $C2/c$ . Различие кристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  заключается в замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров  $PO_4$  на  $SO_4$  и, соответственно, уменьшении количества водорода на один атом. Штриховыми линиями выделены водородные связи с разупорядоченной позицией Н. Плоскости (100), проходящие через эти водородные связи, являются наиболее вероятными поверхностями раскола образцов.

Экспериментальные данные о локализации атомов водорода и системе водородных связей послужили надежной основой для установления корреляций между атомной структурой, реальным строением и локальными электрическими характеристиками кристаллов [6, 7]. Методом АСМ изучена основная поверхность кристаллов, перпендикулярная оси  $a$ , определены особенности кристаллических фаз до и после воздействия температуры и электрических полей. Показано, что исследуемая поверхность кристаллов наиболее подвержена изменениям и перестройкам, поскольку уже ее формирование связано с разрывом разупорядоченных водородных связей, соединяющих группы  $\text{SO}_4$ , которые из-за участия только двух атомов кислорода в этих водородных связях могут совершать реориентационные колебания. Для изучения температурной зависимости электропроводности от состава соединений были измерены локальные ВАХ вдоль оси  $a$  при ступенчатом нагреве образцов от 300 до 450 К (рисунок, б). Обнаружено увеличение проводимости для  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  на два и три порядка соответственно. Получено подтверждение образования высокотемпературных проводящих фаз в исследуемых соединениях методом АСМ.



Кристаллы  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ : а – атомная структура при комнатной температуре (показаны тетраэдры  $\text{SO}_4$  и  $(\text{P,S})\text{O}_4$ , соединенные водородными связями, и расположение атомов Cs и H); б – локальные ВАХ образцов  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , зарегистрированные вдоль оси  $a$

С помощью проводящей атомно-силовой микроскопии и сканирующей микроскопии Кельвина получена информация о топографических и электрических особенностях кристаллических фаз до и после воздействия температуры и электрических полей. Поверхность таких образцов характеризуется однородным распределением положительного электростатического потенциала в микро- и наномасштабах и достаточно устойчива к воздействию атмосферной влаги и электрических полей. Кристалл  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  не реагирует на подачу напряжения на АСМ-зонд до 40 В в течение 10 с (выше – переключается под зондом). Образец  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  менее устойчив и переключается уже при 15 В и разрушается при 25 В.

**Заключение.** Разработан комплексный подход к исследованию реальной структуры, фазовых переходов и электрических свойств кристаллов-суперпротоников на основе кислых солей щелочных металлов методами атомно-силовой микроскопии, оптической поляризационной микроскопии и структурного анализа. Сочетание методов позволяет установить корреляцию между составом, степенью разупорядочения структуры (реальной и атомной) и величиной протонной проводимости кристаллов. На основе сопоставления результатов исследований электропроводности и структуры обнаружено увеличение проводимости, связанное с образованием суперпротонных фаз и изменением систем водородных связей. Методом АСМ получена дополнительная информация о функциональных свойствах изучаемых материалов.

*Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». В части атомно-силовой микроскопии работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».*

## Литература

1. Kreuer, K.-D. Proton conductivity: materials and applications / K.-D. Kreuer // Chemistry of Materials. – 1996. – Vol. 8. – P. 610–641.
2. Dupuis, A.-C. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: materials and experimental techniques / A.-C. Dupuis // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56. – P. 289–327.
3. A review on phosphate based, solid state, protonic conductors for intermediate temperature fuel cells / O. Paschos, J. Kunze, U. Stimming, F. Maglia // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23. – Art. 234110.
4. Colombari, P. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches / P. Colombari // Solid State Ionics. – 2019. – Vol. 334. – P. 125–144.
5. Features of the crystal structure and surface of superprotonic conductor caesium hydrogen sulfate phosphate / I. P. Makarova, N. N. Isakova, A. I. Kalyukanov [et al.] // Acta Crystallographica. B. – 2024. – Vol. 80. – P. 201–207.
6. Проводимость и реальная структура кристаллов гидросульфатфосфатов цезия / Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, И. П. Макарова, В. А. Коморников // Кристаллография. – 2024. – Т. 69, № 3. – С. 470–475.
7. Кристаллы гидросульфатфосфатов цезия: проводимость и реальная структура при повышении температуры / Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, И. П. Макарова [и др.] // Кристаллография. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 84–89.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КВАНТОВАНИЯ ЗАРЯДА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ КЕЛЬВИН-ЗОНД-МИКРОСКОПИИ

А. В. Анкудинов<sup>1</sup>, А. С. Власов<sup>1</sup>, М. С. Дунаевский<sup>1</sup>,  
В. Ю. Аксенов<sup>1</sup>, И. В. Илькив<sup>2</sup>, А. В. Малевская<sup>1</sup>, В. Д. Родин<sup>1</sup>,  
А. С. Щенин<sup>1</sup>, А. М. Минтаиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Академический университет имени Ж. И. Алферова, Санкт-Петербург, Россия

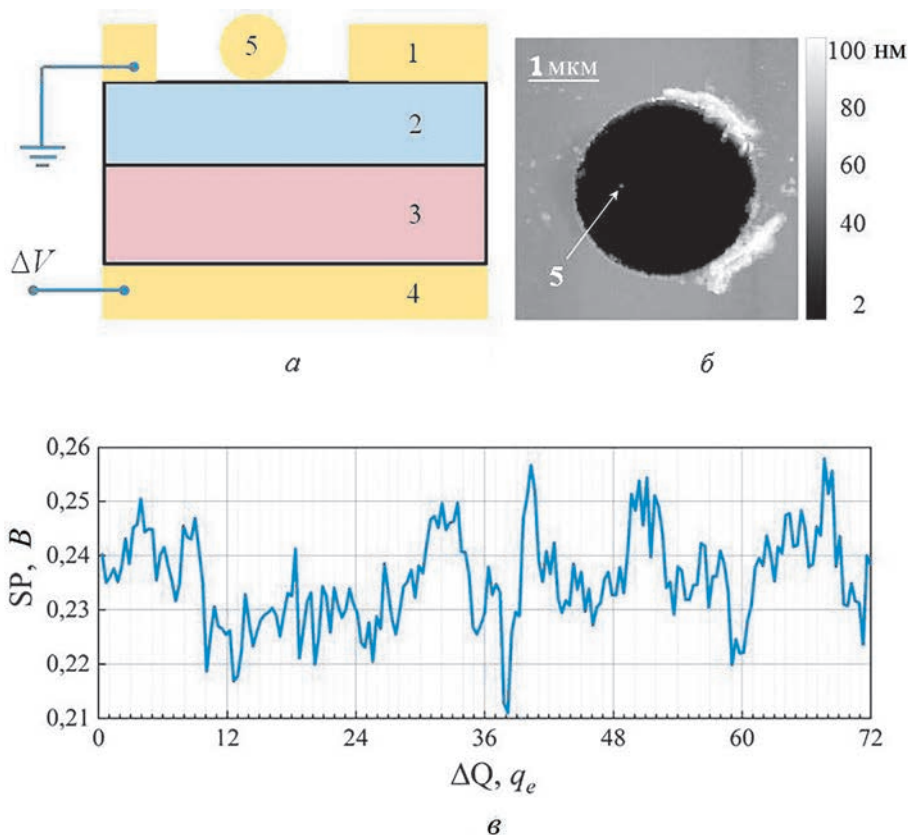
*В докладе представлены результаты исследований зарядовых состояний металлических наночастичек с чувствительностью в доли элементарного заряда.*

**Ключевые слова:** квантование электрического заряда.

Значение заряда электрона, мало отличное от современного, определил в начале двадцатого века Милликен, анализирувавший падение микронных капелек масла, включая и выключая вертикальное электрическое поле [1]. Квантование электрического заряда – это эмпирический закон, и полвека спустя обсуждалась возможность обнаружения свободных кварков [2] с дробным (по отношению к электрону) зарядом. Проводились также и эксперименты [3]: исследовались подвешенные в магнитном поле субмиллиметровые диамагнитные частички, которые, как было обнаружено, занимали при включении электрического поля дискретные положения равновесия, соответствующие элементарным скачкам заряда на них. Заряд частичек, следуя Милликену, пытались менять скачками в потоке ионов воздуха, производимом рентгеновским излучением и приложенным электрическим полем.

Мы исследовали значения электрического потенциала над наночастичками Au на изоляторе. Изучались коллоидные частички с характерными диаметрами 20, 40 и 80 нм. Применялся метод сканирующей кельвин-зонд-микроскопии (СКЗМ) в атмосферных и форвакуумных условиях. Использовались режимы амплитудной и фазовой модуляции (АМ и ФМ СКЗМ). Режим ФМ СКЗМ, показывая по сравнению с АМ СКЗМ примерно в два раза худшее отношение сигнал – шум, правильное тем не менее определял перепады потенциала над субмикронными участками поверхности. Управлять зарядовым состоянием частичек помогала специальная конструкция образца (рисунок, а) в виде конденсатора на основе кремния с толстым,  $\cong 1,4$  мкм, термическим окислом в качестве изолирующего диэлектрика и перфорированным верхним электродом. Меняя потенциал нижнего сплошного электрода при заземленном верхнем, полный поверхностный заряд отверстий микронного диаметра

можно было плавно регулировать на уровне десятых долей элементарного заряда. Подача развертки потенциала усиливала временные осцилляции потенциала над частичкой Au, уединенной внутри такого отверстия. Например, измеренные на высоте 20 нм над частичкой Au диаметром 40 нм в режиме АМ СКЗМ осцилляции амплитудой 10 мВ отражают, как мы полагаем, элементарные скачки заряда на ней (рисунок, в).



а – схема плавного регулирования заряда металлической частички 5: плоский конденсатор из кремния 3 с толстым,  $d \cong 1,4$  мкм, термическим окислом 2 и перфорированным верхним контактом 1; б – АСМ-изображение области верхнего контакта с отверстием,  $D \cong 3,4$  мкм, с уединенной частичкой Au диаметром 40 нм внутри (5); в – измеренный в режиме АМ СКЗМ временной скан сигнала поверхностного потенциала (SP) на высоте 20 нм над частичкой, подавая на нижний контакт 4 развертку  $\Delta V = 200$  мВ со скоростью 0,5 мВ/с, определяет примерно 400 с, затраченных на регистрацию скана, по горизонтали отложены соответствующие  $\Delta V$  изменения полного поверхностного заряда отверстия  $\Delta Q = \epsilon_0 \pi D^2 \Delta V / 4d$  (максимальное значение, пренебрегающее электрическим полем снаружи). Использовался зонд CSG30/Pt

Оценим экспериментальный сигнал, считая форму 40-нанометровой частички сферической (высота частички равна ее диаметру) и учитывая, что потенциал измерялся на высоте  $h = 20$  нм над поверхностью образца. Один элек-



трон, захваченный на металлический шарик,  $R = 20$  нм, лежащий на  $\text{SiO}_2$ ,  $\epsilon = 4$ , меняет электростатический потенциал на высоте  $h$  над шариком на величину [4]:

$$\varphi = q_e (4\pi\epsilon_0)^{-1} [(R + h)^{-1} - (\epsilon - 1)(\epsilon + 1)^{-1}(3R + h)^{-1}] \cong 25 \text{ мВ}.$$

В данных измерений характерный размах осцилляций,  $\Delta SP = 10$  мВ, в два с половиной раза меньше оценки. Поскольку использовался в режим АМ СКЗМ, реальные изменения потенциала могут быть занижены. Как оказалось в данном эксперименте, режим ФМ СКЗМ, имея в два раза худшее соотношение сигнал – шум, более корректно определял перепады SP-сигнала над субмикронными участками образца. С учетом этого реальные изменения потенциала над частичкой на рисунке, в будут как минимум в два раза больше ( $\cong 20$  мВ).

В сумме это дает нам основание связывать 10 мВ осцилляции с одноэлектронными скачками заряда на 40-нанометровой частичке. Приведенные данные также показывают высокую чувствительность СКЗМ-детектирования заряда.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-22-20014 и гранта СПбНФ 24-22-20014 (А. В. Анкудинов, В. Д. Родин, А. М. Минтаиров).*

## Литература

1. Милликен, Р. Электроны, протоны, фотоны, нейтроны и космические лучи / Р. Милликен. – М. : Гос. объедин. науч.-техн. изд-во НКТП СССР, 1939. – 310 с.
2. Зельдович, Я. Б. «Горячая» модель Вселенной / Я. Б. Зельдович // УФН. – 1966. – Т. 89, № 4. – С. 647–668.
3. Брагинский, В. Б. Физические эксперименты с пробными телами / В. Б. Брагинский. – М. : Наука, 1970. – 136 с.
4. Сивухин, Д. В. Общий курс физики : учеб. пособие для вузов : в 5 т. / Д. В. Сивухин. – М. : Физматлит ; Изд-во МФТИ, 2004. – Т. 3 : Электричество. – 656 с.

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЕГМЕНТНЫХ  
СОПОЛИУРЕТАНИМИДОВ:  
МОРФОЛОГИЯ, ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ  
И ЛОКАЛЬНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Т. Е. Суханова<sup>1,2</sup>, Т. А. Кузнецова<sup>3</sup>, В. А. Лапицкая<sup>3</sup>,  
М. Э. Вылегжанина<sup>1</sup>, В. М. Светличный<sup>1</sup>, А. Л. Диденко<sup>1</sup>, А. А. Кутин<sup>1</sup>,  
С. А. Чижик<sup>3</sup>, В. В. Кудрявцев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт  
высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ «Научно-исследовательский институт синтетического каучука  
имени академика С. В. Лебедева», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

*В работе приведен обзор результатов получения и исследования широкого ряда нанокomпозиционных пленок сегментных сополиуретанимидов (соПУИ), модифицированных наночастицами различной природы, структуры и морфологии. В качестве модификаторов использовали одностенные углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен, наночастицы дисульфида или диселенида вольфрама, при этом их концентрацию в пленках соПУИ изменяли в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%. Для определения морфологии, локальных механических и трибологических свойств синтезированных пленок использовали комплекс зондовых методов: атомно-силовую и растровую электронную микроскопию, наноиндентирование и нанотрибологию. Установлено, что модифицированные пленки соПУИ, благодаря специфической мультиблочной морфологии, обладают хорошими механическими и трибологическими свойствами (коэффициенты трения менее 0,05 и высокая износостойкость), что делает их перспективными для использования в различных сферах человеческой деятельности.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, наноиндентирование, нанотрибология, сополиуретанимиды, сегментные мультиблочные сополимеры, нанокomпозиты, морфология, локальные механические и нано- и микротрибологические свойства.

**Введение.** В последнее время при создании новых полимерных материалов класса термозластопластов и нанокomпозитов на их основе с высокими эксплуатационными характеристиками, способных надежно работать в экстремальных условиях, внимание исследователей привлекают мультиблочные (сегментные) сополимеры, цепи которых содержат жесткие и гибкие блоки. Такая специфическая химическая структура определяет их уникальные меха-

нические свойства – эластичность в широкой температурной области и отсутствие хрупкости. Особое место среди термоэластопластов занимают сегментные сополимеры, содержащие жесткие имидные блоки и гибкие блоки простых или сложных алифатических эфиров или полиуретанов – сополиуретанимиды (соПУИ). Варьирование химического строения и длины жестких и гибких блоков, а также их соотношения в цепях оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру, физико-механические, вязкоупругие, термические и многие другие свойства этих материалов.

Нами в ходе выполнения совместного российско-белорусского проекта РФФИ-БРФФИ разработан и детально охарактеризован широкий спектр имидсодержащих мультиблочных (сегментных) соПУИ, содержащих различные наномодификаторы [1–7]. Это, во-первых, углеродные наночастицы разной геометрии, структуры и морфологии: одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ), нановолокна (УНВ) или графен, во-вторых, наночастицы дисульфида или диселенида вольфрама ( $WS_2$  и  $WSe_2$ ). Концентрация наполнителей изменялась в диапазоне от 0,1 до 10 мас. %.

Целью данной работы является сопоставление и обобщение результатов комплексной диагностики синтезированных соПУИ и нанокompозитов на их основе на нано-, мезо- и микроуровнях, проведенной методами атомно-силовой (АСМ) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), наноиндентирования (НИ) и нанотрибологии (НТ).

**Результаты и обсуждение.** Проведенные исследования позволили установить корреляции между параметрами синтеза, химической структурой и составом синтезированных соПУИ, а также формой, размерами, структурой, морфологией, концентрацией вводимых наночастиц и их распределением в матрице. Кроме того, в работе исследовали влияние природы подложки (стекло, фторопласт, алюминиевая фольга или полиимидная пленка), на которую отливали исходные и модифицированные пленки соПУИ, на структурно-морфологические, физико-механические и трибологические характеристики формирующихся наноматериалов [1–7].

Эксперименты по введению в синтезированные сегментные соПУИ углеродных наночастиц разной морфологии и разных размеров, ОСУНТ, УНВ и графена, показали недостаточно хорошую совместимость этих углеродных наполнителей с матрицей соПУИ и формирование достаточно крупных агрегатов в некоторых случаях, например при использовании (Р-2300ТДИ-Р)СОД-п в качестве матрицы. Агрегаты хорошо видны при АСМ-, РЭМ- и ПЭМ-исследованиях [1, 2, 6].

В качестве примера на рис. 1 приведены АСМ-изображения ( $5 \times 5$  мкм) свободной поверхности пленок соПУИ на основе матрицы (Р-2300ТДИ-Р)СОД-п в исходном состоянии (а) и после модификации ОСУНТ (1 мас.%, б), УНВ (1 мас.%, в) и графеном (1 мас.%, г). Видно, что ОСУНТ (рис. 1, б) распределены неравномерно: островки, представляющие собой агрегаты из нескольких

ОСУНТ, возвышаются над поверхностью полимерной пленки. Они случайным образом распределены по поверхности пленки и располагаются на расстоянии в несколько микрометров друг от друга. Также частицы графена неравномерно распределены на поверхности (рис. 1, *з*) и в объеме композита: на низкотемпературных сколах пленок хорошо видны пачки из нескольких графеновых слоев [6]. Напротив, УНВ достаточно равномерно распределены как на поверхности, так и в объеме модифицированной соПУИ-пленки (рис. 1, *в*).

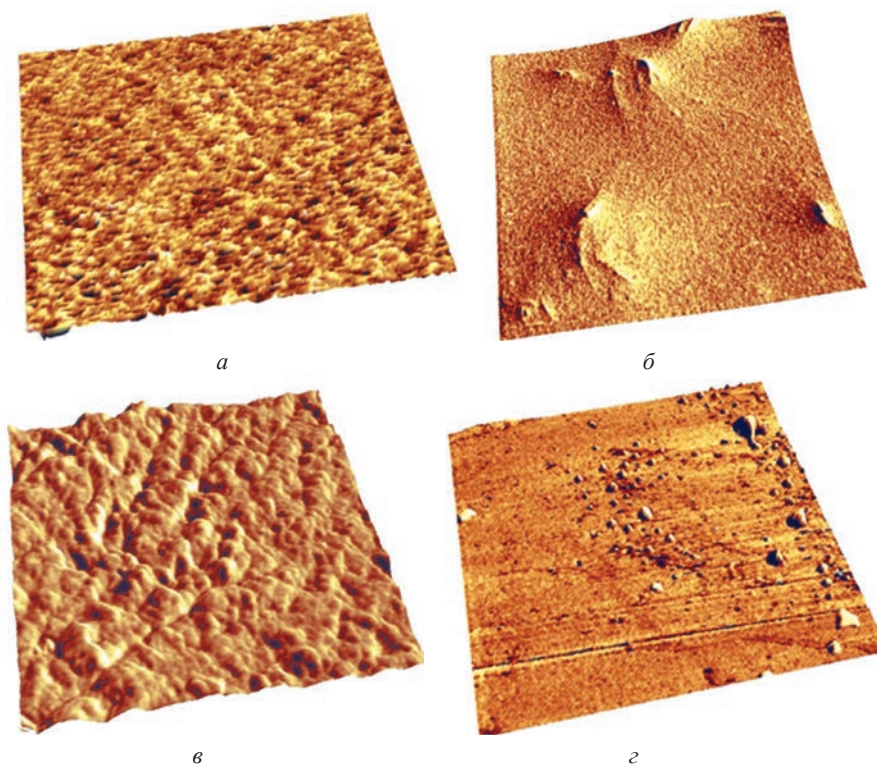


Рис. 1. АСМ-изображения ( $5 \times 5$  мкм) поверхности соПУИ на основе матрицы (Р-2300ТДИ-Р) СОД-п: *а* – свободная поверхность исходной матрицы; *б* – свободная поверхность нанокompозита, содержащего 1 мас.% ОСУНТ; *в* – свободная поверхность нанокompозита, содержащего 1 мас.% УНВ; *з* – свободная поверхность нанокompозита, содержащего 1 мас.% графена

Показано, что в зависимости от уровня адгезии к подложке модифицированной соПУИ-пленки, образующейся при сушке раствора и последующей термообработке, реализуется различная степень плоскостной ориентации макромолекул сополимера, что напрямую сказывается на его физико-механических и трибологических характеристиках.

Испытания на износ и изучение продуктов износа и поверхностей после трибологических испытаний методами АСМ и РЭМ модифицированных соПУИ-пленок показали существенное влияние природы полимера на величину

износа. Так, например, оценка степени износа нанокompозитов на основе двух различных матриц, (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОД-п и (P-2300ТДИ-Р)СОД-п, содержащих 1 мас.% ОСУНТ, выявила значительно меньший износ нанокompозита на основе матрицы (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОД-п по сравнению с нанокompозитом на основе (P-2300ТДИ-Р)СОД-п (рис. 2). Глубина износа в первом случае составила 160 нм, тогда как во втором случае он превысил 400 нм при той же нагрузке и скорости движения зонда. АСМ-визуализация продуктов износа показала, что в обоих случаях продуктами износа являются не отдельные частицы, а слои нанометровой толщины, которые слипаются в единый конгломерат из-за высокой поверхностной энергии и сил адгезии. Общая толщина навала из продуктов износа в первом образце составила около 300 нм, а во втором – более 1000 нм. В процессе износа были также определены зависимости силы трения и коэффициентов трения от пути трения при 600 циклах сканирования.

АСМ-исследование позволило выявить формирование зеренной структуры с размером зерна 100–200 нм на поверхности после трибоиспытаний и отдельные плоские частицы размерами 500–1000 нм в продуктах износа нанокompозита на основе матрицы (P-2300ТДИ-Р)СОД-п с 1 мас.% ОСУНТ. С другой стороны, на поверхности износа нанокompозита на основе матрицы (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОД-п, содержащего 1 мас.% ОСУНТ, зеренной структуры выявить не удалось, что указывает на перемещение материала тонкими нанометровыми слоями.

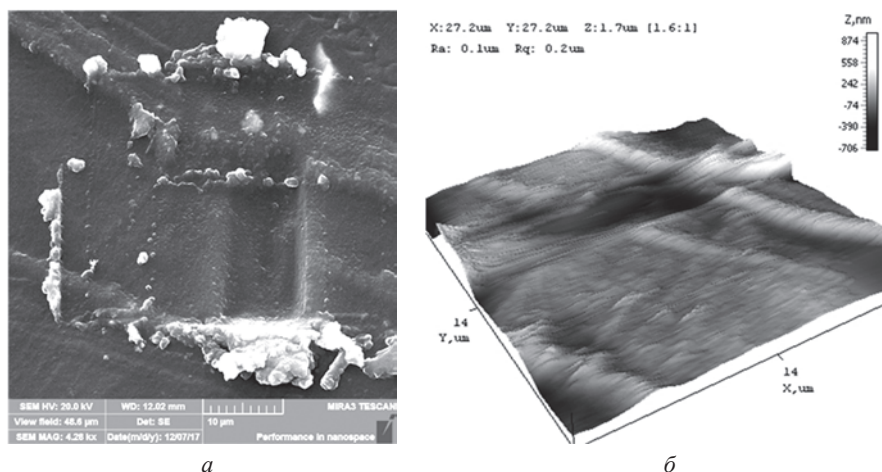


Рис. 2. Морфология продуктов износа и поверхности после трибологических испытаний, проведенных с помощью АСМ, нанокompозита на основе матрицы (P-2300ТДИ-Р)СОД-п, содержащего 1 мас.% ОСУНТ: *а* – РЭМ-изображение, увеличение  $\times 4280$ ; *б* – АСМ-изображение, поле сканирования –  $27 \times 27$  мкм

**Закключение.** Таким образом, с помощью зондовых методов в ходе совместного российско-белорусского проекта проведено комплексное исследование новых синтезированных сегментных сополиуретанимидов разного химиче-



ского строения и нанокompозитов на их основе. Установлены корреляции между условиями получения, режимами термообработки, природой, структурно-морфологическими характеристиками наноразмерных модификаторов и свойствами композиционных пленок. В результате получены прочные, эластичные и теплостойкие имидсодержащие нанокompозиты, которые, благодаря характерной для них мультимасштабной морфологии, хорошим механическим, трибологическим характеристикам и высокой износостойкости, перспективны для использования в качестве антифрикционных покрытий (коэффициенты трения около 0,05), а также в качестве мембран для пермеационного выделения ароматических углеводов.

*Работа продолжена в рамках НИР по государственному заданию (Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий), регистрационный номер проекта 1023031700040-5-1.4.4. (2024–2027 гг.). Работа выполнялась при финансировании БРФФИ (грант №Ф16Р-142).*

## Литература

1. Characterization of Multiblock (Segmented) Copolyurethane- Imides and Nanocomposites Based Thereof Using AFM, Nanotribology, and Nanoindentation Methods / T. E. Sukhanova, T. A. Kuznetsova, V. A. Lapitskaya [et al.] // Atomic-Force Microscopy and Its Applications / eds. T. Tański, M. Staszuk, B. Ziębowicz. – London : IntechOpen, 2019. – P. 69–89.
2. Tribological properties investigation of the thermoplastic elastomers surface with the AFM lateral forces mode / T. A. Kuznetsova, T. I. Zubar, V. A. Lapitskaya [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 256. – Art. 012022.
3. Комплексная диагностика морфологии и локальных механических характеристик гибридных материалов на основе мультимасштабных (сегментных) ПЭИ и MQ-смола методами АСМ и наноиндентирования / Т. Е. Суханова, Т. А. Кузнецова, М. Э. Вылегжанина [и др.] // Нанофизика и нанoeлектроника : тр. XIX Междунар. симп., Н. Новгород, 10–14 марта 2015 г. : в 2 т. / Нижегород. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. – Н. Новгород, 2015. – Т. 1. – С. 292–295.
4. Оценка морфологии и сил трения на поверхности термоэластопластов, модифицированных наночастицами  $WS_2$  и  $WSe_2$ , методом атомно-силовой микроскопии / Т. Е. Суханова, Т. А. Кузнецова, М. Э. Вылегжанина [и др.] // Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – № 4. – С. 55–64.
5. Возможности применения зондовых методов в диагностике наномодифицированных термоэластопластов / Т. Е. Суханова, Т. А. Кузнецова, М. Э. Вылегжанина [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. XII Междунар. конф. 18–21 окт. 2016 г., Минск / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 8–17.
6. Влияние введения углеродных наночастиц на структуру, морфологию и свойства нанокompозитов на основе сополиуретанимидов / Т. Е. Суханова, М. Э. Вылегжанина, А. Л. Диденко [и др.] // Нанофизика и нанoeлектроника : тр. XXI Междунар. симп., Н. Новгород, 13–16 марта 2017 г. : в 2 т. / Нижегород. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. – Н. Новгород, 2017. – Т. 1. – С. 331–332.
7. Бимодальное распределение значений модуля упругости в пленках нанокompозитов на основе мультимасштабных сополиуретанимидов / В. А. Лапицкая, Т. Е. Суханова, Т. А. Кузнецова [и др.] // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2017) : тез. Междунар. науч.-техн. конф., 27–30 июня 2017 г., Гомель / редкол.: В. Н. Адериha [и др.]. – Гомель : Ин-т механики металлополимерных систем им. В. А. Белого Нац. акад. наук Беларуси, 2017. – С. 204.



## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕЙСТВИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ МОДИФИКАТОРОВ МДО ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ МИКРОСКОПИИ

Е. В. Торская<sup>1</sup>, И. В. Шкалей<sup>1</sup>, А. В. Морозов<sup>1</sup>, В. Н. Малышев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, г. Москва, Россия

*Для улучшения износостойкости алюминиевых сплавов часто используют микродуговое оксидирование (МДО). В данной работе предлагается модификация МДО-покрытий, при формировании которых в электролит добавлялись наноалмазы (НА) и микродисперсное серебро. Комплексный метод исследования покрытий включал испытания на трение и износ при комнатной и повышенной температуре, анализ срезов и поверхности трения методами микроскопии. Чем выше температура испытания, тем больше модификаторов необходимо использовать, чтобы избежать разрушения. Образцы с наибольшим объемом модификаторов имели коэффициент трения в диапазоне 0,34–0,37 при всех температурах.*

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, МДО-покрытия, трение.

**Введение.** Материал покрытий, формируемых методом МДО, по своим характеристикам относится к разряду композиционных керамических материалов. Одним из преимуществ этих покрытий является возможность управления их структурой путем добавления в электролит различных модификаторов, например углеродных (нанотрубок, графита, графена и т. п.) [1]. Целью разработчиков модифицированных покрытий часто является увеличение износостойкости покрытий и уменьшение коэффициента трения скольжения в паре с различными материалами. Наиболее близко к тематике нашей работы относится [2], где в электролит добавляли алмазный порошок дисперсностью 1,5 мкм в разных концентрациях. За счет этой добавки удалось уменьшить коэффициент трения в паре со сталью и увеличить износостойкость, причем была найдена оптимальная концентрация модификатора. Появление доступного порошка наноалмазов позволяет также использовать его в виде модификатора. Существующие исследования в этом направлении проводились с титановыми и NiTi-сплавами [3, 4], при этом наноалмазы непосредственно в электролит не добавлялись. Другим перспективным модификатором МДО-покрытий на алюминиевых сплавах является мелкодисперсное серебро, которое, как показали предыдущие исследования [5], может концентрироваться как в порах, так и возле них. В этих исследованиях целью введения серебра являлось обеспечение антибактериального эффекта. В то же время серебро при повышен-

ных температурах, в том числе возникающих при фрикционном контакте, может иметь эффект лубрикации [6].

*Целью* данной работы является изучение механических и трибологических свойств МДО-покрытий с комплексным модификатором (порошок нанод алмазов и мелкодисперсное серебро) в диапазоне температур от комнатной до 200 °С.

**Материалы и методы.** Для проведения исследований были подготовлены образцы, вырезанные из прутка высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Zn–Mg марки В95 в соответствии с ГОСТ 21488-97 диаметром 55 мм, размерами Ø50×7 мм, на которых было сформировано покрытие методом микродугового оксидирования (МДО). Покрытия формировали, используя базовый слабощелочной электролит (БЭ), содержащий 2 г/л КОН + 8 г/л жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) + 2 г/л гексаметафосфата натрия ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ), в который добавляли различное количество частиц мелких алмазов нанодисперсного размера (НА) и частиц серебра (Ag). Модифицированные электролиты с содержанием нанодисперсных частиц алмазов и серебра, а также другие режимы формирования приведены в табл. 1 для каждой группы образцов.

Таблица 1. Образцы МДО-покрытий

№ образца	Модифицированный электролит (БЭ +)	Напряжение, В		Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Время формирования, мин
		анодное	катодное		
1	БЭ	520–600	120–230	10–12	60
2	БЭ+3 г/л НА+3 г/л Ag	520–590	100–220	10–12	60
3	БЭ+6 г/л НА+6 г/л Ag	520–590	100–230	10–12	55
4	БЭ+9 г/л НА+9 г/л Ag	520–590	100–220	10–12	60

Трибологические испытания проводились на трибометре RTEC в условиях сухого трения скольжения по схеме ball-on-disk в соответствии с методикой ASTM G99. На шарик диаметром 10 мм из диоксида циркония прикладывалась нормальная нагрузка  $F = 10$  Н. Скорость скольжения для всех тестов была равна  $V = 0,2$  м/с. Испытания покрытий были проведены на пути трения  $S = 1000$  м при температурах: комнатной (~ 23 °С, относительная влажность – 45–50 %), 100 °С и 200 °С. Для каждого меняющегося параметра испытания (температура, нагрузка, материал) было выполнено по три теста.

Исследование морфологии исходной и изношенной поверхностей образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе (SEM) FEI Quanta 650 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для получения изображений использовался детектор отраженных электронов (BSE) и режим низкого вакуума (остаточное давление – 60 Па), позволяющий изучать диэлектрические материалы, которыми и являются МДО-покрытия. Для лучшего разрешения металлографические шлифы (срезы образцов) изучались в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ. Для этого предварительно они покрывались тонким слоем золота на вакуумной установке магнетронного напыления SPI

(США) для снятия поверхностного заряда. Качественный (картирование по элементам) и количественный анализ элементного состава материалов осуществлялся с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

**Результаты и обсуждение.** В табл. 2 сведены результаты измерения коэффициента трения с доверительным интервалом. При температурах 100 °С и 200 °С также наблюдалось выкрашивание образцов покрытий 1 и 2 при нагрузке 10 Н. Для оценки значения коэффициента трения использовались данные, полученные в последние 30 % времени испытания до выкрашивания либо до окончания эксперимента. Наиболее стабильные и слабо зависящие от температуры значения коэффициента трения показал образец 4 с наибольшим количеством модификатора.

*Таблица 2. Результаты фрикционных испытаний*

№ образца	Коэффициент трения при T, °С		
	комн.	100	200
1	0,68 ± 0,15	0,76 ± 0,15	0,88 ± 0,06
2	0,41 ± 0,11	0,81 ± 0,05	0,70 ± 0,07
3	0,33 ± 0,02	0,27 ± 0,03	0,61 ± 0,28
4	0,37 ± 0,02	0,34 ± 0,06	0,35 ± 0,04

Произвольная модификация электролита может привести к негативным изменениям в структуре керамики. При использовании наноалмазов и серебра получен парадоксальный результат – твердость и жесткость образцов покрытий уменьшаются на 12 % при добавлении малого количества модификаторов (образец 2) и растут при наращивании этого количества. Модификация наноалмазами МДО-покрытий, получаемых на алюминиевых сплавах, базировалась на предположении, что эта добавка улучшит их прочностные свойства. Как показали СЭМ-исследования, верхний слой модифицированных покрытий содержит меньше пор, при этом в порах содержатся наноалмазы, способные принимать на себя нагрузку и таким образом препятствовать образованию микротрещин (рис. 1). Серебро локализуется в тонких поверхностных слоях и не влияет на структуру материала, но влияет на процессы, происходящие при трении.

Результаты триботестов в значительной степени определяются износом контртела. Твердость покрытий такова, что найти шарик, который будет изнашивать покрытие и не изнашиваться, практически невозможно. В качестве материала шарика была выбрана циркониевая керамика, поскольку в этом случае методами EDS можно выделить на поверхности частицы износа контртела.

Начальные значения коэффициента трения определяются шероховатостью поверхности и меньше для немодифицированных покрытий. Затем начинает изнашиваться шарик, а на поверхности покрытия происходит износ неровностей.

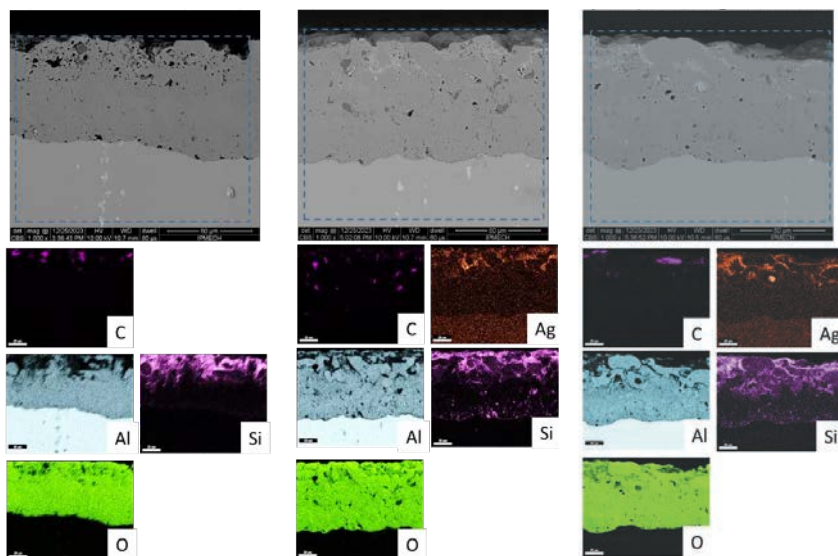


Рис. 1. СЭМ-изображения (BSE) поперечных сечений и картирование элементов покрытия (Al, O, Si) и элементов-модификаторов (C, Ag) по глубине

На поверхности образца 1 частицы износа шарика распределяются тонким ровным слоем, практически не оставляя свободной поверхности на дорожках трения (рис. 2). Таким образом, достаточно быстро образуются области, на которых происходит наиболее неблагоприятное фрикционное взаимодействие, а именно – одинаковых материалов. Для модифицированных образцов с серебром на поверхности трение происходит в менее критическом режиме, поскольку частицы износа собираются в конгломераты, оставляя часть поверхности покрытия свободной, что уменьшает долю неблагоприятного трения.

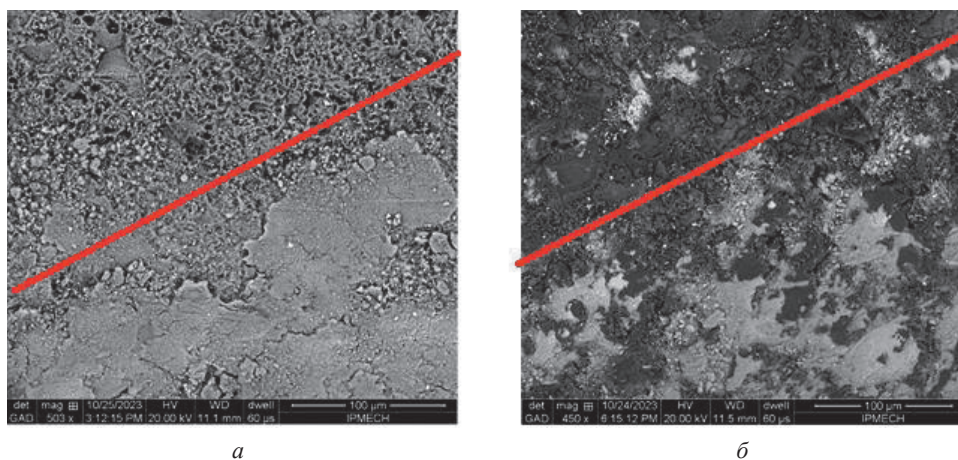


Рис. 2. Снимки СЭМ (BSE) границы дорожки трения образцов 1 (а) и 3 (б)

В случае образца 1, по всей видимости, адгезия частиц шарика к поверхности покрытия достаточно велика, что исправляется модификатором-серебром. При комнатной температуре все варианты модификации показали схожие результаты по коэффициенту трения (0,33–0,41 по сравнению с 0,68 для образца 1). При увеличении температуры уменьшается износостойкость шарика и нужно больше серебра для благоприятного протекания фрикционного взаимодействия. Так, при температуре 100 °С образцы 3 и 4 показали коэффициент трения 0,27 и 0,34, а образцы 1 и 2 – 0,76 и 0,81 соответственно. При температуре 200 °С только образец 4, с наибольшим количеством модификатора, показал коэффициент трения 0,35, остальные – существенно выше. Помимо изменения условий взаимодействия частиц износа с поверхностью покрытия, серебро может выполнять функцию твердой смазки, особенно при повышенных температурах и в условиях температурных всплесков, возникающих при контакте неровностей.

**Закключение.** Предложен метод модификации МДО-покрытий путем добавления в электролит суспензии с наноалмазами и порошка микродисперсного серебра в разной концентрации. Проведено комплексное исследование механических и трибологических свойств полученных покрытий, включая тесты при повышенных температурах. Было обнаружено, что:

- наличие модификаторов снижает пористость покрытий;
- наноалмазы концентрируются в порах;
- серебро локализуется в тонких поверхностных слоях;
- стойкость к разрушению напрямую связана с количеством модификатора.

Образцы с максимальным содержанием модификаторов в электролите (9 г/л НА + 9 г/л Аg) показали близкие значения коэффициента трения для всех исследованных температурных режимов – от 0,34 до 0,37, а также не разрушались в процессе испытания.

*Работа выполнена в рамках крупного научного проекта при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-535 от 23.04.2024).*

## Литература

1. Babaei, K. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review / K. Babaei, A. Fattah-alhosseini, M. Molaei // Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 21. – Art. 100677.
2. Diamond powder incorporated oxide layers formed on 6061 Al alloy by plasma electrolytic oxidation / Q.-P. Tran, T.-S. Chin, Y.-C. Kuo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 751. – P. 289–298.
3. Nanodiamond Decorated PEO Oxide Coatings on NiTi Alloy / K. Grundsteins, K. Diedkova, V. Kornienko [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, No. 18. – Art. 2601.
4. Lubrication and anti-wear behavior of duplex annealed nanodiamonds/PEO coating on Ti6Al4V: Functional mechanism of structural transformation / S. Yu, Y. Liu, R. Zhang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 461. – Art. 129426.
5. Antibacterial effect of PEO coating with silver on AA7075 / P. Cerchier, L. Pezzato, K. Brunelli [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Vol. 75. – P. 554–564.
6. Adaptive-lubricating PEO/Ag/MoS2 multilayered coatings for Ti6Al4V alloy at elevated temperature / Y. Qin, D. Xiong, J. Li [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 107. – P. 311–321.



## СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ 2D- И 3D-ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Zr–Si–N

В. В. Углов, С. В. Злоцкий

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

*В настоящей работе проведено сравнительное исследование стойкости к окислению покрытий Zr–Si–N с 2D- или 3D-геометрией интерфейса: нанокомпозиты Zr–Si–N и наноразмерные многослойные покрытия ZrN/SiN<sub>x</sub>. Оба типа покрытий были получены методом реактивного магнетронного распыления на пластинах Si в плазменных разрядах Ar + N<sub>2</sub>. Стойкость к окислению на воздухе была изучена с методом рентгенофазового анализа *in situ* в диапазоне температур 400–950 °C. В то время как ZrN начинает окисляться при 550 °C, для многослойных покрытий обнаружена гораздо более высокая стойкость к окислению, до 860–950 °C для покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> с соотношением толщин элементарных слоев 5 нм/10 нм, 3 нм/5 нм, 2 нм/5 нм. Нанокомпозиты Zr–Si–N демонстрируют улучшенную стойкость к окислению с увеличением содержания Si по сравнению с ZrN, но их стабильность является наихудшей по сравнению с таковой у многослойных покрытий.*

**Ключевые слова:** нанокомпозиты, многослойные покрытия, окислительная стойкость.

**Введение.** Покрытия на основе нитридов переходных металлов (ПМ) характеризуются высокой износостойкостью за счет сочетания стабильности их структуры и фазового состава, высокой адгезии, твердости и стойкости к окислению [1, 2]. Повышению термостойкости, стойкости к окислению и износу способствует введение в нитридные покрытия неметаллических элементов, таких как Si [3, 4]. Кремний образует нитридную фазу SiN<sub>x</sub>, окружающую зерна нитрида ПМ в качестве матрицы [3, 5], что способствует измельчению зерна и формированию нанокомпозитной структуры [4, 6], приводящей к модификации механических, электрохимических свойств вместе с повышением термической стабильности.

Другим вариантом как улучшения механических характеристик, так и повышения стойкости к высокотемпературному окислению является формирование многослойных пленочных структур [7, 8]. Формирование многослойных покрытий, в которых слои нитрида ПМ чередуются со слоями SiN<sub>x</sub> [8, 9], обуславливает достижение высокой термической стабильности многослойной структуры.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование термической стабильности и стойкости к окислению покрытий Zr–Si–N с 2D- или 3D-гео-



метрий интерфейса: нанокompозитов Zr–Si–N и наномасштабных многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub>.

**Результаты и обсуждение.** Нанокompозитные Zr–Si–N и наноразмерные многослойные ZrN/SiN<sub>x</sub> покрытия были получены методом реактивного магнетронного распыления на пластинах Si в плазменных разрядах Ar + N<sub>2</sub>. Покрытия Zr–Si–N были нанесены методом совместного распыления с мишеней Zr + Si при температуре подложки 600 °C с содержанием Si от 0 до 22,1 ат.%, в то время как многослойные покрытия ZrN/SiN<sub>x</sub> с толщиной слоя ZrN (соответственно SiN<sub>x</sub>) от 2 до 40 нм (соответственно от 0,4 до 20 нм) были синтезированы методом последовательного распыления с элементарных мишеней Zr и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при температуре подложки 300 °C.

На рис. 1 представлены рентгенограммы покрытия ZrN и нанокompозитных покрытий Zr–Si–N, отожженных на воздухе. Анализ рис. 1 показал, что появление оксидных фаз для нанокompозитных покрытий Zr–Si–N выявляется при более высоких температурах по сравнению с ZrN. Для покрытия ZrN образование оксида t-ZrO<sub>2</sub> (с тетрагональной решеткой) регистрируется уже при температуре 550 °C (рис. 1, а). При превышении этой температуры, т. е.

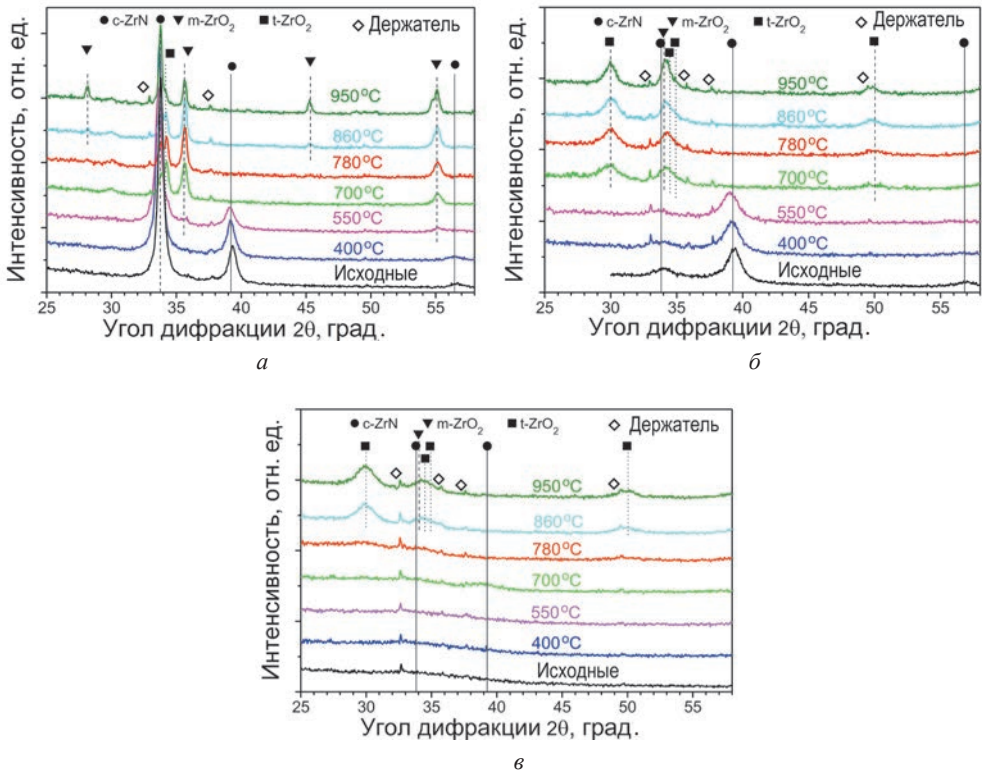


Рис. 1. Эволюция рентгенограмм при отжиге на воздухе для покрытия ZrN (а) и нанокompозитных покрытий Zr–Si–N с различным содержанием кремния: C<sub>Si</sub> = 12,3 ат.% (б) и C<sub>Si</sub> = 22,1 ат.% (в)

после отжига при 700 °С, фаза ZrN больше не регистрируется. После отжига при 950 °С в составе покрытий выявляются моноклинные (m-ZrO<sub>2</sub>) и тетрагональные (t-ZrO<sub>2</sub>) оксиды циркония.

Для нанокompозитных покрытий Zr–Si–N окисление начинается при 700–780 °С (рис. 1, б–в). При этом увеличивается температура отжига, при которой еще регистрируется фаза ZrN. Следует отметить, что после отжига при максимальной температуре (950 °С) в составе покрытий Zr–Si–N выявляется только фаза t-ZrO<sub>2</sub>, в отличие от покрытия ZrN, где в основном присутствует фаза m-ZrO<sub>2</sub>. Для покрытия ZrN при отжиге на воздухе происходит превращение из тетрагональной в моноклинную фазу [10]. Наличие фазы t-ZrO<sub>2</sub> только для покрытий Zr–Si–N может подтверждать, что для этих покрытий процессы окисления идут не столь интенсивно.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что с увеличением содержания кремния в покрытиях Zr–Si–N повышается их стойкость к высокотемпературному окислению. Однако после отжига при максимальной температуре (950 °С) происходит растрескивание этих покрытий, что не позволяет им выполнять защитные функции.

Рентгенограммы для трех многослойных покрытий представлены на рис. 2.

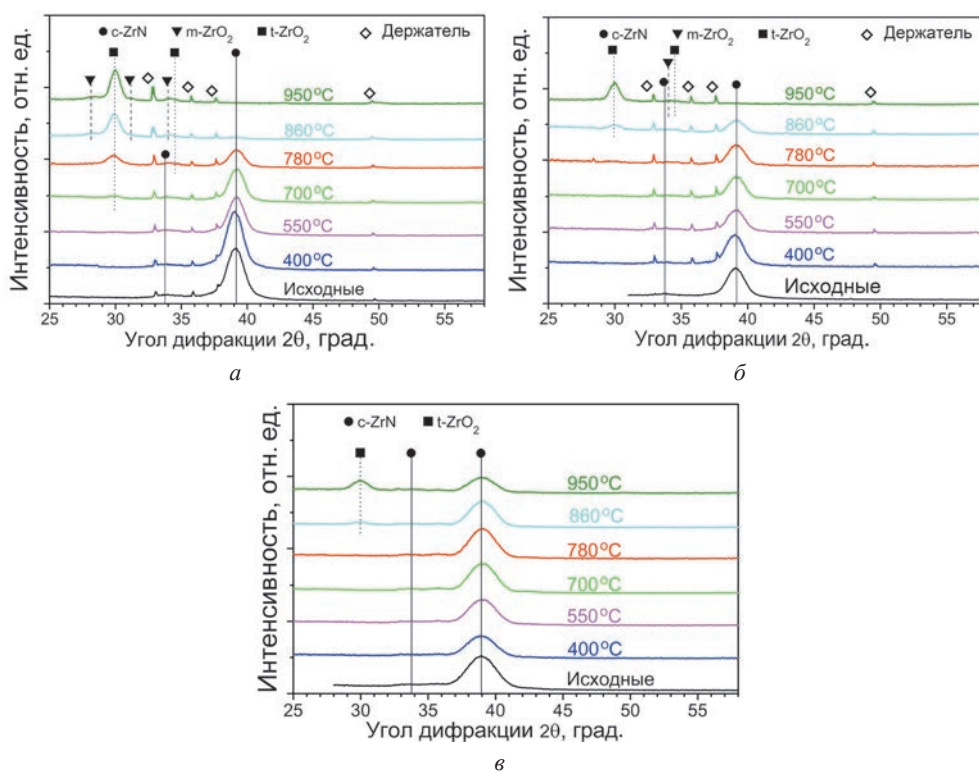


Рис. 2. Эволюция рентгенограмм при отжиге на воздухе для многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> с различной толщиной элементарных слоев ZrN и SiN<sub>x</sub>: а – 10 нм/5 нм; б – 10 нм/20 нм; в – 5 нм/10 нм

Для покрытия  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (10 нм/5 нм) с  $f_{\text{Me}} = 0,67$  (отношение толщины слоя  $\text{ZrN}$  к сумме толщин слоев  $\text{ZrN}$  и  $\text{SiN}_x$ ) окисление начинается при 700–780 °C (рис. 2, а). Для покрытия  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (10 нм/20 нм) с  $f_{\text{Me}} = 0,33$  – при 860 °C (рис. 2, б). Покрытие  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (5 нм/10 нм) с  $f_{\text{Me}} = 0,33$ , для которой  $f_{\text{Me}}$  аналогична предыдущему покрытию, но количество элементарных слоев в два раза больше, частично окисляется только при температуре отжига 950 °C (рис. 2, в).

Для этого покрытия, как и для покрытия  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (3 нм/5 нм), появление оксида  $m\text{-ZrO}_2$  при отжиге не зафиксировано. Заслуживает внимания и тот факт, что покрытие  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (2 нм/5 нм), которое в состоянии после осаждения является рентгеноаморфным, после отжига остается аморфным. При этом окисдные фазы в его составе не обнаружены.

Таким образом, анализ многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  методом рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод об их более высокой стойкости к окислению при повышенных температурах по сравнению с нанокompозитными покрытиями  $\text{Zr-Si-N}$ . Кроме того, можно выделить наиболее стабильные многослойные покрытия:  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (10 нм/10 нм),  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (10 нм/20 нм),  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (5 нм/5 нм),  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (5 нм/10 нм),  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (3 нм/5 нм),  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (2 нм/5 нм) (перечислены в порядке возрастания стойкости). Т. е. основным фактором, определяющим стойкость к окислению, является  $f_{\text{Me}}$ , но играет роль и количество элементарных слоев.

**Заключение.** Методом магнетронного распыления синтезированы покрытия  $\text{Zr-Si-N}$  с различным содержанием Si и многослойные покрытия  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  с различным соотношением толщин элементарных слоев. При увеличении содержания кремния в покрытиях  $\text{Zr-Si-N}$  повышается их стойкость к высокотемпературному окислению. Однако после отжига во всем диапазоне температур (400–950 °C) происходит растрескивание этих покрытий, что препятствует сохранению их защитных свойств. Анализ многослойных покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  позволяет сделать вывод об их более высокой стойкости к высокотемпературному окислению по сравнению с нанокompозитными покрытиями  $\text{Zr-Si-N}$ . Стойкость покрытий  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  к окислению увеличивается при уменьшении соотношения толщин элементарных слоев  $\text{ZrN}$  к  $\text{SiN}_x$ , а также при увеличении количества элементарных слоев в покрытии. Лучшими кандидатами для использования при повышенных температурах считаются покрытия  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  с соотношением толщин  $\text{ZrN}$  к  $\text{SiN}_x$  5 нм/10 нм, 3 нм/5 нм и 2 нм/5 нм.

## Литература

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P. Karvankova, Ja. Prochazka // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. – P. 1–29.
2. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review / A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, I. Fried // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 6136–6142.
3. Barshilia, H. C. Deposition and characterization of  $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{CrAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  nanocomposite coatings prepared using reactive DC unbalanced magnetron sputtering / H. C. Barshilia, B. Deepthi, K. S. Rajam // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 9468–9475.

4. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings / Y. H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E. I. Meletis // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 2123–2129.
5. Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering / I. A. Saladukhin, G. Abadias, A. Michel [et al.] // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 581. – P. 25–31.
6. Selvi, V. E. Electrochemical behavior of superhard nanocomposite coatings of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared by reactive DC unbalanced magnetron sputtering / V. E. Selvi, V. K. William Grips, H. C. Barshilia // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 224. – P. 42–48.
7. Chen, L. Influence of TiN and ZrN insertion layers on the microstructure, mechanical and thermal properties of Cr–Al–N coatings / L. Chen, Y. X. Xu, L. J. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 285. – P. 146–152.
8. Effects of deposition parameters on microstructure of CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayered coatings and their thermal stability / X. Bai, W. Zheng, T. An, Q. Jiang // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. 6405–6413.
9. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN<sub>x</sub> nanolaminated coatings / G. Abadias, V. V. Uglov, I. A. Saladukhin [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 308. – P. 158–167.
10. *In situ* and *ex situ* studies of microstructure evolution during high-temperature oxidation of ZrN hard coating / Z. B. Qi, Z. T. Wu, H. F. Liang [et al.] // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 97. – P. 9–12.

УДК 548.4,539.216

## МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР III-НИТРИДОВ И СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

**Е. В. Луценко**

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

*В статье рассматривается применение сканирующей зондовой микроскопии для оптимизации молекулярно-лучевой эпитаксии гетероструктур InAlGaN на различных подложках и шаблонах. Показано, как шероховатость поверхности и дефектность затравочных слоев, оцениваемые по изображению сканирующей зондовой микроскопии, влияют на качество роста гетероструктур, их оптические, электрические и лазерные свойства. Предложен новый подход к исследованию подложек, шаблонов и гетероструктур с помощью сканирующей зондовой микроскопии, а именно предварительное картирование пластин, основанное на рассеянии коротковолнового лазерного излучения ( $\lambda = 213$  нм) поверхностью пластины. Это позволяет предварительно увидеть неоднородности на поверхности пластины, выделить характерные области и исследовать их с помощью сканирующей зондовой микроскопии, что дает ответ на вопрос о причинах возникновения этих неоднородностей. Обсуждаются проблемы, возникающие при молекулярно-лучевой эпитаксии III-нитридов, в решении которых сканирующая зондовая микроскопия может принять активное участие.*

**Ключевые слова:** молекулярно-лучевая эпитаксия, сканирующая зондовая микроскопия, гетероструктуры  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ , дефекты роста, шероховатость поверхности.

В работе обсуждаются вопросы применения сканирующей зондовой микроскопии для оптимизации молекулярно-пучковой эпитаксии гетероструктур  $\text{InAlGaN}$  на различных подложках и темплейтах. Показано, как шероховатость поверхности и дефектность зародышевых слоев, о которых можно судить по картине сканирующей зондовой микроскопии, влияют на качество роста гетероструктур, их оптические, электрические, лазерные свойства.

Предлагается новый подход к изучению подложек, темплетов и гетероструктур сканирующей зондовой микроскопией. А именно, предварительное картирование пластины по рассеянию ее поверхностью коротковолнового лазерного излучения ( $\lambda = 213$  нм), дающего информацию о неоднородности поверхности, а также гетероинтерфейсов гетероструктуры, залегающих на глубине до 50–100 нм, что особенно важно для гетероструктур с двумерным электронным газом. Такой подход позволяет предварительно увидеть неоднородности на поверхности пластины структуры, выделить характерные места этих неоднородностей, а затем исследовать их с помощью сканирующей зондовой микроскопии, дающей ответ, чем именно эти неоднородности обусловлены.

Приводятся конкретные примеры полученных сканирующей зондовой микроскопией картин поверхности зародышевых слоев  $\text{AlN}$  на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiC}$ , выращенных на них гетероструктур с квантовыми ямами  $\text{AlGaIn}$ , гетероструктур  $\text{AlGaIn/GaN}$ , безбуферных транзистор с высокой подвижностью электронов с различной толщиной канальной области  $\text{GaN}$ , а также их люминесцентные, электрические и лазерные характеристики в зависимости от параметров молекулярно-пучковой эпитаксии. Обсуждаются также картины сканирующей зондовой микроскопии поверхности слоев  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlGaIn}$ , гетероструктур с квантовыми ямами  $\text{AlGaIn/AlGaIn}$ , выращенных на  $\text{AlN/Al}_2\text{O}_3$  темплетах, влияние на них температуры роста, люминесцентные и лазерные свойства этих гетероструктур при оптическом возбуждении излучением лазера ( $\lambda = 213$  нм).

Обсуждаются задачи, которые стоят перед молекулярно-пучковой эпитаксией III-нитридов, в решении которых сканирующая зондовая микроскопия может принять активное участие.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ В РАМКАХ УПРУГОЙ И УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЕЙ ОСНОВАНИЯ

С. М. Айзикович, И. А. Панфилов, П. А. Лапина

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

*Одним из важных методов неразрушающих испытаний для контроля и определения упругих свойств материалов является наноиндентирование. При интерпретации результатов испытаний возникает нетривиальная задача нахождения адекватной математической модели самого процесса индентирования. Как правило, во многих случаях используются аналитические формулы, полученные в рамках упругой постановки задачи о внедрении недеформируемого штампа в однородное линейно-деформируемое упругое полупространство. В настоящей работе анализируется особенность использования решения, полученного с учетом полного пластического нелинейного поведения материала.*

**Ключевые слова:** *непрерывный контакт, контактная механика, контактная задача, индентирование, конический индентор, сферический индентор, метод конечных элементов.*

**Введение.** В работе рассматриваются задачи о внедрении сферического и конического штампов в упругопластическое полупространство в статической осесимметричной постановке. Численно реализуется модель пластической деформации. Для верификации численного решения задач о внедрении сферического и конического индентора в упругое однородное полупространство проведено сравнение решения, построенного численно, с известными аналитическими решениями. Исследуются вопросы сходимости и настройки численных методов, влияния пластичности и применимости аналитических решений. Численно задачи решаются методом конечных элементов в программном комплексе Ansys. Для верификации численных расчетов дополнительно проведены расчеты внедрения жестких штампов в упругое пространство из алюминия.

**Результаты и обсуждение.** Контактные задачи относятся к нелинейным задачам из-за изменяющегося статуса контакта и матрицы жесткости и требуют особого внимания к точности и сходимости решения. Ниже приведены настройки численных методов, используемые в пакете конечно-элементного анализа Ansys и примененные в данном расчете.

Для реализации контактной задачи используется контактный алгоритм «расширенный метод Лагранжа» (Augmented Lagrange). Это модифицированный контактный алгоритм распространенного метода Pure Penalty («метод



штрафных функций)), отличающийся наличием добавочного члена  $\lambda$  в выражении контактной силы:

$$F_n = k_n x_p + \lambda, \quad (1)$$

где  $F_n$  – нормальная (контактная) сила,  $k_n$  – контактная жесткость,  $x_p$  – глубина проникновения. Контактная жесткость  $k_n$ , как правило, оказывает важнейшее влияние на точность и сходимость. Большое значение жесткости обеспечивает высокую точность, но ухудшает сходимость, и наоборот. Использование же добавочного члена  $\lambda$  позволяет снизить чувствительность алгоритма к контактной жесткости  $k_n$  и получать приемлемые результаты при значении  $k_n = 1$ , но также требует большего количества итераций.

Для «распознавания» контактов используется «метод точек Гаусса» (Gauss point detection), при котором на ребрах элементов добавляются дополнительные точки. Для улучшения сходимости можно использовать распознавание Normal from Contact или Normal to Target с увеличением количества вычислений.

Отдельно нужно сказать о форме и размерности элементов конечно-элементной сетки. В данной задаче для построения конечно-элементной сетки используется 8-узловой элемент PLANE183 – элемент высокого порядка с промежуточными узлами. В области контактов проведено сгущение сеток. При этом отсчетными параметрами, относительно которых должна задаваться размерность сетки и линейные размеры полупространства, являются зона контакта (глубина внедрения) и толщина покрытия.

Так, используемое разбиение, например, в упругой задаче обеспечивает около 30 элементов в зоне контакта для сферического индентора, а для конического индентора – всего 10 элементов, что обусловлено следующим фактом. Для задачи внедрения сферического штампа измельчение сетки, очевидно, будет вести к получению более точных результатов, задача будет сходиться. Для задачи внедрения конического индентора настройка сетки оказывается гораздо сложнее, поскольку в центре конуса образуется сингулярность. Другими словами, измельчение сетки в центре конуса будет приводить к прямому росту напряжения и расхождению решения задачи. Также для задачи с коническим индентором достаточно важной является форма элементов в центре контакта – форма и размерность элементов должна обеспечить большую деформацию и не допускать «схлопывания» ячеек. Одним из способов борьбы с численной сингулярностью является создание закругления на острие конуса либо использование моделей пластичности.

Ansys также позволяет учитывать геометрическую нелинейность при больших деформациях, включив в расчет нелинейный тензор деформации  $\varepsilon(x, y, z)$  относительно производных перемещений  $u(x, y, z)$  (Large deflection):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (2)$$

Таким образом, в отличие от аналитических теорий, где учитывается только контактная нелинейность при гипотезе малых деформаций, численно мы

можем реализовать все три типа нелинейности: контактную, геометрическую (большие деформации) и физическую (пластику).

Проведенное исследование показало, что для упругой задачи численный метод дает практически полное совпадение с аналитическими результатами. Погрешность возрастала с увеличением деформации и для максимальных значений составила около 2 % для вертикальной силы.

Стоит отметить, что данные нагрузки для упругой задачи существенно превышают допустимые по пределу текучести и были рассмотрены как модельные задачи для сравнения моделей. В пределах упругих деформаций погрешность численных результатов составила менее 0,1 %.

При численном решении упругопластической задачи видна линейная зона разгрузки, которая используется для нахождения модуля Юнга при методах неразрушающего контроля (наноиндентирования).

Зона контакта для упругой и упругопластической моделей существенно отличается. При пластичности материал «выдавливается» из-под инденторов и существенно увеличивает зону контакта. Для сферического индентора для максимального смещения отличие по радиусу контакта составило около 30 %, для конического – 45 %.

**Заключение.** В целом использование упругой модели может служить модельной задачей для верификации и калибровки численных методов. Однако при больших деформациях рекомендуется применять упругопластическую модель деформирования, а также модель нелинейного тензора деформации (модель больших деформаций).

Данные исследования применимы для оценки точности и анализа моделей, используемых при идентификации свойств градиентных, многослойных и материалов с покрытиями.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-19-00732-П.*

## ФИЗИКА И МЕХАНИКА МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

УДК 537.9

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГИРОТРОПНОЙ МОДЫ КОЛЕБАНИЙ МАГНИТНЫХ ВИХРЕЙ МЕТОДОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**Е. В. Скороходов, Д. А. Татарский, И. Ю. Пашенькин,  
А. А. Фраерман, В. Л. Миронов**

*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*

*В докладе приводятся результаты исследования гиротропной моды колебаний намагниченности в системах взаимодействующих ферромагнитных вихрей методом магнитно-резонансной силовой микроскопии. Обсуждается управление резонансными частотами за счет обменного и магнитостатического взаимодействия между ферромагнитными дисками, а также с помощью поля зонда магнитно-резонансного силового микроскопа.*

**Ключевые слова:** *ферромагнитные наноструктуры, магнитно-силовая микроскопия, магнитно-резонансная силовая микроскопия.*

Возможность реализации вихревого распределения намагниченности в круглых ферромагнитных дисках была продемонстрирована в работах [1, 2]. Особенностями данного распределения магнитного момента является отсутствие полей рассеяния, линейный магнитный отклик на внешнее магнитное поле, а также низкая частота основной моды колебаний, которая зависит от размера магнитной частицы и легко может быть изменена внешним магнитным полем [3]. В свою очередь, перечисленные свойства делают перспективным использование магнитных вихрей для создания устройств микро- и нанoeлектроники: новых систем обработки и хранения информации, детектирования слабых магнитных полей и генерации электромагнитного излучения [4, 5].

Низкочастотные колебания магнитных вихрей (гиротропная мода) вызывают интерес в связи с перспективами их использования в спин-трансферных наноосцилляторах (СТНО), представляющих собой туннельные магнитные контакты, в которых при протекании постоянного тока возбуждаются автоколебания магнитного момента. Одной из проблем СТНО является низкая генерируемая мощность отдельных наноосцилляторов, которую предлагается решить использованием массивов синхронизированных наногенераторов. Син-

хронизация может осуществляться за счет магнитодипольного взаимодействия, спиновых волн или обменной связи. В связи с этим возникает вопрос о влиянии различных взаимодействий на резонансные свойства вихрей.

Одним из самых эффективных методов исследования резонансных свойств отдельных ферромагнитных наноструктур является магнитно-резонансная силовая микроскопия (МРСМ). Магнитно-резонансный силовой микроскоп представляет собой сканирующий зондовый микроскоп, оснащенный системой накачки СВЧ-поля (рис. 1, *а*). Регистрируется зависимость амплитуды колебаний зонда от частоты СВЧ-накачки или от внешнего магнитного поля. Для повышения чувствительности измерений используется модуляция СВЧ-поля на резонансной частоте кантилевера. В качестве зондов используются кантилеверы с небольшой жесткостью ( $\sim 0,01\text{--}0,03$  Н/м). Для увеличения добротности кантилевера, МРСМ-измерения проводятся в вакууме.

Массивы перекрывающихся ферромагнитных дисков были изготовлены методом электронной литографии и ионного травления из пленки пермаллоя, осажденной на стеклянной подложке (толщиной 180 мкм) магнетронным напылением (рис. 1, *б*). Перекрытие между дисками обеспечивает как обменное, так и магнитостатическое взаимодействия. Магнитно-силовые (МСМ) и МРСМ-измерения проводились в магнитно-резонансном силовом микроскопе, разработанном в Институте физики микроструктур РАН на базе серийного зондового комплекса Solver HV. Магнитная чувствительность зонда обеспечивалась напыленной на него пленкой кобальта толщиной 100–200 нм.

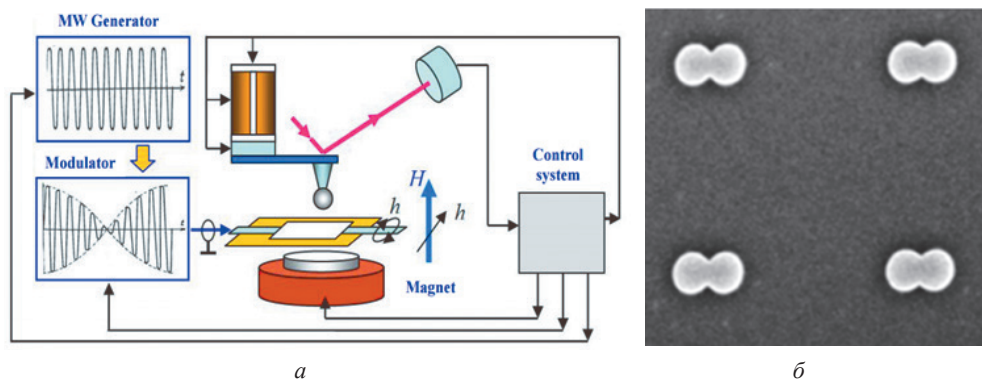


Рис. 1. *а* – блок-схема магнитно-резонансного силового микроскопа; *б* – изображение массива перекрывающихся дисков в сканирующем электронном микроскопе.  
Диаметр одного диска – 1 мкм

МСМ-исследования показали, что обменно-связанные диски могут находиться преимущественно в двух магнитных состояниях: вихрь – вихрь (рис. 2, *а*) и вихрь – антивихрь – вихрь (рис. 2, *б*).

Для интерпретации полученных результатов проводилось микромагнитное моделирование с помощью симулятора MuMax3 на сетке размером  $512 \times 256 \times 1$

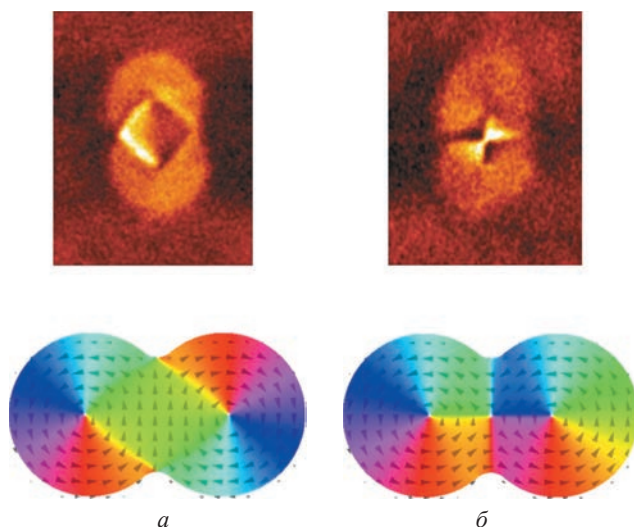


Рис. 2. *а* – МСМ-изображение и соответствующее ему распределение намагниченности в двух перекрывающихся дисках в состоянии вихрь – вихрь; *б* – МСМ-изображение и соответствующее ему распределение намагниченности в двух перекрывающихся дисках в состоянии вихрь – антивихрь – вихрь

с шагом сетки  $4,2 \times 4,2 \times 38$  нм. Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) рассчитывались релаксационным методом при ударном возбуждении системы коротким импульсом магнитного поля. Были изучены зависимости частот обоих состояний от величины магнитного поля, приложенного в плоскости

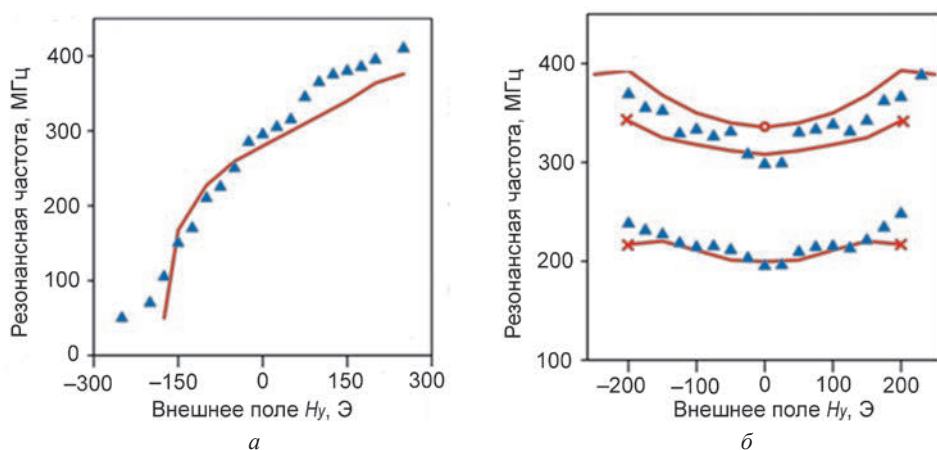


Рис. 3. Зависимость резонансной частоты гиротропных колебаний вихрей от внешнего магнитного поля, приложенного в плоскости дисков перпендикулярно оси, соединяющей диски: *а* – в состоянии вихрь – вихрь, *б* – в состоянии вихрь – антивихрь – вихрь. Экспериментальные зависимости показаны треугольниками. Результаты моделирования показаны сплошными кривыми

дисков перпендикулярно оси, соединяющей диски. При приложении внешнего постоянного магнитного поля к состоянию вихрь – вихрь (рис. 3, а) частота является монотонной функцией внешнего поля. В состоянии вихрь – анти-вихрь – вихрь полевые зависимости частот существенно сложнее. Видно, что полевая зависимость для данного состояния является симметричной относительно направления поля функцией и имеет несколько резонансных веток (рис. 3, б).

Таким образом, по полевым зависимостям спектров МРСМ можно определять тип метастабильного состояния, в котором находится двойной диск.

## Литература

1. Single-Domain Circular Nanomagnets / R. P. Cowburn, D. K. Koltsov, A. O. Adeyeye [et al.] // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 83. – P. 1042–1045.
2. MFM study of magnetic vortex cores in circular permalloy dots: behavior in external field / T. Okuno, K. Shigeto, T. Ono, K. Mibu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 240. – P. 1–6.
3. Звездин, К. А. Спиновые токи и нелинейная динамика вихревых спин-трансферных наноосцилляторов / К. А. Звездин, Е. Г. Екомасов // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – С. 219–239.
4. He, G. Nonhysteretic Vortex Magnetic Tunnel Junction Sensor with High Dynamic Reserve / G. He, Y. Zhang, G. Xiao // Physical Review Applied. – 2020. – Vol. 14. – Art. 034051.
5. Large microwave generation from current-driven magnetic vortex oscillators in magnetic tunnel junctions / A. Dussaux, B. Georges, J. Grollier [et al.] // Nature Communications. – 2010. – Vol. 1. – Art. 8.

УДК 538.9

## СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПОСЛОЙНЫМ ВВЕДЕНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ТИПА ВНЕДРЕНИЯ ПО ДАННЫМ СЗМ

**А. К. Лашкова<sup>1</sup>, Р. В. Гайнутдинов<sup>1</sup>, А. Л. Толстихина<sup>1</sup>, А. А. Ширяев<sup>2</sup>,  
А. Г. Иванова<sup>1</sup>, В. Н. Шут<sup>3</sup>, И. Ф. Кашевич<sup>4</sup>, С. Е. Мозжаров<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Отделение «Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова»

Курчатовского комплекса кристаллографии

и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,

Москва, Россия

<sup>3</sup>Витебский государственный технологический институт, Витебск, Беларусь

<sup>4</sup>Витебский государственный университет имени П. М. Машерова, Витебск, Беларусь

*Проведено комплексное исследование ростовой полосчатой структуры сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата, послойно легированных примесями типа внедрения – хромом (Cr) и медью (Cu). В ре-*



*жине сканирующей микроскопии пьезоотклика (СМП) получены панорамные изображения слоистой структуры кристаллов TGS – TGS + Cr. В режиме сканирующей емкостной силовой микроскопии (CECM) изучена переходная область между полосами номинально чистого TGS и TGS с примесью хрома. Применены СЗМ-методики к образцу TGS – TGS + Cu, слоистая структура не обнаружена. Результаты СЗМ-исследований подтверждены рентгенофлуоресцентным анализом (РФА).*

**Ключевые слова:** *триглицинсульфат, слоистые сегнетоэлектрики, атомно-силовая микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия.*

**Введение.** Кристаллы семейства сегнетоэлектриков играют важную роль в развитии современной электроники. Они широко применяются для создания элементной базы систем обработки и хранения информации, средств автоматики, радиоэлектроники, оптоэлектроники и т. д. Расширение области применения сегнетоэлектрических кристаллов и повышение эффективности их использования в перспективе связано с усовершенствованием методик по управлению свойствами этих кристаллов. Послойное введение легирующей примеси в процессе роста является одной из таких методик. Комплексное исследование с помощью методик СЗМ ростовой полосчатой структуры сегнетоэлектрических кристаллов, послойно легированных примесями, позволяет составить максимально полную картину о влиянии условий роста на характеристики получаемых кристаллов.

**Результаты и обсуждение.** В данной работе объектами исследования служили монокристаллы триглицинсульфата (TGS) с профильным распределением примесей хрома и меди, выращенные по методике, разработанной в Институте технической акустики НАН Беларуси [1]. Кристалл TGS – известный модельный кристалл [2], поэтому совокупность выявленных закономерностей для кристаллов TGS с известной историей происхождения может быть использована для анализа подобных характеристик веществ, относящихся к другим кристаллохимическим семействам. Слоистая структура кристаллов достигалась путем доразрастания затравки попеременно в растворах разного состава – в номинально чистом и содержащем примесь (хрома или меди). Металлические примеси по характеру вхождения в решетку относятся к примесям типа внедрения [3]. Кристаллы TGS – TGS + Cr были выращены при концентрации ионов хрома в растворе около 5 мас.%, TGS – TGS + Cu – при концентрации около 1 мас.%. Ширина полос, содержащих легирующую примесь, задавалась временем нахождения кристалла в соответствующем растворе.

Для СЗМ-исследований образцов из пирамиды роста грани  $m$  вырезали бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси  $b$ . Затем раскалывали по плоскости спайности (010) на пластины толщиной 1,5–2,0 мм. Подготовка образцов и исследование поверхности проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05, класс чистоты – 5 ИСО (100). СЗМ-исследования проводились на сканирующем зондо-

вом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград), использовались стандартные кремниевые кантилеверы (ООО «Капелла», Зеленоград) с платиновым покрытием.

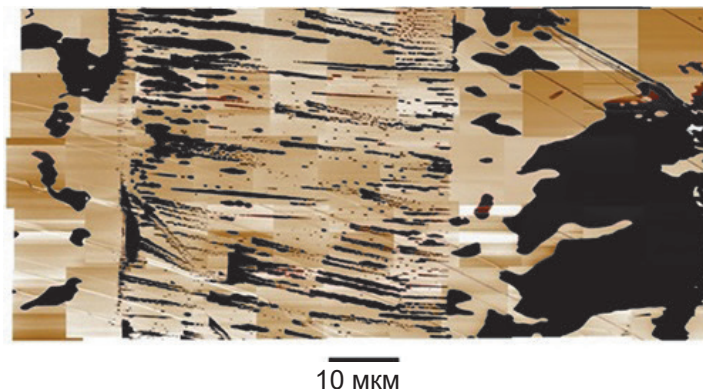


Рис. 1. Панорамное изображение доменной структуры TGS – TGS + Cr

Слоистая структура образцов была визуализирована высокоразрешающим методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП), который позволяет получать изображения доменной структуры. В связи с тем, что ширина полос разного состава существенно больше максимального поля сканирования микроскопа, представить общую картину доменной структуры в зонах с разным составом позволяет соединение большого количества последовательных сканов в одно целое изображение – панораму. На рис. 1. приведена панорама, полученная с образца TGS – TGS + Cr. На изображении явно видна полоса с мелкодисперсной доменной структурой, выделяющаяся на фоне более крупных доменов на соседних участках. Это свидетельствует о том, что во время роста кристалла в пределах одного цикла (чистый раствор – раствор с примесью) заметно меняется конфигурация доменов. Кристалл с примесью растет в четыре раза медленнее, чем чистый. Сопоставив ширину полос и информацию о времени роста данного кристалла в растворах разного состава, было установлено, что полосы с мелкодисперсной доменной структурой соответствуют легированным участкам кристалла.

На рис. 2 представлены карты распределения флуоресцентного излучения, соответствующего  $K\alpha$ -Cr, полученные для кристалла TGS – TGS + Cr. Результаты панорамного анализа хорошо коррелируют с картами распределения хрома, на картах четко видна слоистая структура, состоящая из полос разного состава, параллельных естественным граням и выходящих на поверхность скола перпендикулярно плоскости спайности, ширина полос разного состава совпадает с данными панорамного СМП-исследования. В пределах полосы TGS + Cr примесь входит достаточно однородно и наблюдаются четко очерченные границы между чистыми и легированными полосами.

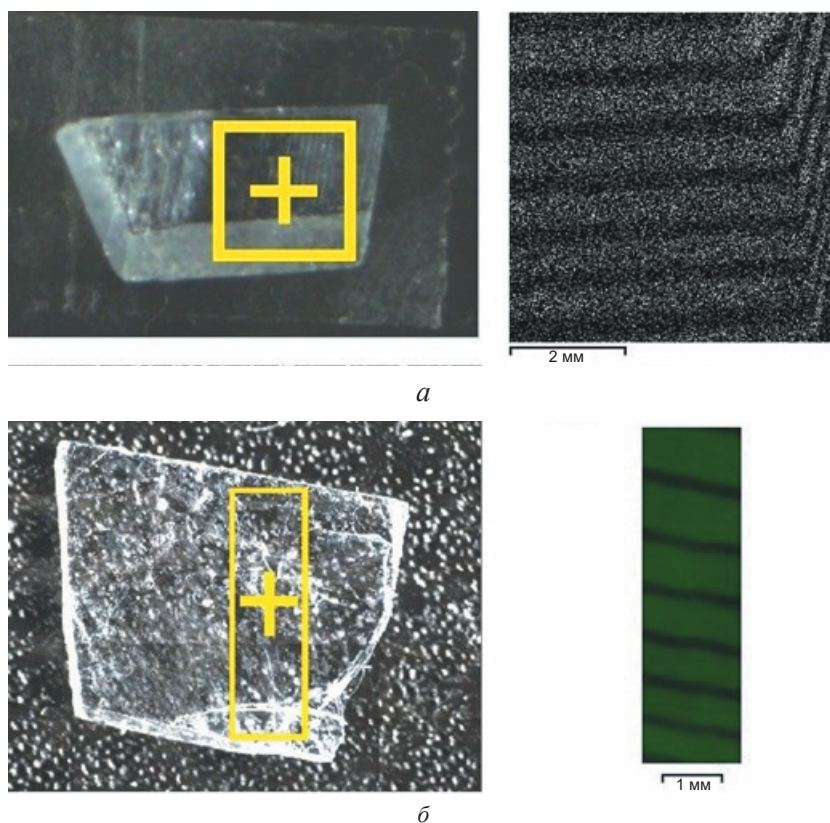


Рис. 2. Карты распределения хрома в образце TGS – TGS + Cr по данным РФЛА:  
*a* – спектрометр XGT-7200; *б* – спектрометр EDAX

В отсутствие характерной доменной структуры граничную зону между полосами разного состава удалось визуализировать с помощью метода сканирующей емкостной силовой микроскопии (CECM).

На рис. 3 приведены изображения одного и того же участка поверхности образца. На СМП-изображении (рис. 3, *a*) слева виден крупный домен, характерный для номинально чистой полосы, а мелкодисперсная доменная структура, которая позволила бы определить границу примесной полосы, отсутствует.

На рис. 3, *б* приведено изображение того же участка поверхности, полученного методом CECM. На нем можно разглядеть, что помимо границ крупного домена за счет пространственного изменения емкости на изображении присутствует промежуточный средний контраст, соответствующий границе участков разного состава. Это свидетельствует о том, что контраст емкостного изображения формируется не только на доменных границах, но и в областях с градиентом примеси. Промежуточный средний контраст CECM-изображения на примесных полосах обусловлен электрически активным состоянием

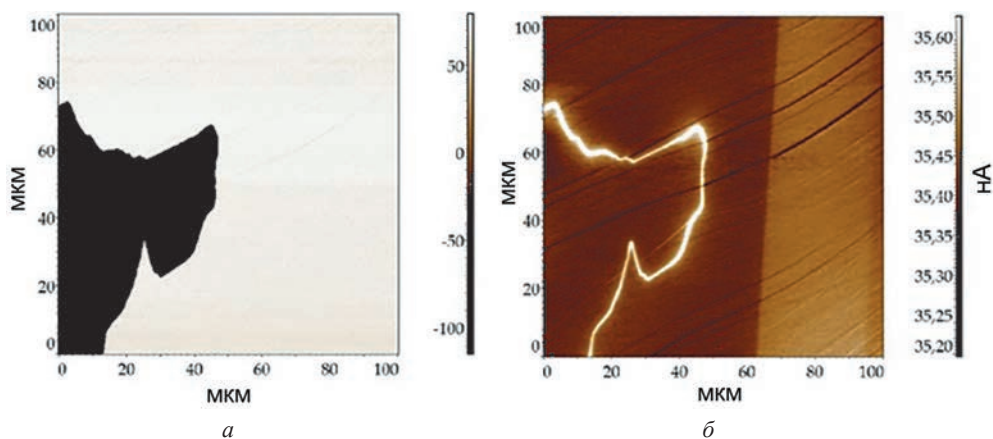


Рис. 3. Изображение одного и того же участка поверхности кристалла TGS – TGS + Cr с полосой TGS + Cr (слева) и TGS (справа): *а* – СМП; *б* – СЕСМ

примеси, равномерно входящей в решетку кристалла и дающей разницу в проводимости. Благодаря чувствительности СЕСМ к наличию примеси в кристалле стало возможным наблюдать ростовые примесные полосы вне связи с доменной структурой.

К образцу TGS – TGS + Cu также были применены методы СМП и СЕСМ в разных точках поверхности, никаких косвенных признаков (кардинальной разницы в доменной структуре при последовательном сканировании зоны шириной более 1 мм, скачков сигнала на емкостных изображениях) слоистой структуры обнаружено не было.

Концентрация хрома в примесной полосе, по данным РФЛА, составила около 0,04 мас.%, а в номинально чистой полосе – менее 0,01 мас.% [4], что дало ощутимое различие в сигнале, формирующем емкостное изображение, несмотря на малую концентрацию. В кристалле TGS – TGS + Cu медь обнаружить с помощью РФЛА не удалось, из чего можно сделать вывод, что при росте в кристалл вошло менее 0,01 мас.% меди (предел чувствительности прибора), и слоистой примесной структурой он не обладает.

**Закключение.** На примере сегнетоэлектрических кристаллов триглицин-сульфата со слоистой примесной структурой продемонстрированы возможности СЗМ-методик в изучении влияния условий роста на характеристики получаемых кристаллов. Данные о структуре изучаемых кристаллов, полученные СЗМ-методами, подтверждены РФЛА.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».*

## Литература

1. Шут, В. Н. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с неоднородным распределением примеси / В. Н. Шут, И. Ф. Кашевич, С. Р. Сырцов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 1. – С. 115–118.
2. Batra, A. K. Growth and Properties of Triglycine Sulfate (TGS) Crystals: Review/ A. K. Batra, R. B. Lal // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 142, iss. 1. – P. 51–82.
3. Цедрик, М. С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания) / М. С. Цедрик. – Минск : Наука и техника, 1986. – 215 с.
4. Определение модуля Юнга в кристаллах триглицинсульфата с послойным распределением примеси / Р. В. Гайнутдинов, А. К. Лашкова, Д. А. Золотов [и др.] // Кристаллография. – 2022. – Т. 67, № 4. – С. 636–644.

УДК 539.3

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

С. С. Волков<sup>1</sup>, А. С. Васильев<sup>1</sup>, А. Л. Николаев<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*Наноиндентирование, как метод экспериментального исследования, использующий малое прецизионное локальное силовое воздействие на материал и одновременную регистрацию деформационных откликов с нанометровым разрешением, является одним из самых востребованных методов исследования физико-механических свойств современных материалов в нанометровой шкале. Постобработка данных, полученных из эксперимента, основана на решении контактных задач для однородных материалов и не учитывает одновременный отклик покрытия и подложки. Для определения модуля Юнга покрытия рекомендуется проводить эксперименты на глубине, не превышающей 10 % толщины покрытия. Однако в ряде случаев для тонких покрытий невозможно получить достоверные данные при такой глубине индентирования. Кроме того, когда модуль Юнга покрытия и подложки отличаются достаточно сильно, при внедрении даже на глубину 10 % влияние подложки может оказаться все еще велико, и измерение модуля Юнга покрытия произойдет некорректно. В настоящей работе предложена математическая модель, основанная на оригинальном аналитическом решении осесимметричной задачи линейной теории упругости для полупространства с покрытием, позволяющая более корректно описать эксперимент по наноиндентированию системы «покрытие – подложка». Приведены аналитические представления для жесткости индентирования в случае конического и сферического инден-*



торов. Приводятся поправки на радиус сферы и угол раствора индентора в зависимости от калибровок его формы.

**Ключевые слова:** контактная задача, индентирование, покрытие, жесткость индентирования, анализ эксперимента.

**Результаты и обсуждение.** Для получения функций жесткости индентирования  $S = dP / d\delta$  используются аналитические решения осесимметричных контактных задач о вдавливании с силой  $P$  индентора конической или сферической формы в слой, лежащий на однородном полупространстве, на глубину  $\delta$  [1–3]. Для сферического индентора имеем:

$$S = \frac{dP}{d\delta} = 2aE_s^{(ef)} \left[ \frac{1 + 3 \sum_{i=1}^N C_i \left( \operatorname{ch}(A_i \lambda^{-1}) - A_i^{-1} \lambda \operatorname{sh}(A_i \lambda^{-1}) \right)}{1 + 2 \sum_{i=1}^N C_i \operatorname{ch}(A_i \lambda^{-1}) + 2 \sum_{i=1}^N \left( A_i^{-2} \lambda^2 - B_i^{-2} \lambda^2 \right)} \right]. \quad (1)$$

Для конического индентора:

$$S = \frac{2aE_s^{(ef)} \left[ 1 + 2\lambda \sum_{i=1}^N \left( \frac{C_i}{A_i} \left( \operatorname{ch}\left(\frac{A_i}{\lambda}\right) - \frac{\lambda}{A_i} \operatorname{sh}\left(\frac{A_i}{\lambda}\right) \right) + \frac{D_i}{A_i} \left( \frac{\lambda}{A_i} - \frac{\lambda}{A_i} \operatorname{ch}\left(\frac{A_i}{\lambda}\right) + \operatorname{sh}\left(\frac{A_i}{\lambda}\right) \right) \right) \right]}{1 + \lambda \sum_{i=1}^N \frac{1}{A_i} \left( C_i \operatorname{ch}(A_i \lambda^{-1}) + D_i \operatorname{sh}(A_i \lambda^{-1}) \right)}. \quad (2)$$

Здесь  $a$  – радиус зоны контакта;  $E_s^{(ef)} = E_s / (1 - \nu_s^2)$  – эффективный упругий модуль;  $E_s$  и  $\nu_s$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки соответственно;  $\lambda = H/a$  – характерный геометрический параметр задачи;  $H$  – толщина покрытия;  $C_i, D_i$  – постоянные, определяемые из решения систем линейных алгебраических уравнений [1–3].

Для сферического индентора выражение, описывающее связь между радиусом индентора  $R$ , глубиной вдавливания и зоной контакта, имеет вид:

$$\delta = \frac{a^2}{R} \left[ 1 + 2 \sum_{i=1}^N C_i \operatorname{ch}(A_i \lambda^{-1}) + 2 \lambda^2 \sum_{i=1}^N \left( A_i^{-2} - B_i^{-2} \right) \right]. \quad (3)$$

Для конического индентора выражение, описывающее связь между глубиной вдавливания, радиусом зоны контакта и половиной угла раствора конуса, имеет вид:

$$\delta = \frac{\pi a \cdot \operatorname{ctg} \alpha}{2} \left( \sum_{i=1}^N \left( C_i \operatorname{ch}(A_i \lambda^{-1}) + D_i \operatorname{sh}(A_i \lambda^{-1}) \right) + 1 \right). \quad (4)$$

В выражениях (1)–(4)  $A_i$  и  $B_i$  – константы, которые зависят от упругих свойств покрытия и подложки и подбираются специальным образом для минимизации погрешности аппроксимации Паде функций податливости (транс-



форманты ядра) исходных интегральных уравнений [1–3];  $N$  – число членов этой аппроксимации.

Важно отметить, что любой наконечник, использующийся при наноиндентировании, не имеет идеальную форму, более того, форма изменяется в процессе эксплуатации. Поэтому производятся калибровки формы наконечника, в результате которых определяется экспериментально зависимость площади контакта  $A_c$  от глубины контакта  $h_c$ . В частности, одна из таких зависимостей имеет вид:

$$A_c = -\pi h_c^2 + Ah_c + Bh_c^{1/2}, \quad (5)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные, определяемые в результате калибровок формы индентора.

При моделировании сферический индентор аппроксимируется параболоидом вращения, для которого зависимость  $A_c(h_c)$  имеет вид:

$$A_c = -\pi h_c^2 + 2\pi R h_c. \quad (6)$$

Приравнявая выражения (5) и (6), получено выражение для радиуса штампа  $R$  как функция контактной глубины:

$$R = \frac{A + Bh_c^{1/2}}{2\pi}. \quad (7)$$

Таким образом, удается добиться того, чтобы в модели сохранялось реальное соотношение глубины индентирования и площади контакта, установленное для наконечника, использованного при получении экспериментальных данных.

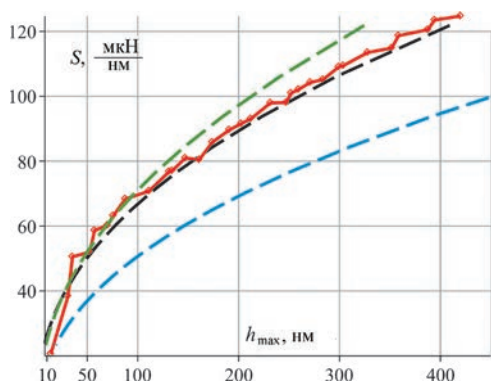
Действуя аналогично, можно получить выражение для угла раствора конического индентора как функцию контактной глубины:

$$\alpha = \text{arccctg} \sqrt{\frac{\pi h_c^2}{(-\pi h_c^2 + Ah_c + Bh_c^{1/2})}}. \quad (8)$$

В качестве иллюстрации использования представленной модели рассмотрим покрытие, состоящее из трех слоев толщинами  $h_1 = h_2 = h_3 = 330$  нм. Экспериментально установлены модули Юнга каждого слоя и равны соответственно: 205,66, 117,38, 201,23 ГПа, модуль Юнга подложки – 161,81 ГПа. Коэффициенты Пуассона слоев и подложки взяты из литературы равными 0,25.

Рисунок содержит график экспериментально полученной кривой «жесткость индентирования – глубина индентирования» и трех кривых, полученных с использованием математической модели:

1. При использовании соотношения (7) – черная пунктирная линия.
2. При предположении, что радиус сферы совпадает со значениями из технического паспорта изделия и  $R = 226$  нм, и использовании соотношения  $A_c(h_c)$



Сравнение экспериментально полученной кривой «жесткость индентирования – глубина индентирования» и кривых, полученных с использованием математической модели при различных  $R$

для идеальной формы штампа (6) – синяя пунктирная линия.

3. При использовании соотношения  $A_c(h_c)$  для идеальной формы штампа (6) и радиуса  $R = 480$  нм, что соответствует некоторому усредненному значению, соответствующему наблюдаемому в эксперименте соотношению  $A_c(h_c)$  – зеленая пунктирная линия.

Как видно, лучше всего с экспериментом согласуется именно кривая, полученная при использовании выражения (7). Наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов во всем диапазоне измерений. В области малых глубин наблюдается некоторая «не гладкость» экспериментальных данных, что объясняется большим влиянием абсолютной погрешности измерений и влиянием неидеальностей поверхности образца.

**Вывод.** Представленная в работе модель позволяет учитывать наличие покрытия и влияние на результаты индентирования свойств подложки. Также представленная модель позволяет учесть неидеальность формы индентора. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных показало хорошее согласование для приведенного в работе примера покрытия.

**Заключение.** Представленная в работе модель позволяет учитывать наличие покрытия и влияние на результаты индентирования свойств подложки. Также представленная модель позволяет учесть неидеальность формы индентора. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных показало хорошее согласование для приведенного в работе примера покрытия.

Исследование выполнено А. С. Васильевым, С. С. Волковым, А. Л. Николаевым за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-49-10062), В. А. Лапицкой – за счет гранта БРФФИ (проект № T23РНФ-132).

## Литература

1. Indentation of a hard transversely isotropic functionally graded coating by a conical indenter / A. S. Vasiliev, S. S. Volkov, A. A. Belov [et al.] // International Journal of Engineering Science. – 2017. – Vol. 112. – P. 63–75. – DOI: 10.1016/j.ijengsci.2016.12.002.
2. Осесимметричная контактная задача о вдавливании конического штампа в полупространство с неоднородным по глубине покрытием / С. М. Айзикович, А. С. Васильев, С. С. Волков [и др.] // Прикладная математика и механика. – 2015. – Т. 79, вып. 5. – С. 710–716. – DOI: 10.1016/j.japrmathmech.2016.03.011.
3. Напряженно-деформированное состояние упругого мягкого функционально-градиентного покрытия при внедрении сферического индентора / С. С. Волков, А. С. Васильев, С. М. Айзикович [и др.] // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2016. – № 4. – С. 20–34.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ГЕОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ АСМ, РЭМ, МИКРО- И НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

И. Ж. Бунин, А. Н. Кочанов

*Институт проблем комплексного освоения недр  
имени академика Н. В. Мельникова РАН, Москва, Россия*

*Методами атомно-силовой и аналитической растровой электронной микроскопии, наноиндентирования и микротвердометрии исследовали изменение морфологии, структурного состояния (микродефектов) поверхности и механических свойств образцов горных пород и природных минералов при взрывном и электромагнитном импульсно-периодическом воздействиях.*

**Ключевые слова:** *горные породы, минералы, атомная силовая и растровая электронная микроскопия, наноиндентирование, механические свойства, энергетические воздействия.*

**Введение.** Предразрушение горных пород, минералов и руд рассматривается как начальная стадия эволюции внутренней микроструктуры геоматериалов, на которой происходит деформация и переориентация отдельных зерен, нарушение связей, развитие микродефектов, изменение свойств и состояния некоторого объема минеральной среды [1]. Постоянно возрастающий интерес к исследованию процессов деформирования и разрушения горных пород с использованием современных прецизионных методов диагностики микроструктуры и свойств минералов во многом связан с тем, что именно на стадии предразрушения твердых тел происходит последовательное зарождение и развитие дефектов на различных масштабных, преимущественно нано- и микроструктурных уровнях. Анализ механических, электрических и физико-химических свойств поверхности природных минеральных веществ предоставляет важную информацию о распределении в них структурно-вещественных ассоциаций и их локальных свойствах. Актуальными являются исследования по определению прочностных свойств отдельных минеральных зерен, микромеханизмов деформирования и разрушения слагающих породу минералов с учетом влияния межфазных границ. В докладе представлены результаты применения методов атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) для анализа морфологии поверхности образцов минералов и горных пород, оценки параметров микротрещин, образующихся в результате динамических воздействий, а также методов микротвердометрии (микротвердость по Виккерсу) и наноиндентирования для определения модуля Юнга, твердости и вязкости разрушения различных геоматериалов.

**Материалы и методики исследований.** Исследования проводили на образцах ряда минералов и горных пород, в том числе железистых кварцитов, кварца, гранита, доломита и угля различных месторождений России. Средний размер зерен составил для магнетита и кварца ( $55 \pm 16$ ) мкм, для гематита – 5–10 мкм. Для 3D-анализа микрорельефа поверхности образцов доломита (твердость по шкале Мооса  $H = 3,5\text{--}4,0$ ), гранита ( $H = 5\text{--}7$ ) и кварцита ( $H = 7$ ) использовали сканирующий зондовый микроскоп СММ-2000 (АО «Завод ПРОТОН», Зеленоград). АСМ-изображения (сканы размером  $8 \times 8$  мкм) фрагментов поверхности образцов были получены в контактном режиме сканирования с использованием высокоразрешающих кремниевых кантилеверов серии CSG01 (радиус закругления острия – 10 нм, силовая постоянная – 0,05 Н/м, резонансная частота – 12 кГц). Разрешение по высоте рельефа и латеральное разрешение составляло 0,02 и 4,00 нм соответственно. Для определения и последующего анализа основных параметров шероховатости (по профилю сечения) и рельефа поверхности образцов горных пород использовали программное обеспечение SMM 2000 (Scan Master). В качестве интегральной количественной меры «структурности» выделенных фрагментов поверхности образцов использовали параметр фрактальной размерности  $D_f$ , который определяли методом триангуляции (Area Fractal Analysis,  $D_f = 2 + \lg \theta$ ). Для анализа характерных форм и размеров неоднородностей (микротрещин) поверхности образцов на разных масштабных уровнях использовали двумерные РЭМ-изображения, полученные на растровых электронных микроскопах JEOL JSM-5910LV, JSM-6610LV с функцией низкого вакуума, позволяющей сканировать природные минералы-диэлектрики без необходимости предварительной обработки (покрытия) поверхности. Для условий проведенных экспериментов максимальное увеличение, при котором анализ структурных изменений поверхности минералов оказался возможным и наиболее информативным, составляло 5000–10 000, а в ряде случаев – 50 000–75 000.

Для оценки микромеханических свойств отдельных минералов (кварца, гематита и магнетита) гематит-магнетитовых железистых кварцитов использовали метод наноиндентирования [2, 3]. Измерение твердости и модуля Юнга на микро- и наномасштабах проводили с использованием твердомеров Dura-min-A300, динамического нано- и микроиндентометра DNT-3М и трибонаноиндентометра Hysitron TI-950. Для всех минеральных компонентов кварцита и на границах срастания минеральных зерен с использованием динамического наноиндентометра PMT-NI (НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г. Р. Державина) определены значения вязкости разрушения  $K_{IC}$ . Использовали трехгранный алмазный индентор Берковича; прикладываемая нагрузка  $P$  варьировалась от 1 мкН до 500 мН; результаты получены усреднением данных не менее чем по 15 отпечаткам, нанесенным в одинаковых условиях. Микротвердость минеральных шлифов кварца размером  $10 \times 10 \times 4,5$  мм определяли по методу Виккерса (HV, ГОСТ 2999-75) на микротвердометре PMT-3М; нагрузка на индентор – 200 г, время нагружения – 10–15 с.

Механическое воздействие взрывом осуществлялось на образцы горных пород, помещенные в специальные ампулы сохранения (ИПХФ РАН); наружный (накладной) заряд размещали на крышке ампулы. В результате действия ударных волн микросекундной длительности происходила дезинтеграция образцов с образованием системы микротрещин. Обработку образцов мощными наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ [4]) проводили на воздухе при нормальных условиях и следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: передний фронт, длительность и частота повторения импульсов – 2–5, 4–10 нс и 100 Гц соответственно, амплитуда импульса  $U_A = 25$  кВ; напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке длиной 5 мм составляла  $E \sim 10^7$  В·м<sup>-1</sup>.

**Результаты и обсуждение.** Анализ АСМ-изображений (2D и 3D) фрагментов поверхности разрушения образцов горных пород (рис. 1), подвергнутых механическому действию взрыва, показал, что разброс высот по кадру для гранита, доломита и кварцита составил 1,35; 2,4 и 1,2 мкм; средняя арифметическая шероховатость ( $S_a$ ; average roughness, ISO 4287/1) поверхности образцов – 141, 250, 116 нм соответственно. Для гранита средний размер зерна  $S_{gr} = 2,73$  мкм, а средний размер субзерна (или нанозерна, из которого состоят зерна)  $S = 234$  нм; для образца доломита  $S_{gr} = 3,26$  мкм,  $S = 351$  нм.

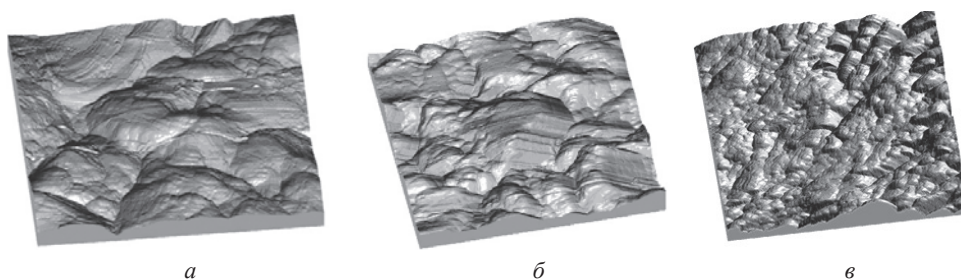


Рис. 1. 3D-рельеф поверхности образцов горных пород: а – гранит; б – доломит; в – кварцит (АСМ, размер сканов –  $8 \times 8$  мкм)

В результате проведенного фрактального анализа АСМ-изображений установлено, что нерегулярные и шероховатые поверхности разрушения образцов горных пород в некотором диапазоне масштабов обладают свойствами самоподобия. Фрактальная размерность  $D_f$  поверхности составила для гранита 2,015; доломита – 2,05 и кварцита – 2,023. Использование  $D_f$  в качестве геометрического фактора, учитывающего увеличение площади поверхности разрушения твердых тел за счет шероховатости, позволяет уточнить значения вязкости разрушения поликристаллических материалов.

По данным РЭМ (на микроструктурном уровне), на поверхности образцов горных пород (гранита, кварцита, песчаника и угля) в исходном (до энергетических воздействий) состоянии отсутствовали микродефекты в виде трещин и пор. Для некоторых образцов угля отмечены отдельные, немногочисленные

микротрещины с раскрытием 0,2–0,3 мкм; иерархический характер формирования трещин по размерам не наблюдался. В результате взрывного воздействия образовывались микротрещины преимущественно нормального отрыва с характерным размером  $\sim 1,0$  мкм; сдвиговый характер формирования дефектов не проявлялся. Нетепловое воздействие мощных электромагнитных импульсов вызывало образование и распространение микротрещин в горных породах преимущественно по границам срастания минеральных зерен (селективное раскрытие сростков). Например, на поверхности образцов угля микротрещины распространялись как по прямолинейным (рис. 2, *а*), так и (случае наличия микровключений сульфидов) по извилистым траекториям (рис. 2, *б*). Следует особо отметить, что образцы углей из выбросоопасных угольных пластов обладали наибольшей склонностью к трещинообразованию в результате воздействия МЭМИ.

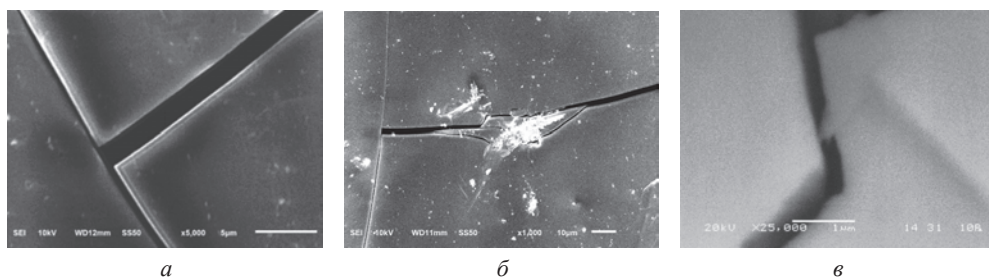


Рис. 2. Морфология микротрещин на поверхности образцов горных пород после энергетических воздействий: *а, б* – МЭМИ (уголь); *в* – взрыв (кварцит) (РЭМ, масштабные линейки: 5 (*а*), 10 (*б*) и 1 мкм (*в*))

Методом микротвердометрии установлен эффект разупрочнения поверхности и монотонного снижения микротвердости (HV) молочно-белого кварца с увеличением времени электромагнитной импульсной обработки ( $t_{\text{обр}} = 10\text{--}150$  с). Максимальное относительное изменение (снижение) микротвердости минерала зафиксировано при  $t_{\text{обр}} = 150$  с,  $\Delta HV \sim 30\%$  (с 1430 до 1010 кгс/мм<sup>2</sup>). В целом, по данным РЭМ, в исследованных образцах горных пород и минералов диапазон изменения величины раскрытия трещин составлял 0,2–2,5 мкм, причем, независимо от вида внешних воздействий, минимальная ширина раскрытия – около 0,1 мкм (рис. 2, *а, в*).

Развитие микротрещиноватости влияет на деформационные и прочностные свойства минералов и горных пород. Метод наноиндентирования применяется для измерения на малых масштабах таких механических свойств материалов, как твердость и модуль упругости, модули накопления и потерь, чувствительность к скорости деформации, предел текучести и коэффициент деформационного упрочнения, остаточные напряжения, адгезионная прочность покрытий и вязкость разрушения [2, 3]. На рис. 3 представлены зависимости твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  от глубины отпечатка  $h$  для отдельных



фаз железистого кварцита (магнетита, гематита и кварца), которые демонстрировали отличающееся поведение по мере увеличения  $h$ . Так, для фазы магнетита масштабный фактор проявлялся в интервале изменения  $h$  от 80 нм и, по меньшей мере, до 8–9 мкм, для фазы гематита – от 100 нм до 20 мкм, а для кварца – от 70 нм до нескольких мкм. В макрообласти ( $h \geq 20\text{--}50$  мкм) масштабный фактор практически отсутствовал ( $H = \text{const}$ ). С увеличением  $h$  наблюдалось уменьшение  $E$  для всех слагающих железистый кварцит минералов вплоть до  $h = 200\text{--}300$  нм; при дальнейшем повышении  $h$  величина  $E = \text{const}$ .

Для образцов железистых кварцитов установлена сравнительно низкая вязкость разрушения нерудной фазы (кварца)  $K_C = 0,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что в  $\sim 1,5\text{--}2,0$  раза меньше по сравнению с трещиностойкостью зерен железорудных минералов (гематита и магнетита). На границах срастания зерен кварц – магнетит и кварц – гематит величина  $K_C$  составила 0,68 и 0,38  $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  соответственно, что в  $\sim 2\text{--}3$  раза меньше, чем на границе срастания зерен рудных минералов магнетит – гематит. Вязкость разрушения образцов мрамора, песчаника и змеевика – 0,75; 1,1; 1,4  $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  соответственно. Следует отметить, что горные породы неоднородны, состоят из отдельных минеральных зерен, имеют структурные особенности, трещиноватость в виде дискретно распределенных по размерам дефектов. В связи с этим для большинства горных пород  $K_C$  не превышает величину  $0,5\text{--}2,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , в то время как трещиностойкость ( $K_{IC}$ ) хрупких керамических материалов достигает порядка  $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а высокопрочных (например, мартенситностареющих) сталей – от 50 до  $150 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

**Закключение.** Изучение закономерностей изменения структурного состояния, физических и механических свойств горных пород, характеризующихся природной неоднородностью (изменчивостью), неравномерностью распределения вещества и различными свойствами составляющих элементов, настоятельно требует привлечения высокочувствительных и высокоразрешающих методов анализа геоматериалов на нано-, микро- и макромасштабном уровнях. Применение таких методов, как АСМ, РЭМ, микро- и наноиндентирование, открывает новые возможности для изучения структуры, свойств, механизмов разрушения горных пород, а также процессов адсорбции газа, катастрофических (внезапных) выбросов пород и газа, генерации электромагнитного излучения при взрывных воздействиях на геологическую среду.

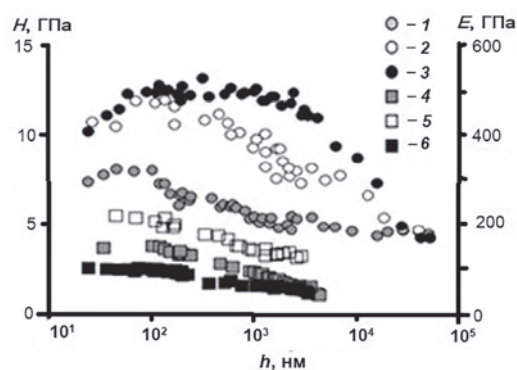


Рис. 3. Зависимость твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  от глубины отпечатка  $h$  для железистого кварцита (1, 4 – магнетит; 2, 5 – гематит; 3, 6 – кварц; 1–3 –  $H$ ; 4–6 –  $E$ )

*Авторы выражают благодарность за помощь в проведении АСМ-исследований инженеру АО «Завод ПРОТОН» А. С. Логинову и начальнику лаборатории атомной модификации и анализа поверхности полупроводников НИУ МИЭТ Б. А. Логинову.*

## **Литература**

1. Викторов, С. Д. Предразрушение горных пород как стадия разрушения при квазистатическом и динамическом нагружении / С. Д. Викторов, А. Н. Кочанов, В. Н. Одинцев // Записки Горного института. – 2007. – Т. 171. – С. 153–157.
2. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикронном и наномасштабе. Недавние результаты и достижения (Обзор) / Ю. И. Головин // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63, вып. 1. – С. 3–42.
3. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования / С. Д. Викторов, Ю. И. Головин, А. Н. Кочанов [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – № 4. – С. 46–54.
4. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов / В. А. Чантурия, Ю. В. Гуляев, В. Д. Лунин [и др.] // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 366, № 5. – С. 680–683.

УДК 538.9,539.4

## **ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЧАСТИЦАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТОДОМ СЗМ**

**Ю. В. Корнев, Х. Х. Валиев, Р. Ф. Гилязова, Д. Н. Муромцев,  
А. Н. Власов, Ю. Н. Карнет**

*Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия*

*Для образцов эластомерных композитов на основе каучука ДССК-628, наполненного частицами технического углерода различной дисперсности и концентрации, была дана оценка качества диспергирования частиц наполнителя. Для всех исследованных образцов эластомерных композитов были получены функции распределения для агрегатов частиц наполнителя, а также для расстояний между ними, определенных из АСМ-изображений, обработанных в программном обеспечении SPIP. С целью описания функций распределения применялись коэффициенты асимметрии и эксцесса. Установлено, что данный метод позволяет количественно оценить качество диспергирования и степень агрегации частиц технического углерода различной степени дисперсности (марок П-234 и Т-900) и степени наполнения в составе эластомерных композитов. Установлено, что качество диспергирования частиц наполнителя в серии образцов*

*эластомерных композитов связано с содержанием дисперсного наполнителя в данных образцах, а также со значением обобщенного параметра  $\Theta$  и изменяется по кривой с максимумом.*

**Ключевые слова:** *эластомерные композиты, параметры структуры композитов, качество диспергирования, механические свойства, атомно-силовая микроскопия, дисперсные частицы, технический углерод.*

**Введение.** Эластомерные композиты – перспективные конструкционные материалы, которые востребованы и применяются в авиационной, автомобильной, космической и других отраслях промышленности. Структура эластомерных композитов, как правило, представляет собой дисперсно-наполненные системы, состоящие из полимерной матрицы и субмикро- и микровключений – частиц на основе углерода или диоксида кремния. При этом параметры структуры таких композитов (размер включений, расстояния между включениями, качество распределения частиц наполнителя и т. д.) во многом определяют комплекс их механических свойств [1, 2]. В связи с этим разработка и развитие методов экспериментальной оценки параметров структуры эластомерных композитов, а также определение взаимосвязи структуры и свойств для данного класса материалов является актуальной научной задачей. В настоящей работе проведено исследование параметров структуры дисперсно-наполненных эластомерных композитов с частицами технического углерода различной дисперсности. Образцы были изготовлены таким образом, что были взяты несколько точек по концентрации частиц наполнителя, при этом сохранялся постоянный объем эластомерной матрицы между частицами различной дисперсности (параметр  $\Theta$ ) в соответствии с моделью Шкловского – де Жена [1]. Такой подход позволяет адекватно сравнивать между собой дисперсно-наполненные системы, где средние размеры частиц сильно отличаются по размерам. Основные соотношения модели представлены далее:

$$\varphi_{\Pi} = \Theta + M + B, \quad (1)$$

где  $\varphi_{\Pi}$  – полимерная фаза композита – матрица, разделенная на три составляющие;  $\Theta$  – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения свободного пространства структуры между частицами;  $B$  – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения свободного пространства структуры при максимально плотной упаковке;  $M$  – доля полимерной фазы-матрицы в граничном слое с толщиной  $\delta$ .

$$\Theta = \frac{(\varphi_{\Gamma} - \varphi_{\Pi})}{\varphi_{\Gamma}}, \quad (2)$$

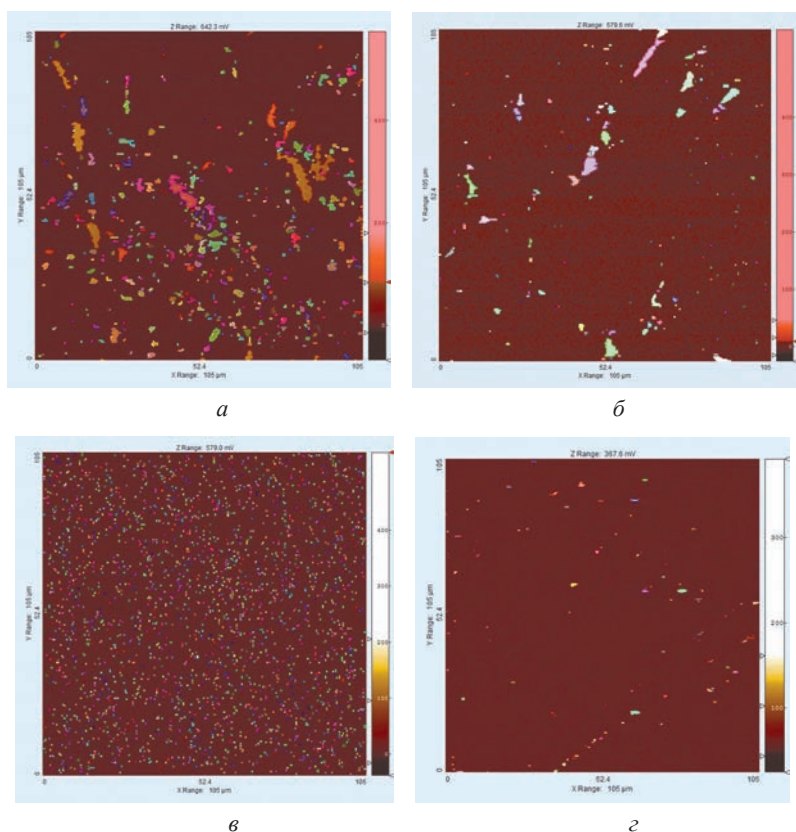
где  $\varphi_{\Gamma}$  – максимально возможная на практике степень наполнения частицами наполнителя эластомерного композита, определенная по методике [4], объемные доли;  $\varphi_{\Pi}$  – реальная степень наполнения частицами наполнителя (объемные доли) полимерного композита с учетом определенного значения  $\varphi_{\Gamma}$  для конкретной марки частиц наполнителя и заданного значения параметра  $\Theta$  [5].

При изготовлении образцов эластомерных композитов в качестве полимерной основы применяли каучук ДССК-628. В качестве наполнителей применялись частицы технического углерода следующих марок: П-234 (внешняя удельная поверхность –  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц –  $31 \text{ нм}$ ,  $\phi_t = 0,11$ ) и Т-900 (внешняя удельная поверхность –  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц –  $275 \text{ нм}$ ,  $\phi_t = 0,39$ ). Исходя из представлений [1–3], для каждого типа наполнителя были получены образцы различной структуры (степени наполнения) с параметром  $\Theta$ , равным 0,2, 0,45, 0,60, 0,75, 0,90. Изготовление резиновых смесей проводилось в ИПРИМ РАН с применением смесителя HAAKE PolyLab Rheomix 3000 QS. Исследование структуры эластомерных композитов проводилось с применением атомно-силового микроскопа EasyScan (Nanosurf), работавшего в контактном режиме на воздухе при комнатной температуре с дополнительным использованием моды модуляции силы. Обработка изображений структуры образцов эластомерных композитов, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), проводилась в программном обеспечении SPIP.

**Результаты и обсуждение.** Далее представлены сканы поверхности образцов эластомерных композитов после обработки в программном пакете SPIP и выделения на изображениях агломератов частиц наполнителя. Примеры обработки изображений, полученных для образцов эластомерных композитов с техническим углеродом П-234, представлены на рисунке. Аналогичные изображения были получены для составов эластомерных композитов с частицами технического углерода Т-900.

Результаты обработки полученных АСМ-изображений структуры эластомерных композитов представлены в табл. 1 и 2.

Также были определены диаграммы и соответствующие им функции распределения включений (агломератов частиц наполнителя) и расстояний между включениями по размерам для исследуемых составов эластомерных композитов. Для полученных массивов данных по расстояниям между включениями (эти данные характеризуют качество диспергирования) были определены коэффициенты асимметрии ( $A_s$ ) и эксцесса ( $E_k$ ) (табл. 1), которые характеризуют степень отклонения функции распределения от нормального распределения. При этом принимается, что нормальное распределение расстояний между включениями по размерам соответствует наилучшему качеству диспергирования и достигается только в теории. Из представленных данных видно, что наилучшее качество диспергирования в составах серии ТУ-11–ТУ-15 достигается для образца ТУ-14. Для данного образца получены минимальные значения коэффициентов асимметрии и эксцесса (0,92 и 0,03 соответственно), что соответствует минимальной степени отклонения экспериментально полученного распределения расстояний между включениями по размерам от нормального распределения в серии исследуемых образцов с техуглеродом П-234. Также следует отметить, что качество диспергирования частиц наполнителя в серии образцов ТУ-11–ТУ-15 связано со степенью наполнения данных образцов, со значением обобщенного параметра  $\Theta$ , и изменяется по



Примеры распределения частиц на АСМ-изображении после обработки в программе SPIP для эластомерных композитов на основе каучука ДССК-628 и технического углерода П-234:  
*а* – ТУ-11 ( $\Theta = 0,90$  об. д.); *б* – ТУ-12 ( $\Theta = 0,75$  об. д.); *в* – ТУ-13 ( $\Theta = 0,60$  об. д.);  
*г* – ТУ-14 ( $\Theta = 0,45$  об. д.)

**Таблица 1. Размеры агломератов дисперсного наполнителя «технический углерод П-234» в эластомерной матрице на основе каучука ДССК-628**

Серия	$\Theta$ , об. д.	П-234							
		As	Ek	Размер включений, нм			Расстояние между включениями, нм		
				min*	max	ср.	min	max	ср.
ТУ-11	0,90	1,60	3,18	464,08	6243,59	910,63	581,64	7371,56	1921,87
ТУ-12	0,75	1,17	1,10	464,10	5291,58	1027,01	822,61	12 776,63	3901,19
ТУ-13	0,60	0,95	0,98	464,08	1136,77	487,76	581,63	3537,97	1187,66
ТУ-14	0,45	0,92	0,03	92,82	1726,49	505,44	847,89	17 753,02	5372,70
ТУ-15	0,20	1,51	2,37	464,07	2665,87	778,22	581,62	8225,37	2449,12

\*min – минимальный размер, max – максимальный размер, ср. – средний размер.

**Таблица 2. Размеры агломератов дисперсного наполнителя «технический углерод Т-900» в эластомерной матрице на основе каучука ДССК-628**

Серия	Θ, об. д.	Т-900							
		As	Ek	Размер включений, нм			Расстояние между включениями, нм		
				min	max	ср.	min	max	ср.
ТУ-51	0,90	1,49	2,20	931,86	3953,54	1391,78	1167,91	11 824,36	3632,95
ТУ-52	0,75	0,99	1,20	464,08	4045,08	917, 61	581,64	9440,58	2802,46
ТУ-53	0,60	1,21	2,01	464,07	3854,85	1025,39	581,62	7561,27	2235,86
ТУ-54	0,45	1,44	3,03	464,07	3410,20	915,67	581,62	13 076,67	3175,73
ТУ-55	0,20	1,33	1,68	464,10	5062,76	869,06	822,61	8676,33	2876,17

кривой с минимумом. Так, максимальное значение коэффициента асимметрии получено для образца ТУ-11 (1,60), затем, с ростом степени наполнения (и уменьшением Θ), данное значение уменьшается до 0,92 для состава ТУ-14, затем, с ростом наполнения, для состава ТУ-15 (Θ = 0,20) данное значение снова возрастает до 1,51.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что наилучшее качество диспергирования в составах серии ТУ-51–ТУ-55 достигается для образца ТУ-52. Для данного образца получены минимальные значения коэффициентов асимметрии и эксцесса (0,99 и 1,20 соответственно), что соответствует минимальной степени отклонения экспериментально полученного распределения расстояний между включениями по размерам от нормального распределения в серии исследуемых образцов с техническим углеродом Т-900. Также следует отметить, что качество диспергирования частиц наполнителя в серии образцов ТУ-51–ТУ-55 связано со степенью наполнения данных образцов, со значением параметра Θ, и изменяется по кривой с минимумом. Так, максимальное значение коэффициента асимметрии получено для образца ТУ-51 (1,49), далее, с ростом степени наполнения (и уменьшением параметра Θ), данное значение уменьшается до 0,99 для состава ТУ-52, затем, с ростом наполнения, для состава ТУ-55 (Θ = 0,20) данное значение снова возрастает до 1,44.

## Литература

1. Reinforcing effects in elastomeric composites, filled with particles of mineral fillers, based on silicon dioxide and carbon / Yu. V. Kornev, N. A. Semenov, A. N. Vlasov, Kh. Kh. Valiev // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1942. – Art. 012031. – DOI: 10.1088/1742-6596/1942/1/012031.
2. Hybrid-filled Elastomeric Composites Based on Butyl Rubber and EPDM. Payne Effect / A. O. Jaga, Yu. V. Kornev, Y. N. Karnet, D. N. Muromtsev // AIP Conference Proceedings, Topical Problems of Mechanical Engineering – ToPME 2023: proc. of intern. conf. of young scientists and students, 13–16 Nov. 2023, Moscow, Russia / Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN). – New York : AIP Publishing, 2025. – Vol. 3205. – Art. 090003. – DOI: 10.1063/5.0252412.
3. Симонов-Емельянов, И. Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов / И. Д. Симонов-Емельянов. – СПб. : Профессия, 2024. – 280 с.



4. Харламова, К. И. Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах / К. И. Харламова, Е. Р. Дергунова, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2022. – № 3–4. – С. 21–24. – DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24

5. Симонов-Емельянов, И. Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами / И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2020. – № 1–2. – С. 4–7.

УДК 620.179

## **КОМПЛЕКСНОЕ ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЗОНДА, МАТЕРИАЛА И АМПЛИТУДЫ КОЛЕБАНИЙ ПЬЕЗОГЕНЕРАТОРА НА РЕЖИМ КОЛЕБАНИЙ ЗОНДА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛУКОНТАКТНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

**С. О. Абетковская, С. А. Чижик**

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

*Методами математического моделирования исследовалось влияние комплекса характеристик на формирование притягивающего, отталкивающего либо смешанного режима прерывисто-контактного взаимодействия зонда и образца. Выявлены закономерности реализации устойчивого режима упругого взаимодействия зондов с образцами материалов, при котором обеспечивается получение высококачественных АСМ-изображений.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, полуконтактный режим, жесткость консоли микронзонда, модуль Юнга, постоянная Гамаккера, добротность микронзонда, амплитуда колебаний пьезогенератора, биустойчивость.

**Введение в проблематику.** Ограничением для использования полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) является проблема нестабильности сканирования, возникающая значительно чаще, чем в контактной АСМ, и приводящая к дефектам на АСМ-изображениях. Этого возможно избежать, выявив причины и закономерности появления нестабильности, поскольку она не связана с внешними причинами, а присуща самой динамике зонда при взаимодействии с поверхностями образцов в некоторых условиях.

На динамическое взаимодействие зонда и образца оказывает влияние комплекс параметров: зонда (изгибная жесткость, добротность, собственные частоты колебаний, радиус острия), образца (модуль упругости, поверхностная энергия), сканирования (амплитуда колебаний пьезоэлемента, рабочая частота колебаний зонда). От сочетания величин данных параметров, а также от расстояния между консолью зонда и поверхностью образца  $z_{\text{pos}}$  будут зависеть характеристики колебаний зонда.

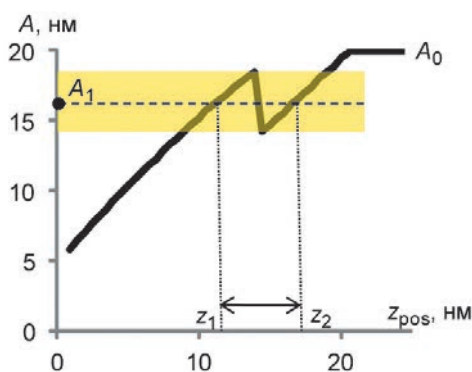


Рис. 1. Зависимость амплитуды колебаний острия от расстояния до образца

Ранее было обнаружено и исследовано явление биустойчивости – возможности достижения одного и того же значения амплитуды колебаний острия при двух различных расстояниях  $z_{\text{pos}}$  между консолью и образцом [1, 2]. Такие ситуации реализуются в результате противоборства притягивающих и отталкивающих взаимодействий острия и образца. Система обратной связи микроскопа поддерживает заданную амплитуду  $A_1$  постоянной в процессе сканирования за счет изменения расстояния  $z_{\text{pos}}$ , и это расстояние может стать равным как

$z_1$ , так и  $z_2$  (рис. 1). Таким образом, происходят самопроизвольные переключения между режимами преобладания притягивающих и отталкивающих взаимодействий. Как следствие такой неоднозначности, на АСМ-изображении возникают дефекты. В этой связи *цель* работы – выявление влияния комплекса параметров зонда, образца и сканирования на реализацию устойчивого режима взаимодействия зонда и образца.

**Постановка вычислительного эксперимента.** Математическая модель полуконтактного взаимодействия острия зонда с образцом [3], предложенная и изученная нами ранее, представляет собой уравнение колебаний пружины точечной массы, которой аппроксимируются консоль зонда с острием. Модель учитывает как контактное упруго-адгезионное взаимодействие сферы и плоскости согласно модели Джонсона – Кенделла – Робертса, происходящее в нижней части цикла колебаний зонда, так и внеконтактные притягивающие и отталкивающие межмолекулярные взаимодействия.

При моделировании варьировали одновременно несколько параметров: модуль Юнга образца (от 0,01 до 10 ГПа); постоянную Гамакера (от 0,1 до 0,3 аДж); амплитуду колебаний пьезоэлемента (от 0,5 до 2 нм); жесткость консоли зонда (от 0,1 до 100 Н/м); его добротность (20, 200 и 400). Радиус кривизны острия задавался равным 10 нм, модуль Юнга материала зонда – 179 ГПа (соответствует кремнию). Собственные частоты колебаний зонда задавались равными 38,9 кГц; 87; 152,8; 436 кГц для зондов жесткостью 0,1 Н/м; 1; 5; 100 Н/м соответственно. Колебания возбуждались при резонансе. Постоянная Гамакера является характеристикой поверхностной энергии (или энергии адгезии).

**Структура представления данных.** В результате моделирования получены зависимости характеристик динамического взаимодействия зонда и образца от расстояния  $z_{\text{pos}}$ : амплитуды, сдвига фазы колебаний острия, глубины деформирования образца зондом, силы взаимодействия зонда и образца в нижней точке цикла колебаний острия (при максимальном внедрении зонда в образец) (пример приведен на рис. 2).

Зависимости анализировались на предмет переключения между отталкивающим и притягивающим режимами взаимодействия зонда и образца. Режим взаимодействия при определенном наборе входных параметров ( $E$ ,  $H$ ,  $a_{bm}$ ,  $Q$ ,  $k$ ) признавался чисто упругим (отталкивающим), если в интервале  $0,05 \leq A/A_0 \leq 0,95$  кривая амплитуды колебаний зонда монотонна и сила взаимодействия зонда с образцом в нижней точке цикла колебаний зонда положительна (рис. 2). Притягивающему режиму взаимодействия соответствует монотонная кривая амплитуды колебаний зонда и отрицательная сила взаимодействия зонда с образцом. Прочие случаи отнесены к смешанному режиму взаимодействия, при котором происходит переключение между режимами притяжения и отталкивания зонда и образца, сопровождающееся скачкообразными изменениями зависимости амплитуды колебаний зонда от расстояния  $z_{pos}$ .

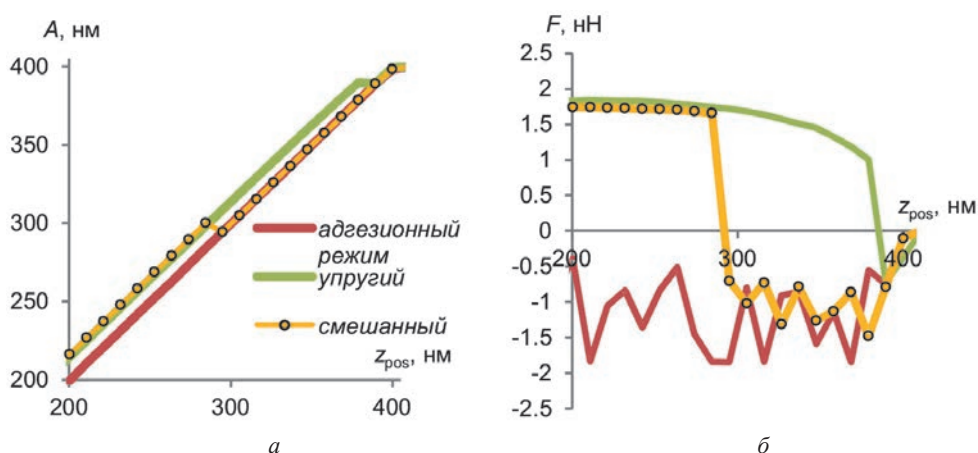


Рис. 2. Характеристики упругого, адгезионного и смешанного режимов взаимодействия зонда с образцом:  $a$  – амплитуда колебаний острия зонда;  $b$  – сила взаимодействия зонда с образцом в нижней точке цикла его колебаний

Результаты моделирования режимов взаимодействия зондов и образцов представлены в виде диаграмм. На рис. 3 приведена часть результатов – при добротности зонда 200. По осям диаграмм отложены значения модуля Юнга и постоянной Гамакера. Кружками, треугольниками и крестиками обозначены соответственно упругий, притягивающий и смешанный режимы взаимодействия зонда с образцом, реализующиеся при указанных на диаграммах сочетаниях параметров моделирования. Каждой точке диаграммы соответствует набор из четырех кривых: зависимостей амплитуды, силы взаимодействия зонда с образцом в нижней точке цикла колебаний зонда от расстояния  $z_{pos}$ , аналогичных представленным на рис. 2, а также сдвига фазы колебаний зонда и максимальной глубины деформирования образца зондом.

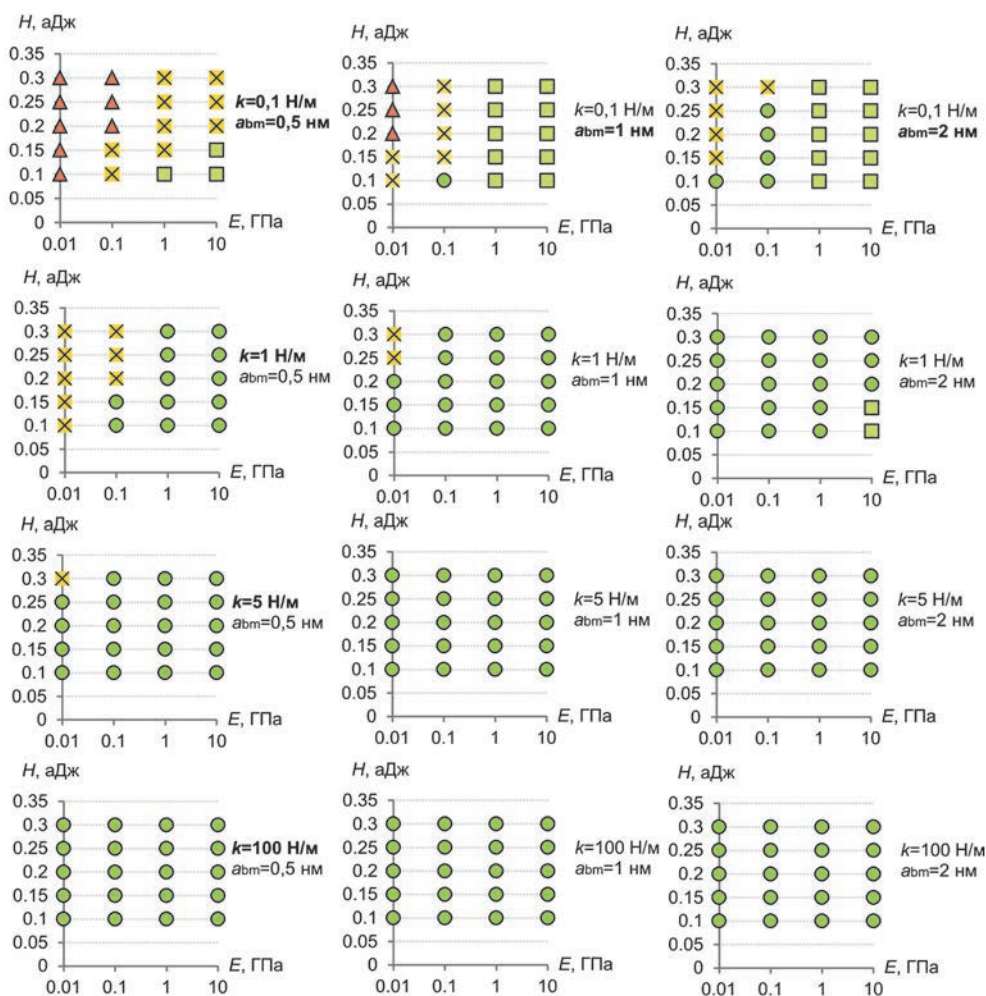


Рис. 3. Диаграммы режимов взаимодействия зондов добротностью 200 с образцами, реализующиеся при различных значениях модуля Юнга и постоянной Гамакера образцов, амплитуды колебаний пьезогенератора и жесткости зондов:  $\blacktriangle$  – притягивающий режим;  $\bullet$  – упругий режим;  $\times$  – смешанный режим;  $\blacksquare$  – условно упругий режим

**Обсуждение результатов.** Достижение упругого режима взаимодействия зонда и образца происходит при повышении амплитуды колебаний пьезоэлемента  $a_{bm}$ , более высоких значениях жесткости  $k$  и добротности  $Q$  зонда, модуля Юнга материала образца  $E$  и при более низких значениях постоянной Гамакера образца  $H$ . Напротив, более высокие значения  $H$  и/или меньшие значения остальных параметров приводят к смешанному режиму взаимодействия. При еще более высокой  $H$  и дальнейшем снижении величин других параметров возможна реализация адгезионного режима взаимодействия (бесконтактная АСМ).

Особый случай представляют собой кривые характеристик взаимодействия зонда и образца с хаотичными скачками, которые не связаны с поверхностной адгезией образца (соответствуют квадратам на диаграммах). Хотя такой режим отнесен к условно упругому, он не подходит для получения АСМ-изображений (подробно обсуждается в [3]).

Амплитуда колебаний зонда вдали от поверхности  $A_0 = a_{bm}Q$ . Сравнивались режимы взаимодействия зонда и образца при  $a_{bm} = 1$  нм,  $Q = 200$  с режимами при  $a_{bm} = 0,5$  нм,  $Q = 400$  при одинаковых значениях прочих характеристик зонда и образца; а также режимы при  $a_{bm} = 2$  нм,  $Q = 200$  с режимами при  $a_{bm} = 1$  нм,  $Q = 400$ . Установлено, что при одинаковой амплитуде  $A_0$  реализация упругого режима взаимодействия происходит в большем количестве случаев, если амплитуда  $a_{bm}$  больше, а добротность  $Q$  меньше ( $a_{bm} = 1$  нм,  $Q = 200$  и  $a_{bm} = 2$  нм,  $Q = 200$ ), чем при противоположных сочетаниях ( $a_{bm} = 0,5$  нм,  $Q = 400$  и  $a_{bm} = 1$  нм,  $Q = 400$ ).

Согласно полученным общим закономерностям представляется целесообразным выполнение следующих действий для устранения дефектов сканирования в динамическом режиме: повысить амплитуду колебаний пьезоэлемента (в отечественных приборах это осуществляется с помощью регулятора «Amplitude range, mV»); заменить зонд, выбрав несколько более жесткий кантилевер. Не рекомендуется сразу применять зонды максимальной жесткости, так как это увеличивает глубину деформирования образца и вносит погрешность по высоте в АСМ-изображения.

**Заключение.** Таким образом, получены закономерности установления упругого, адгезионного и смешанного режимов полуконтактного взаимодействия зонда и образца в зависимости от сочетаний величин комплекса их параметров.

*Работа выполнена в рамках задания 3.03.3 ГПНИ «Конвергенция–2025» на 2021–2025 гг.*

## Литература

1. García, R. Dynamic atomic microscopy methods / R. García, P. Pérez // Surface Science Reports. – 2002. – Vol. 47. – P. 197–301.
2. A comprehensive model for transient behavior of tapping mode atomic force microscope / A. Keyvani, M. S. Tamer, J.-W. van Wingerden [et al.] // Nonlinear Dynamics. – 2019. – Vol. 97. – P. 1601–1617. – DOI: 10.1007/s11071-019-05079-2.
3. Abetkovskaia, S. O. Tapping mode of an atomic force microscope with a probe cantilever of a low spring constant / S. O. Abetkovskaia, S. A. Chizhik, Yu. Guangbin // Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series. – 2025. – Vol. 70, No. 1. – P. 57–68. – DOI: 10.29235/1561-8358-2025-70-1-57-68.

## ПОДХОД К ПРЕЦИЗИОННОМУ ИЗГОТОВЛЕНИЮ МИКРОСТРУКТУР ТИПА «КВАДРАТ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЛИТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ

О. Л. Войтик, К. И. Делендик, Н. В. Коляго,  
Е. В. Ковальчук, Л. Ю. Рошин

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

*В работе представлен комбинированный метод изготовления прецизионных металлических микроструктур, сочетающий современные фотолитографические технологии с электрохимическим осаждением. Разработанный подход позволяет получать упорядоченные массивы микроструктур с контролируемыми геометрическими параметрами и хорошей воспроизводимостью. Получены микроструктуры типа «квадрат» со следующими параметрами: высота –  $(100 \pm 5)$  мкм, характерный размер –  $(180 \pm 5)$  мкм и межэлементный шаг –  $(90 \pm 5)$  мкм. Успешные результаты испытаний по воздействию ультразвука позволяют рекомендовать данный метод в качестве основы для разработки микроканальных систем охлаждения, электромеханических датчиков, микрофлюидных чипов для лаборатория-на-кристалле (LOC).*

**Ключевые слова:** медные микроструктуры, никелевые микроструктуры, фотолитография, электрохимическое осаждение, электрохимия, теплообменная поверхность.

**Введение.** Современные тенденции в микро- и нанотехнологиях демонстрируют устойчивый рост требований к прецизионному изготовлению функциональных микроструктур для передовых применений в микроэлектронике, МЭМС-устройствах, микрофлюидных системах.

Среди множества технологий получения упорядоченных металлических микроструктур следует выделить набирающую популярность технологию 3D-печати (3DP, LOM, FDM/FFF, SLS и DMLS, SLM и EBM, CLAD, EBF<sub>3</sub>) [1], также шагающую в направлении микроаддитивного производства. Существенными преимуществами 3D-печати являются универсальность, простота в обращении, точность печати, хорошая воспроизводимость результатов, способность обрабатывать широкий спектр материалов, возможность изготавливать функциональные и геометрически сложные 3D-структуры [2]. Однако слоистая природа процесса приводит к эффекту ступенчатости на поверхностях микродеталей и проблеме межслойного несовпадения, что обеспечивает анизотропные механические свойства.



Классическим способом получения микроструктур является процесс LIGA, используемый для создания структур с высоким аспектным соотношением сторон [3]. Синхротронное рентгеновское излучение является очень мощным и имеет сверхмалое расхождение электромагнитного пучка (не больше  $0,006^\circ$ ), формируя ровные отвесные стенки у МЭМС-конструкций [4]. Основными недостатками данной технологии являются необходимость использования уникальных источников синхротронного излучения, нетрадиционность технологии, связанная с гальванопластикой на микроуровне, невозможность использования LIGA-технологии для группового изготовления элементов МЭМС из-за наличия в процессе их изготовления операции микросборки. Технология имеет большие возможности, но очень дорогая.

В этом контексте фотолитография продолжает занимать ключевую позицию среди методов микрофабрикации в сравнении с альтернативными технологиями (3D-печать металлов [2], микрофрезерование, электроэрозия, LIGA-процесс [3]). Она обеспечивает высокое разрешение (до субмикронного уровня) [5], отличную воспроизводимость и масштабируемость производства, более низкую себестоимость при серийном производстве, наилучшее соотношение точности и производительности, возможность создания многоуровневых структур за счет многослойного выравнивания. Несмотря на перспективность технологии, есть ряд проблемных задач: сохранение вертикальности боковых стенок и обеспечение высокой адгезии к подложке при высоком аспектном соотношении характерных размеров микроструктур, минимизация дефектов кромок при осаждении металлов, сохранение геометрии структуры и равномерности по высоте от центра к краям подложки.

Представленное исследование сфокусировано на преодолении данных проблем на примере создания медных (Cu) и никелевых (Ni) микроструктур типа «квадрат» на медной подложке. Предлагаемые технологические решения имеют значительный потенциал для применения в областях, где критически важны точность геометрии и воспроизводимость параметров.

**Материалы и методы.** В качестве подложек для микроструктур были использованы медные пластины марки М1 размером  $190 \times 130 \times 1$  мм. Заготовки подвергались механической шлифовке и полировке. Очищались в мыльном растворе, подвергались трехэтапной очистке в органических и неорганических растворителях. Химически полировались ( $\text{CrO}_3 - 480$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 35$  г/л,  $T = 70^\circ\text{C}$ ) с использованием качающей оснастки.

Для получения микроструктур заданной геометрии электрохимическим осаждением использован негативный пленочный фоторезист марки P50100 толщиной 100 мкм для металлизации печатных плат. Фоторезист наносился на медную заготовку с помощью ламинатора сухого резиста RLM 419p, позволяющего производить нанесение фоторезиста сразу с обеих сторон подложки. Эскизы фотошаблонов были выполнены в программе CAM 350 и после конвертации в формат Gerber позиционировались в программе Gerber2Bitmap. Контроль размеров элементов осуществлялся в View FPF, управление фото-

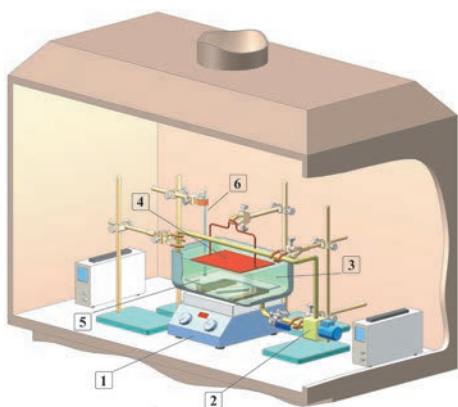


Рис. 1. Установка для электрохимической металлизации: 1 – магнитная мешалка C–Mag HS7 Package; 2 – химический насос; 3 – ванна с электролитом; 4 – анод; 5 – катод; 6 – вибромотор

сунка осуществлялся на оптическом микроскопе Euromex DZ.1805 с цифровой камерой МС6.3.

Для решения поставленных задач разработана установка электрохимической металлизации (рис. 1). В результате исследований были подобраны составы электролитов и рабочих режимов при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  и температуре  $20\text{--}30^\circ\text{C}$  (см. таблицу). Высота структур оценивалась на двойном микроскопе типа МИС-11.

#### Электролиты для электрохимического осаждения микроструктур

Электролит для осаждения Ni	Электролит для осаждения Cu
$\text{NiSO}_4$ – 175 г/л; $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – 60 г/л; $\text{MgSO}_4$ – 40 г/л; $\text{NaCl}$ – 9 г/л; $\text{H}_2\text{BO}_4$ – 25 г/л	$\text{H}_2\text{SO}_4$ – 70 г/л; $\text{CuSO}_4$ – 250 г/л; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 10 мл/л

**Результаты работы.** Разработанный технологический процесс, сочетающий прецизионную фотолитографию и электрохимическое осаждение, обеспечил формирование регулярных массивов квадратных микроструктур с контролируемыми геометрическими параметрами: высотой  $(100 \pm 5) \text{ мкм}$ , характерным размером  $(180 \pm 5) \text{ мкм}$  и межэлементным шагом  $(90 \pm 5) \text{ мкм}$ . Процесс реализован на медных подложках форматом  $190 \times 130 \text{ мм}$  с эффективной рабочей зоной  $70 \times 70 \text{ мм}$  (рис. 2).

При стандартных процессах металлизации микроструктуры такого размера растут неравномерно. При вертикальном осаждении и соблюдении параметров (температуры, перемешивания, состава электролита) разница по высо-

плоттером – в Flimstar. Печать фотошаблонов производилась на растровом барабанном фотоплоттере Bungard Flimstar-Plus – части фотолитографического комплекса Bungard. Для получения рисунка на заготовке с фоторезистом использовалась установка экспанирования EXP8000/12000.

Заготовки с рисунком проявлялись в растворе ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 0,8 %,  $T = 28\text{--}32^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ) при постоянном контроле концентрации раствора, времени проявления, температуры раствора, интенсивности покачивания заготовки. Проявленные заготовки задубливались в сушильном шкафу SNOL 58/350 при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

Контроль внешнего вида и качества ри-

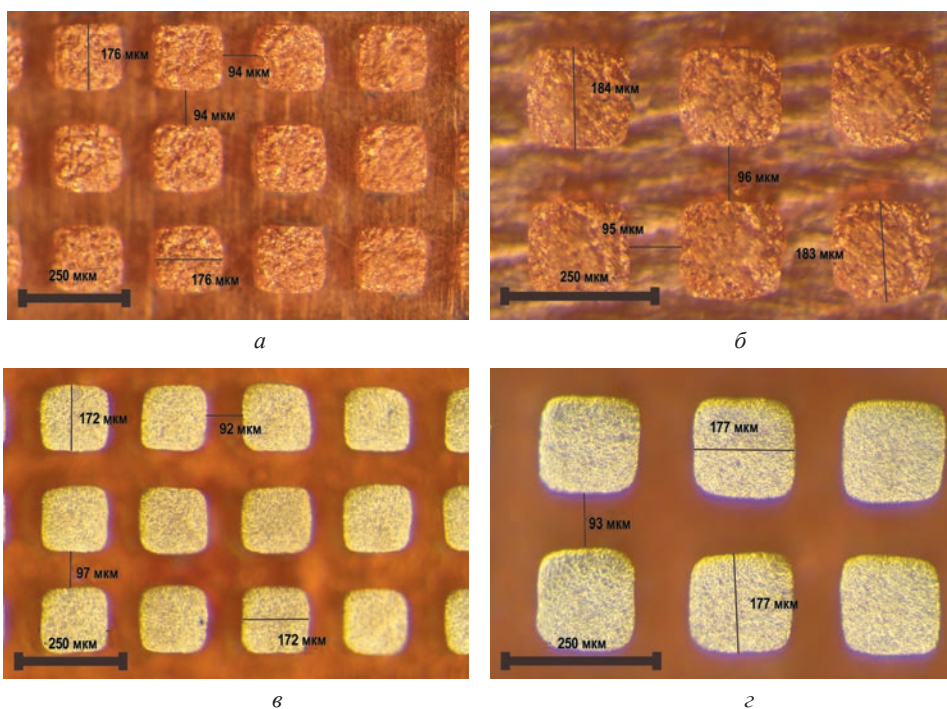


Рис. 2. Микроструктуры  $(180 \pm 5) \times (180 \pm 5)$  мкм с шагом  $(90 \pm 5)$  мкм: *a*, *б* – медные, увеличение  $\times 120$  (*a*) и  $\times 160$  (*б*); *в*, *г* – никелевые, увеличение  $\times 120$  (*в*) и  $\times 160$  (*г*)

те верхних и нижних микроструктур может отличаться в 1,5–2,0 раза, а также может наблюдаться сильное перерастание за окна фоторезиста и частичное отслаивание от подложки осажденного металла. Особенно ярко выражен краевой эффект на нижних краях рабочей области.

Решением данной проблемы оказалось использование горизонтального расположения подложки. Это позволило улучшить равномерность осаждения по всей площади при тех же условиях осаждения. Тем не менее наблюдался незначительный краевой эффект, локализованный к центру рабочей области размером 7–10 мм. Лишь использование рамки с током и ее правильное расположение позволило свести краевой эффект к величинам погрешности  $\pm 5$  мкм по всей рабочей области.

С целью проверки устойчивости к кавитации подложки с микроструктурами подвергались воздействию ультразвука в УЗ-ванне с дистиллированной водой и универсальной отмывочной жидкостью Grant M2 ultrasonic solution. Продолжительность каждого процесса – 20 мин с частотой 40 КГц при  $T_{\text{в}} = 50$  °С. Дополнительные испытания были проведены с использованием точечного УЗ-воздействия на микроструктуры с использованием низкочастотного ультразвукового диспергатора (частота – 22 КГц, время обработки – 20 мин,  $T_{\text{в}} = 50$  °С). В результате испытаний медные и никелевые микроструктуры показали устойчивость к ультразвуковой кавитации, сохранение геометрических

параметров, отсутствие областей отслоения и видимых повреждений. Контроль осуществлялся на оптическом микроскопе с цифровой камерой.

Полученные результаты подтверждают, что разработанная технология обеспечивает формирование механически устойчивых микроструктур, способных выдерживать экстремальные гидродинамические нагрузки.

**Заключение.** Разработан комбинированный метод изготовления прецизионных металлических микроструктур, сочетающий современные фотолитографические технологии с электрохимическим осаждением.

Разработанные режимы металлизации подложек позволяют получить структуры с контролируемыми геометрическими параметрами: высотой ( $100 \pm 5$ ) мкм, поперечным размером ( $180 \pm 5$ ) мкм и межэлементным шагом ( $90 \pm 5$ ) мкм – при сохранении вертикальных боковых стенок. Существенным преимуществом является сохранение геометрии микроструктур, их равномерность по высоте от центра к краям относительно всей рабочей области, хорошая адгезия к подложке, минимизация дефектов при осаждении металлов.

Такие микроструктуры могут быть применены для микроканальных систем охлаждения, электромеханических датчиков, микрофлюидных чипов для лаборатории-на-кристалле (LOC).

## Литература

1. 3D-печать металлами // 3Dtoday. – URL: [https://3dtoday.ru/wiki/3dprint\\_metal](https://3dtoday.ru/wiki/3dprint_metal) (дата обращения: 22.04.2025).
2. Балановский, А. Е. Технология роботизированного аддитивного производства изделий сложной геометрической формы из металла / А. Е. Балановский, В. Ю. Конюхов, Р. Р. Хакимов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2025. – Т. 81, № 1. – С. 54–60.
3. Генцелев, А. Н. Реализация терагерцовых фильтров высоких частот на основе цельнометаллических микроструктур с использованием глубокой рентгенолитографии / А. Н. Генцелев, В. В. Иванов, С. К. Петров // Автометрия. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 14–27.
4. LIGA-технология // Bstudy. – URL: [https://bstudy.net/950656/tehnika/liga\\_tehnologiya](https://bstudy.net/950656/tehnika/liga_tehnologiya) (дата обращения: 22.04.2025).
5. Анализ современного состояния исследований по управлению смачиваемостью наноструктурированных поверхностей / Л. Ю. Рощин, О. Л. Войтик, К. И. Делендик [и др.] // Тепло- и массоперенос – 2021 : сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Нац. акад. наук Беларуси ; редкол.: О. Г. Пенязков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2022. – С. 209–231.

**АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНЫХ МОДУЛЕЙ  
ТРАНСВЕРСАЛЬНО-ИЗОТРОПНЫХ ТЕРМОУПРУГИХ  
МАТЕРИАЛОВ СО СЛУЧАЙНОЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ  
ПОРИСТОСТЬЮ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
ПО НАНОИНДЕНТИРОВАНИЮ**

**Л. Ю. Долгополова<sup>1</sup>, А. С. Леднов<sup>1,2</sup>, А. В. Наседкин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

*Представлены методы определения эффективных материальных свойств термоупругих нанопористых материалов, включающие теорию эффективных модулей механики композитов, метод конечных элементов и моделирование представительных объемов. Наноструктурированность пор учитывалась по модели поверхностных напряжений Гуртина – Мурдоха. Отмечается, что для определения поверхностных материальных коэффициентов можно использовать численные и экспериментальные данные об эффективных модулях, о проценте пористости, характерном размере пор и распределении их размеров.*

**Ключевые слова:** *термоупругость, трансверсальная изотропия, пористый материал, наноразмерность, поверхностные напряжения, модель Гуртина – Мурдоха, гомогенизация, метод конечных элементов, идентификация параметров модели.*

**Введение.** Как хорошо известно из результатов многочисленных исследований, для наноразмерных тел наблюдается масштабный эффект, заключающийся в изменении материальных свойств по сравнению с соответствующими свойствами аналогичных, но макроразмерных тел. Этот эффект можно описать в рамках нескольких различных моделей наномеханики, и в частности в рамках моделей поверхностной упругости. Такие модели достаточно популярны в настоящее время, и им уже посвящены статьи обзорного характера. В свою очередь среди этих моделей одной из наиболее простых и часто используемых является модель Гуртина – Мурдоха. При численном решении задач теории упругости с поверхностными эффектами по модели Гуртина – Мурдоха можно показать, что границы наноразмерного тела фактически покрываются упругими мембранами с внутренними усилиями, которые определяются поверхностными напряжениями.

Для композитных тел, включающих наноразмерные поры или включения, масштабный эффект проявляется для пор или включений. Тогда можно определять константы, связанные с наноразмерным эффектом, для макроразмерных



образцов композитов. Таким образом удобно идентифицировать параметры моделей наномеханики, проводя обычные эксперименты, принятые для определения материальных констант тел обычных размеров, в том числе используя стандартные методы наноиндентирования. Однако обработка результатов экспериментов, естественно, должна быть нестандартной, с выделением данных, обусловленных наноструктурированностью композита.

Здесь исследуются модели наноструктурированных трансверсально-изотропных термоупругих пористых композитов с поверхностными напряжениями в рамках модели Гуртина – Мурдоха. Для определения эффективных модулей используется метод гомогенизации, поддерживающий энергетические соотношения Хилла с обобщением на задачи с поверхностными эффектами. Для решения задач гомогенизации применяется метод конечных элементов и пакет ANSYS, для которого на языке APDL были написаны специальные программы. Наноразмерность межфазных границ учитывалась с использованием модели Гуртина – Мурдоха и модели сильной теплопроводности, в которых масштабный фактор был связан с размерами пор. Как было обнаружено ранее, для учета поверхностных эффектов на интерфейсных границах внутри представительного объема композита с наноразмерными порами могут быть размещены термоупругие мембраны, материальные модули которых связаны с поверхностными эффектами.

**Методология определения эффективных модулей.** Рассмотрим представительный объем  $\Omega$  двухфазного термоупругого композита. Будем считать, что основная фаза или матрица композита занимает объем  $\Omega^{(1)}$ , а вторая фаза состоит из наноразмерных включений или пор и занимает, вообще говоря, многосвязную область  $\Omega^{(2)} = \Omega/\Omega^{(1)}$ . Пусть также  $x = \{x_1, x_2, x_3\}$  – вектор пространственных координат;  $\Gamma = \partial\Omega$  – внешняя граница объема  $\Omega$ ;  $\Gamma^s = \partial\Omega^{(1)} \cap \partial\Omega^{(2)}$  – совокупность межфазных поверхностей или интерфейсов;  $n = n(x)$  – вектор единичной нормали на  $\Gamma^s$ , внешней по отношению к объему  $\Omega^{(1)}$ .

Здесь и далее поры будем рассматривать как включения из термоупругого материала с пренебрежимо малыми модулями жесткости и с коэффициентами температурных расширений воздуха. Таким образом, можно считать, что представительный объем  $\Omega$  заполнен термоупругим материалом с кусочно-однородными свойствами. Тогда в предположениях линейной статической теории термоупругости для определения эффективных модулей можно рассматривать в  $\Omega$  следующую краевую задачу относительно вектор-функции перемещений  $u = u(x)$  и функции приращения температуры  $\theta = \theta(x)$ :

$$\nabla \cdot \sigma = 0, \sigma = c : \varepsilon - \gamma \theta, \varepsilon = (\nabla u + (\nabla u)^*)/2, x \in \Omega, \quad (1)$$

$$u = x \cdot \varepsilon_0, x \in \Gamma = \partial\Omega, \theta = \theta_0, x \in \Omega. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma, \varepsilon$  – симметричные тензоры второго ранга с компонентами напряжений  $\sigma_{ij}$  и деформаций  $\varepsilon_{kl}$  соответственно;  $c$  – тензор четвертого ранга упругих жесткостей с компонентами  $c_{ijkl}$ ;  $\gamma$  – симметричный тензор второго ранга



температурных напряжений с компонентами  $\gamma_{ij}$ ;  $(\dots) \cdot (\dots)$  – операция скалярного произведения векторов или тензоров;  $(\dots) : (\dots)$  – операция двойного внутреннего произведения тензоров;  $\varepsilon_0 = \varepsilon_0^T$  – симметричный постоянный тензор.

Для учета наноразмерных факторов в соответствии с моделью Гуртина – Мурдоха примем, что на межфазных границах  $\Gamma^s$  действуют поверхностные напряжения  $\sigma^s$  и выполняются соотношения

$$n \cdot [\sigma] = \nabla^s \cdot \sigma^s, \quad x \in \Gamma^s, \quad (3)$$

$$\sigma^s = c^s : \varepsilon^s - \gamma^s \theta, \quad \varepsilon^s = [(\nabla^s u) \cdot A + A \cdot (\nabla^s u^T)]/2, \quad A = I - n \otimes n \quad (4)$$

с поверхностными модулями жесткости  $c^s$  и температурных напряжений  $\gamma^s$ . Здесь  $\nabla^s = \nabla - n\partial/\partial n$  – поверхностный набла-оператор;  $I$  – единичный тензор;  $[\sigma] = \sigma^{(1)} - \sigma^{(2)}$  – скачок полей напряжений при переходе через интерфейсную границу.

В задаче гомогенизации (1)–(4) для термоупругого композита известны материальные модули отдельных фаз  $c_{ijkl} = c_{ijkl}^{(m)}$ ,  $\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{(m)}$ ,  $x \in \Omega^{(m)}$  ( $m = 1, 2$  – номер фазы) и поверхностные модули. На основании этих данных необходимо определить эффективные модули  $c_{ijkl}^{\text{eff}}$ , и  $\gamma_{ij}^{\text{eff}}$  гомогенной среды, в которой при тех же внешних воздействиях (2) ее потенциальная энергия равна потенциальной энергии исходного композита. Здесь условия (3), (4) принимаются на интерфейсной границе для наноструктурированного композита, а для обычного композита вместо них используются стандартные условия полного контакта.

Для определения эффективных модулей упругого композита без связности с температурными полями в общем случае анизотропии необходимо решить шесть краевых задач с  $\theta_0 = 0$ , принимая в (2) только одну компоненту тензора  $\varepsilon_0$  отличной от нуля

$$\eta = 1, 2, \dots, 6, \quad \eta \Leftrightarrow (rs), \quad r, s = 1, 2, 3, \quad (5)$$

$$k \Leftrightarrow (kk), \quad k = 1, 2, 3, \quad 4 \Leftrightarrow (23) \sim (32), \quad 5 \Leftrightarrow (13) \sim (31), \quad 6 \Leftrightarrow (12) \sim (21), \quad (6)$$

$$\varepsilon_{0ij} = \varepsilon_{0ij}^\eta = S_0 (\delta_{ir} \delta_{js} + \delta_{is} \delta_{jr}) / 2. \quad (7)$$

По полученному решению  $u_i^\eta$  каждой из задач (1)–(4) с  $\eta = 1, 2, \dots, 6$ , т. е. с (5)–(7), вычисляются компоненты напряжений  $\sigma_{ij}^\eta$ . Далее для этих напряжений находятся осредненные величины в соответствии с формулой

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{|\Omega|} \left( \int_{\Omega} (\dots) d\Omega + \int_{\Gamma^s} (\dots)^s d\Gamma^s \right). \quad (8)$$

Полученные осредненные напряжения позволяют найти полный набор эффективных модулей жесткости  $c_{ijrs}^{\text{eff}}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ):

$$c_{ijrs}^{\text{eff}} = \langle \sigma_{ij}^{\eta} \rangle / S_0. \quad (9)$$

На следующем этапе теперь можно определить эффективные температурные напряжения  $\gamma_{ij}^{\text{eff}}$ . Для этого решим снова шесть задач (1)–(8) при  $\eta = 1, 2, \dots, 6$ ,  $\eta \Leftrightarrow (rs)$ , но теперь в (2) будем полагать  $\theta = \theta_0 \neq 0$ , т. е. внутри объема  $\Omega$  предполагается ненулевое постоянное температурное поле. Полученные новые решения позволяют определить эффективные модули температурных напряжений:

$$\gamma_{ij}^{\text{eff}} = (c_{ijrs}^{\text{eff}} S_0 - \langle \sigma_{ij}^{\eta} \rangle) / \theta_0. \quad (10)$$

Итак, из решений шести краевых задач на первом этапе и шести краевых задач на втором этапе можно определить полный набор эффективных модулей жесткости и температурных напряжений.

Описанные выше задачи гомогенизации (1)–(10) решались численно в конечно-элементном пакете ANSYS. Использовались кубические представительные объемы с гексагональными термоупругими конечными элементами и со случайным распределением пор по двум алгоритмам: простому случайному и по алгоритму ACELAN-COMPOS, поддерживающему связность первой фазы и замкнутость пор [1]. Для учета наноразмерной структуры пор границы контакта материала с порами покрывались поверхностными мембранными термоупругими элементами. При этом для мембранных элементов были заданы трансверсально-изотропные свойства материала в соответствии с расположением элементных систем координат и типом поверхностной анизотропии объемных элементов в этих системах координат [2]. Далее были рассчитаны осредненные напряжения и тепловые потоки, которые определили эффективные термоупругие модули. При этом вначале по методике, представленной в [3], определялись эффективные упругие модули из решений задач термоупругости при определенных ненулевых смещениях на внешней границе представительного объема и при нулевой температуре. Далее с использованием найденных эффективных модулей жесткости вычислялись эффективные температурные напряжения из решений аналогичных задач, но при постоянном ненулевом температурном поле внутри объема. Наконец, эффективные коэффициенты теплопроводности определялись из решения отдельных несвязанных тепловых задач.

**Результаты и обсуждение.** В качестве примера были рассмотрены задачи для бериллия с наноразмерными порами. Результаты расчетов позволили проанализировать зависимости эффективных термоупругих модулей от пористости и поверхностных эффектов. Установлено, что с увеличением пористости эффективные модули упругости снижаются. Коэффициенты температурного расширения и модули температурных напряжений также уменьшаются с ростом пористости. Обнаружено, что поверхностные эффекты существенно влияют на эффективные свойства: увеличение коэффициента пропорциональности для поверхностных модулей приводит к росту относительных модулей,

причем они могут даже превосходить модули исходного материала обычных размеров. Выявлены различия между материалами со случайным распределением пор и структурами, сгенерированными в ACELAN-COMPOS. Во втором случае формируются более крупные поры, что снижает суммарную площадь поверхности и, как следствие, вклад поверхностных эффектов.

Полученный набор численных данных позволяет по результатам натуральных экспериментов по наноиндентированию определять поверхностные материальные коэффициенты в зависимости от исходных значений материальных модулей, данных об эффективных модулях, проценте пористости, характерном размере пор и разбросе в распределении их размеров.

*Работа А. С. Леднова выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-19-00732-П в Донском государственном техническом университете.*

## Литература

1. Finite element homogenization models of bulk mixed piezocomposites with granular elastic inclusions in ACELAN package / A. B. Kudimova, D. K. Nadolin, A. V. Nasedkin [et al.] // Materials Physics and Mechanics. – 2018. – Vol. 37, No. 1. – P. 25–33.
2. Nasedkin, A. V. Finite element investigation of effective moduli of transversely isotropic thermoelastic materials with nanoscale porosity / A. V. Nasedkin, A. A. Nasedkina, A. Rajagopal // Springer Proceedings in Materials. – 2020. – Vol. 6. – P. 325–337.
3. Наседкин, А. В. Конечно-элементное моделирование эффективных свойств анизотропных упругих материалов со случайной наноразмерной пористостью / А. В. Наседкин, А. С. Корниевский // Вычислительная механика сплошных сред. – 2017. – Т. 10, № 4. – С. 375–387.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 54.03

### ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Е. К. Косарева<sup>1</sup>, И. В. Ананьев<sup>2</sup>, А. Н. Пивкина<sup>1</sup>, И. Л. Далингер<sup>3</sup>,  
Д. Б. Мееров<sup>1</sup>, Н. В. Муравьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
имени Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*Работа посвящена установлению взаимосвязи между локальным модулем упругости граней кристаллов энергетических материалов и величиной их чувствительности к удару. Установлено, что наличие в кристалле граней с низким модулем упругости приводит к снижению чувствительности вещества к механическим воздействиям, поскольку часть переданной при инициировании энергии расходуется на механическую деформацию поверхности.*

**Ключевые слова:** энергетические материалы, монокристаллы, анизотропия, атомно-силовая микроскопия, наноиндентирование, модуль упругости, чувствительность к удару.

**Введение.** Энергетические материалы (ЭМ) – вещества или смеси, обладающие большим количеством запасенной химической энергии и способные высвободить эту энергию за короткое время в процессе реакции. Известно, что функциональные характеристики кристаллических ЭМ, в том числе чувствительность к удару и трению (которая определяет безопасность работы с ЭМ), в значительной степени зависят от механических свойств отдельных частиц [1]. Тем не менее существующие данные о взаимосвязи между этими характеристиками достаточно противоречивы. Так, например, для ряда мало-чувствительных веществ сообщалось об уменьшении механической чувствительности при повышении модуля упругости, однако эта зависимость не сохраняется для чувствительных соединений [2]. Одним из факторов, затрудняющих установление однозначной зависимости между функциональными характеристиками ЭМ и свойствами поверхности его частиц, вероятно, является

анизотропия механических свойств кристаллов [3, 4]. Таким образом, данная работа посвящена исследованию зависимости механических свойств монокристаллов энергетических материалов от их структуры и установлению взаимосвязи между этими свойствами и чувствительностью веществ к удару.

**Результаты и обсуждение.** В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы трех циклических соединений: 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан (октоген), 2,4,6-тринитрофенол (ТНФ) и 3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамин (ДНПДА). Октоген и ТНФ являются хорошо изученными энергонасыщенными веществами, первое из которых характеризуется достаточно высокой, а второе – низкой чувствительностью к механическим воздействиям. С другой стороны, ДНПДА представляет собой перспективное соединение, сочетающее высокую энергетическую эффективность с низкой чувствительностью к удару.

Определение типа кристаллической решетки, пространственной группы и идентификация исследуемых граней выполнялась посредством рентгеноструктурного анализа, полученные результаты представлены в таблице.

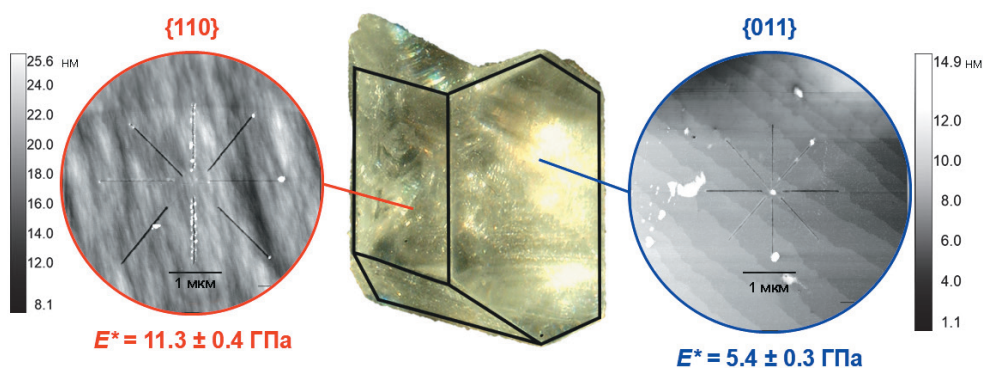
**Некоторые свойства монокристаллов энергетических материалов**

Вещество	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Грани	Модуль упругости $E^*$ , ГПа
Октоген	Моноклинная	$P2_1/n$	{110}	$11,3 \pm 0,4$
			{011}	$5,4 \pm 0,3$
ТНФ	Орторомбическая	$Pca2_1$	{100}	$0,715 \pm 0,013$
			{010}	$4,7 \pm 0,5$
ДНПДА	Орторомбическая	$Pbca$	{001}	$0,27-0,33$
			{010}	$0,46-0,55$
			{011}	$> 1,3$

Модуль упругости граней определялся с помощью АСМ-методики силовой спектроскопии. Для каждого образца с помощью зонда NSG20 (резонансная частота – 420 кГц, константа жесткости – 48 Н/м, радиус закругления – 10 нм) было получено не менее 20 силовых кривых в различных точках поверхности. Величина модуля упругости исследуемой грани  $E^*$  оценивалась по усредненной кривой с учетом модели Герца, предполагающей взаимодействие жесткой полусферы с мягкой бесконечной плоскостью. Результаты измерений свидетельствуют о значительной анизотропии механических свойств кристаллов ЭМ. Так, например, величина модуля упругости граней {110} октогена превосходит значение для граней {011} практически в два раза, а модули упругости, определенные для различных граней ТНФ и ДНПДА, могут различаться на порядок.

Наблюдаемое различие модулей упругости для разных граней может быть связано с кристаллической структурой веществ, в частности с доступными системами скольжения – кристаллографическими плоскостями и направлениями, в которых возможно перемещение одной части кристалла относительно

другой без изменения строения обеих частей. Чем более ограничены системы скольжения, тем менее пластичной будет грань и тем выше будет величина ее модуля упругости. Для проверки этого предположения был исследован отклик поверхности кристаллов на локальное механическое воздействие в зависимости от направления этого воздействия. В режиме АСМ-литографии с помощью зонда NSG20 выполнялось царапание в восьми направлениях, расположенных под углом  $45^\circ$  относительно друг друга. На примере кристалла октогена показано, что поворот направления воздействия на  $45^\circ$  может приводить к изменению отклика поверхности с упругой деформации на пластическую и наоборот, что свидетельствует об ограниченных системах скольжения в кристалле (см. рисунок).



Отклик кристалла октогена на царапание АСМ-зондом в разных направлениях

Можно предположить, что наличие в кристаллах ЭМ пластичных граней с низким модулем упругости может приводить к снижению чувствительности вещества, поскольку часть переданной при ударном воздействии энергии будет расходоваться на пластическую деформацию поверхности. Это предположение подтверждается результатами определения чувствительности образцов к удару. Так, чувствительность кристаллов ДНПДА и ТНФ, в которых доминируют пластичные грани, оказалась на порядок ниже чувствительности октогена, грани кристаллов которого характеризуются высокими значениями модуля упругости.

**Закключение.** Таким образом, в работе с помощью атомно-силовой микроскопии измерены модули упругости граней монокристаллов трех энергетических материалов. Показано, что механические свойства ЭМ анизотропны: величина модуля упругости различных граней в пределах одного кристалла может отличаться на порядок. Установлено, что наличие в кристалле пластичных граней с низким модулем упругости может приводить к снижению чувствительности вещества к механическим воздействиям, поскольку при инициировании часть переданной кристаллу энергии расходуется на пластическую деформацию поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-20217-П.*



## Литература

1. Афанасьев, Г. Т. Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом / Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. – М. : Наука, 1968. – 172 с.
2. Wickham, J. A. The Role of Adhesion and Binder Stiffness in the Impact Sensitivity of Cast Composite Energetic Materials / J. A. Wickham, S. P. Beaudoin, S. F. Son // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 128, No. 21. – Art. 214902.
3. The Effect of Hardness on Polymer-Bonded Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) Explosive Impact Sensitivity / A. C. Burch, L. M. Kay, J. D. Yeager [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2022. – Vol. 131, No. 1. – Art. 015102.
4. Investigating Correlations between Explosive Impact Sensitivity and Mechanical Properties Using Nanoindentation / A. C. Burch, H. P. Grennan, D. F. Bahr [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2844, No. 1. – Art. 370001.

УДК 577

### ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МОРФО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ P(NIPAM) МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**Н. Р. Лобанова, Ю. М. Ефремов, С. В. Костюк, С. Л. Котова,  
А. И. Шпичка, П. С. Тимашев**

*ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России,  
Институт регенеративной медицины, Москва, Россия*

*Исследованы термочувствительные микрогели на основе поли-N-изопропилакриламида (p(NIPAM)) и различных сополимеров. Методом атомно-силового микроскопии (АСМ) изучены морфологические и механические характеристики образцов. Показано, что все микрогели демонстрируют выраженный фазовый переход при нагревании, природа которого зависит от состава микрогелей. Результаты имеют значение для разработки «умных» полимерных систем с заданными свойствами.*

**Ключевые слова:** микрогели, поли(N-изопропилакриламид), p(NIPAM), атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** Микрогели на основе поли-N-изопропилакриламида (p(NIPAM)) представляют собой перспективные «умные» материалы, способные реагировать на изменения температуры, pH и других внешних факторов. Уникальные свойства, такие как обратимое набухание/сжатие и изменение механических характеристик, делают их востребованными в медицине для контролируемой доставки и высвобождения лекарств [1–3].

Актуальность исследования микрогелей связана с необходимостью точного контроля их свойств для практического применения. Понимание взаимосвязи между составом, структурой и термомеханическим поведением позволяет

проектировать материалы с заданными параметрами. Особый интерес представляет изучение влияния сополимеров на температуру фазового перехода и механическую стабильность микрогелей.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является мощным инструментом для исследования микрогелей, так как позволяет изучать их морфологию и механические свойства на наноуровне как в гидратированном, так и в высушенном состоянии. Анализ с использованием АСМ предоставляет ценную информацию о процессах дегидратации, коллапса полимерной сети и изменения жесткости материала при фазовом переходе.

В данной работе проведено сравнительное исследование термочувствительных свойств микрогелей р(NIPAM) с различными сополимерами. Особое внимание уделено влиянию состава на температуру фазового перехода, модуль упругости и степень усадки. Полученные результаты важны для оптимизации состава и условий применения микрогелей в различных областях науки и технологий.

**Результаты и обсуждение.** Микрогели из р(NIPAM) с добавками метоксиполиэтиленгликоля, метиленбисакриламида и метакриловой кислоты были синтезированы в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем Белорусского государственного университета. Сравнительная характеристика микрогелей по составу, а также по данным динамического светорассеяния представлена в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика микрогелей

Образец	Состав	Размер, нм	Заряд, мВ
Контрольный образец	р(NIPAM)	311 ± 3	-10,7 ± 1,0
10 М-ПЭГ 1 МБАА	р(NIPAM) + 10 w% М-ПЭГ, 1 мол.% МБАА	348 ± 10	-9,1 ± 0,6
10 М-ПЭГ 3 МК	р(NIPAM) + 10 w% М-ПЭГ, 3 мол.% МК	1060 ± 60	-24,3 ± 1,7
10 М-ПЭГ 7 МК	р(NIPAM) + 10 w% М-ПЭГ, 7 мол.% МК	918 ± 40	-28,4 ± 1,9
3 МК	р(NIPAM) + 3 мол.% МК	413 ± 1	-26,7 ± 1,9
7 МК	р(NIPAM) + 7 мол.% МК	674 ± 5	-28,6 ± 1,7

Примечание: М-ПЭГ – метоксиполиэтиленгликоль, МБАА – метиленбисакриламид, МК – метакриловая кислота.

Была дана характеристика морфологических свойств микрогелей в высушенном состоянии. Исследование проводили на атомно-силовом микроскопе Bruker Bioscope Resolve, использовали кантилеверы ScanAsyst Air (Bruker) с номинальной константой жесткости 0,4 Н/м. Были получены изображения размером 3 × 3 мкм с разрешением в 512 × 512 точек, дальнейшая обработка проведена с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Предварительные наблюдения показали, что исследуемые микрогели характеризуются преимущественно сферической морфологией, что типично для подобных систем, полученных методом радикальной полимеризации. Внутри

образца частицы были гомогенны, однако было отмечено значительное варьирование размеров частиц между образцами, что может быть связано с особенностями состава микрогелей (рис. 1).

Для оценки механики гидратированных микрогелей использовались кантилеверы PFQNM-LC-A-CAL (Bruker) с калиброванной константой жесткости 0,096–0,103 Н/м. Измерения механических свойств проводились в воде при последовательном понижении температуры с 45 °С до 27 °С с шагом 2–3 °С, между исследованиями выдерживались паузы 20 мин. Использовали режим силового картирования ( $3 \times 3$  мкм или  $5 \times 5$  мкм,  $80 \times 80$  точек). Полученные изображения были обработаны с помощью программного обеспечения MatLab, а затем построены кривые в программе Excel (рис. 2) [4].

Кривые демонстрируют характерное поведение для микрогелей на основе р(NIPAM). При достижении нижней критической температуры растворения (НКТР) наблюдаются резкие изменения механических свойств и геометрических параметров, обусловленные конформационной перестройкой полимерных цепей и дегидратацией.

Анализ модуля Юнга показывает выраженное увеличение жесткости при фазовом переходе. Ниже НКТР микрогели мягкие, выше – резко уплотняются, с изменением на 1–2 порядка. Параллельное уменьшение размеров отражает коллапс полимерной сети. Для более полного понимания термомеханического поведения материала были количественно оценены параметры, представленные в табл. 2.

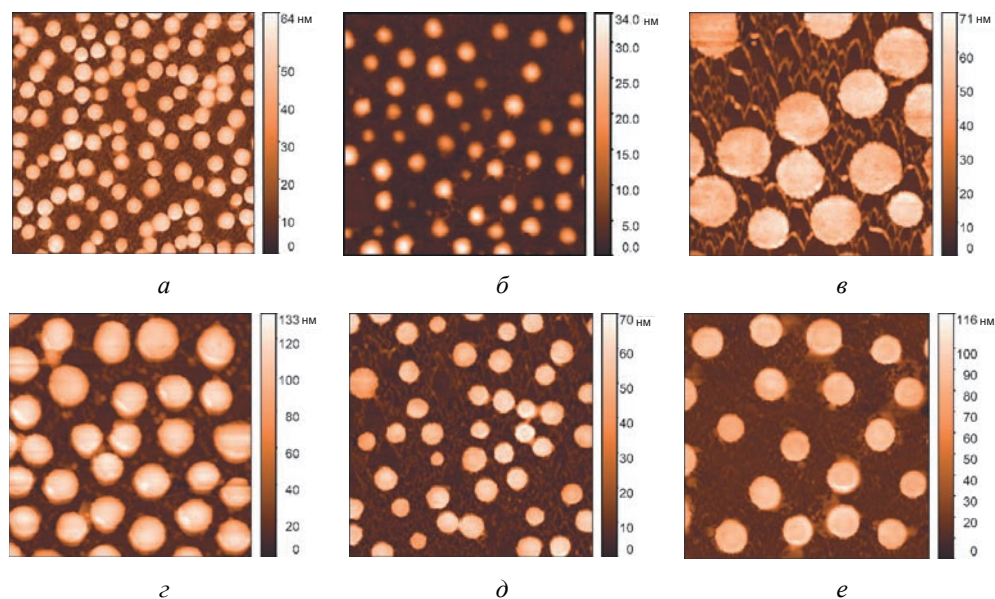


Рис. 1. АСМ-снимки высушенных микрогелей на воздухе: *a* – контрольный образец; *б* – 10 М-ПЭГ 1 МБАА; *в* – 10 М-ПЭГ 3 МК; *г* – 10 М-ПЭГ 7 МК; *д* – 3 МК; *е* – 7 МК

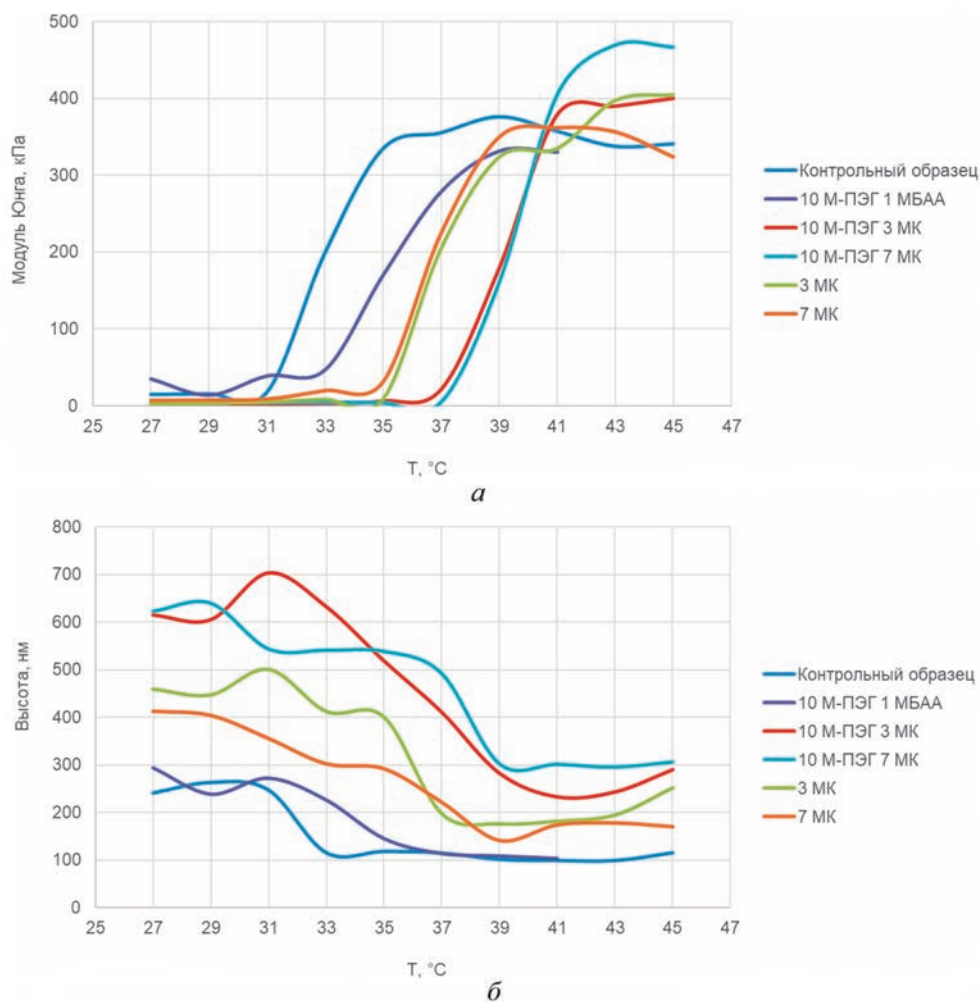


Рис. 2. Зависимость характеристик микрогелей от температуры: *а* – модуль Юнга, *б* – высота

Таблица 2. Параметры микрогелей

Образец	Температура фазового перехода по модулю Юнга, °C	Модуль Юнга при 27 °C, кПа	Модуль Юнга при 45 °C, кПа	Относительное изменение модуля Юнга ( $E_{45}/E_{27}$ )	Степень усадки $\varepsilon$ , %
Контрольный образец	33	$15,3 \pm 3,7$	$338,7 \pm 104,8$	22	52
10 М-ПЭГ 1 МБАА	36	$34,8 \pm 8,4$	$329,9 \pm 64,1$	9	65
10 М-ПЭГ 3 МК	39	$3,5 \pm 0,8$	$400,4 \pm 150,7$	114	53
10 М-ПЭГ 7 МК	40	$4,2 \pm 1,2$	$466,8 \pm 156,6$	112	51
3 МК	37	$3,1 \pm 0,6$	$405,1 \pm 149,4$	130	45
7 МК	37	$7,3 \pm 3,2$	$324,2 \pm 137,1$	44	59

Все образцы проявляют выраженную термочувствительность ( $E_{45}/E_{27} > 9$  раз). Максимальные температуры перехода наблюдаются у систем с комбинацией М-ПЭГ и МК, что связано с их повышенной гидрофильностью: водородные связи ПЭГ – вода конкурируют с дегидратацией р(NIPAM), требуя больше энергии для перехода.

**Заключение.** Полученные результаты имеют важное значение для прогнозирования поведения материала в различных температурных условиях и оптимизации его практического применения. Особую ценность эти данные представляют для разработки «умных» полимерных систем доставки лекарств. Понимание взаимосвязи между температурой, механическими свойствами и структурными изменениями позволяет модифицировать состав полимерной сети для достижения заданных функциональных характеристик.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-45-10012.*

### Литература

1. Snapshot of phase transition in thermoresponsive hydrogel PNIPAM: Role in drug delivery and tissue engineering / S. Ashraf, H.-K. Park, H. Park, S.-H. Lee // *Macromolecular Research*. – 2016. – Vol. 24, No. 4. – P. 297–304.
2. Poly(N-isopropylacrylamide) and Its Copolymers: A Review on Recent Advances in the Areas of Sensing and Biosensing / A. Das, A. Babu, S. Chakraborty [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – Vol. 34, No. 37. – Art. 2402432.
3. Nanogels and Microgels: From Model Colloids to Applications, Recent Developments, and Future Trends / M. Karg, A. Pich, T. Hellweg [et al.] // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35, No. 19. – P. 6231–6255.
4. Measuring nanoscale viscoelastic parameters of cells directly from AFM force-displacement curves / Y. M. Efremov, W. H. Wang, S. D. Hardy [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – Art. 1541.

УДК 538.9, 538.971

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СЗМ ТОНКИХ СЛОЕВ 2D-МАТЕРИАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕН/SiC

**Е. В. Гущина, А. Д. Родиончикова, М. С. Дунаевский, Н. М. Шмидт**

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

*В работе проведено исследование флейков гексагонального нитрида бора (h-BN). Определены характерные диапазоны механических сил, необходимых для переворота фрагментов h-BN. Показано, что из исходно толстых образцов удалось получить ультратонкие слои толщиной 5–6 нм. Также были изучены флейки гетероструктур MoTe<sub>2</sub>/графен/SiC. Установлено, что работа выхода электронов в тонких слоях зависит от их толщины, что свидетельствует о проявлении размерного эффекта. Кроме*

того, обнаружено, что на поверхности тонких слоев формируются изогнутые и напряженные области (*wrinkles*), работа выхода которых отличается от таковой для плоских участков. Продемонстрирована ключевая роль контроля топографии и среднеквадратичной шероховатости (RMS) поверхности графена на всех этапах разработки биосенсоров. Методами визуализации подтверждено присутствие на поверхности графена вирусов гриппа A, B и SARS-CoV-2.

**Ключевые слова:** графен, гексагональный нитрид бора (h-BN), флейки  $\text{MoTe}_2$ , биосенсоры.

**Введение.** В последнее десятилетие графен сохраняет лидирующие позиции среди двумерных (2D) материалов [1]. Однако в последние годы научный интерес смещается в сторону других перспективных 2D-структур, таких как дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ) –  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ , а также гексагональный нитрид бора (h-BN). Наиболее распространенным методом получения таких слоев остается механическая эксфолиация, позволяющая отделять тонкие пленки от объемных кристаллов. Этот подход обеспечивает контроль толщины получаемых структур, а также открывает возможность модификации толстых слоев с последующим формированием моно- и бислойных покрытий, что представляет значительный интерес для фундаментальных и прикладных исследований. Особое внимание уделяется гетероструктурам на основе графена и ДХПМ [2], поскольку их взаимодействие может приводить к возникновению уникальных электронных и оптических свойств. При этом h-BN играет ключевую роль в качестве буферного слоя между графеном и другими 2D-материалами, обеспечивая снижение дефектности и улучшая качество интерфейса, а также в качестве защитного слоя для предотвращения нежелательного окисления слоев ДХПМ.

При создании биосенсоров на основе графена возникает существенная проблема: адсорбционные свойства материала значительно ухудшаются на этапе фотолитографического формирования чипов [3]. Это связано с взаимодействием фоторезиста с графеном, что приводит к загрязнению поверхности остаточными резистивными материалами. В результате наблюдается значительный разброс значений сопротивления среди чипов, изготовленных из одной подложки, что делает невозможным достоверное обнаружение вирусных частиц [3].

В данном контексте методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) представляют собой уникальный инструментарий, позволяющий: детально исследовать физико-химические свойства 2D-материалов, осуществлять локальное воздействие на их структуру, проводить высокочувствительную регистрацию биологических объектов.

**Результаты и обсуждение.** Процедура модификации зондом СЗМ поверхности тонких слоев h-BN включала следующие этапы:

*Первичное сканирование:* в полуконтактном режиме СЗМ проводилось сканирование выбранной области (рис. 1, а).



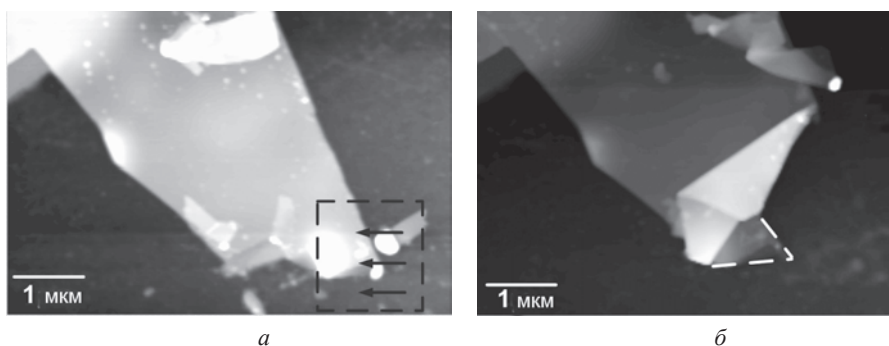


Рис. 1. Модификация поверхности флейка h-BN методом сканирующей зондовой микроскопии: *а* – исходная АСМ-топография h-BN на кремниевой подложке. Пунктирным прямоугольником обозначена зона механического воздействия, стрелками указано направление приложения силы ( $F = 0,5$  мкН); *б* – топография после механического воздействия, демонстрирующая образование треугольного изгиба h-BN. Пунктирной линией выделен остаточный фрагмент материала в модифицированной области

*Локализация зоны воздействия:* размер сканируемой области уменьшался в 2–3 раза с фокусировкой на целевом фрагменте (пунктирная рамка на рис. 1, *а*).

*Механическое воздействие:* переход в контактный режим работы. Сканирование выбранной области с приложением силы 0,5–1,0 мкН. Направленное воздействие зонда вдоль заданного вектора для эффективного сдвига или изгиба слоя.

*Контроль результата:* восстановление исходных параметров сканирования. Возврат к полуконтактному режиму. Фиксация полученного рельефа поверхности (рис. 1, *б*).

Метод Кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ) позволяет с высоким пространственным разрешением исследовать распределение поверхностного потенциала и локальную работу выхода материала [4]. КЗМ реализуется по двухпроходной схеме. Первый проход – точное сканирование топографии поверхности в контактном или полуконтактном режиме. Второй проход – зонд поднимается на фиксированное расстояние  $z$  (обычно 10–100 нм) и движется, повторяя запомненный рельеф и регистрируя электростатическое взаимодействие зонда с поверхностью.

На рис. 2, *а* представлен флейк h-BN толщиной 8 нм. Методом КЗМ был измерен поверхностный потенциал h-BN флейка. Анализ полученных результатов (рис. 2, *в–г*) показывает, что потенциал тонкого флейка значительно ниже, чем потенциал подложки. Было установлено, что величина потенциала h-BN флейка не зависит от толщины в диапазоне 10–30 нм. Это может быть связано с тем, что при таких значениях (14–40 монослоев) флейки h-BN уже достаточно толстые и обладают работой выхода объемного h-BN. Измерить поверхностный потенциал меньших по толщине флейков h-BN в рамках данной работы не удалось.

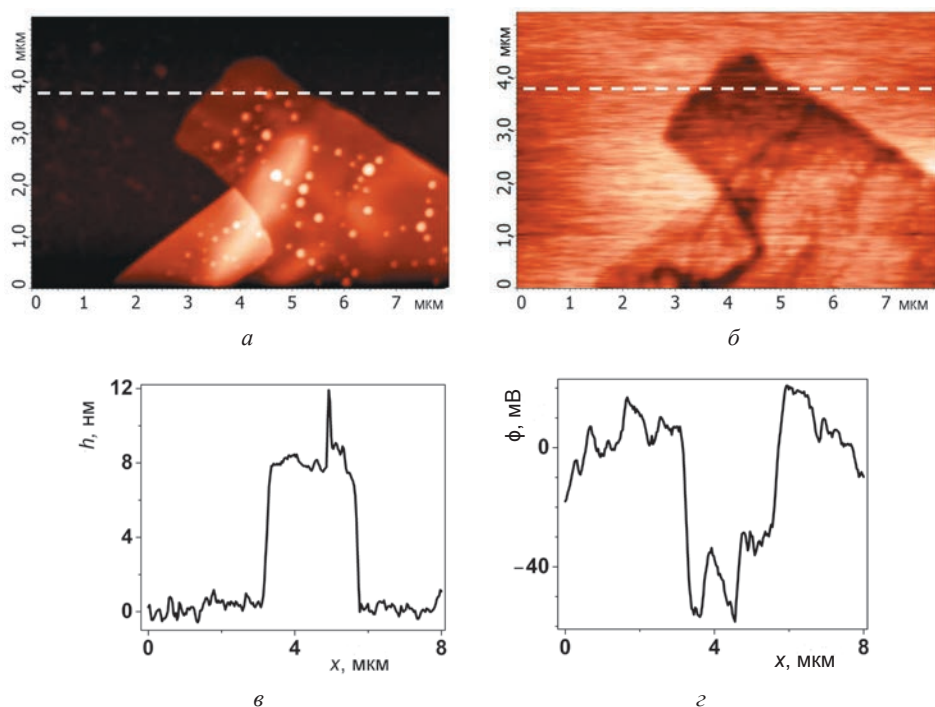


Рис. 2. *а* – АСМ-топография поверхности некоторого флейка h-BN/Si толщиной 8 нм; *б* – КЗМ-изображение этого же флейка; *в* – профиль рельефа поверхности, проведенный вдоль пунктирной линии; *г* – соответствующий КЗМ-профиль, проведенный вдоль пунктирной линии

Также методом КЗМ исследовались флейки  $\text{MoTe}_2$  на поверхности графен/SiC. Была получена зависимость поверхностного потенциала от толщины слоя. Из рис. 3 видно, что поверхностный потенциал увеличивается с увеличением толщины флейка. Это связано с тем, что тонкие слои ДХПМ сильно взаимодействуют с подложкой (графен/SiC), что приводит к перераспределению заряда и изменению работы выхода. При увеличении толщины слоя ДХПМ влияние подложки ослабевает и потенциал перестает сильно изменяться. При достижении определенной толщины  $\text{MoTe}_2$  начинает себя вести как объемный материал, и поверхностный потенциал уже не зависит от подложки, а определяется свойствами самого материала – наблюдается насыщение.

С помощью СЗМ была изучена поверхность графена, на которую наносились вирусы гриппа А, В, SARS-CoV-2. Надо отметить, что процесс нанесения биологических объектов включает в себя три основных стадии: функционализация, присоединение антител, взаимодействие конкретных антител с конкретными вирусами. Показано, что на этапе функционализации происходит формирование агрегатов, которые увеличивают шероховатость поверхности и ухудшают восприимчивость биосенсоров к вирусам. Тем не менее удалось проконтролировать рельеф поверхности до и после присоединения антител,

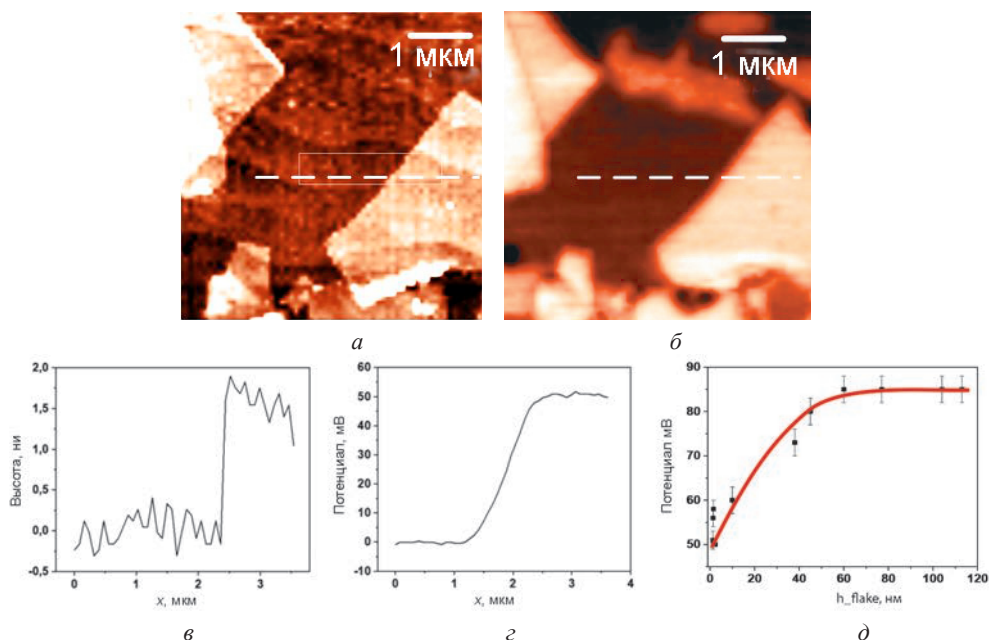


Рис. 3. *a* – АСМ-топография поверхности флейка  $\text{MoTe}_2$ /графен/ $\text{SiC}$  толщиной 2 нм; *б* – КЗМ-изображение этого же флейка; *в* – профиль поверхности, проведенный вдоль пунктирной линии; *г* – соответствующий КЗМ-профиль, проведенный вдоль этой же пунктирной линии; *д* – зависимость величины поверхностного потенциала флейка  $\text{MoTe}_2$  от его толщины

а также визуализировать агрегаты вирусов гриппа [5]. Все это указывает на необходимость использования методов СЗМ в качестве основного метода диагностики биологических объектов.

**Заключение.** Таким образом, в работе продемонстрирована возможность механической отслойки, закручивания и передвижения фрагментов (флейков)  $h$ -BN с помощью зонда. С помощью методов СЗМ и переворота слоев удалось из изначально толстых флейков получить слои толщиной в 8 монослоев. Не наблюдалась зависимость работы выхода (5,6 эВ) от значения толщины пленки в диапазоне толщин монослоев  $h$ -BN от 10 до 30 нм. Также показано, что работа выхода тонких слоев  $\text{MoTe}_2$  зависит от их толщины (размерный эффект), а на поверхности могут возникать изогнутые и напряженные области (wrinkles), работа выхода которых отличается от работы выхода на плоских областях. Установлено, что использование графена в качестве подложек для биосенсоров требует контроля качества поверхности на каждом этапе.

### Литература

1. Geim, A. K. Van der Waals heterostructures / A. K. Geim, I. V. Grigorieva // Nature. – 2013. – Vol. 499. – P. 419–425.
2. Graphene-Like Two-Dimensional Materials / X. Mingsheng, T. Liang, M. Shi, H. Chen // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113. – P. 3766–3798.

3. Shteplyuk, I. Epitaxial Graphene on 4H-SiC (0001) as a Versatile Platform for Materials Growth: Mini-Review / I. Shteplyuk, F. Giannazzo, R. Yakimova // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, No. 13. – Art. 5784.
4. Nonnenmacher, M. Kelvin probe force microscopy / M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 58, No. 25. – P. 2921–2923.
5. Изменение адсорбционных свойств графена в процессе получения биосенсоров вирусных инфекций / И. А. Елисеев, Е. В. Гущина, С. А. Клотченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, вып. 12. – С. 1137–1143.

УДК 538.9, 538.971

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СЗМ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ТОНКИХ ПЕРОВСКИТНЫХ ПЛЕНОК CsFAPbI<sub>3</sub>

М. С. Дунаевский<sup>1,2</sup>, П. А. Алексеев<sup>1,2</sup>, А. Д. Фурасова<sup>2</sup>,  
Д. С. Саранин<sup>2,3</sup>, Е. И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Университет МИСИС, Москва, Россия

*Проведено исследование тонких пленок Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl перовскитных солнечных элементов методом Кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ). Установлено, что в пленках без защитного покрытия формируются дендритные структурные неоднородности с характерным латеральным размером ~ 10 мкм, занимающие ~ 25 % поверхности. Установлено, что данные дендриты состоят из δ-CsPbI<sub>3</sub>. Продемонстрировано, что в отсутствие защитного слоя исходная пленка Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl подвергается распаду с образованием дендритных областей δ-CsPbI<sub>3</sub> и окружающих их фаз FAPbI<sub>3</sub>. Напротив, при наличии верхнего защитного покрытия пленка сохраняет стабильность. Исследован фотопотенциал пленок и дендритных структур при освещении. Показано, что под действием рассеянного солнечного света дендритные неоднородности приобретают отрицательный заряд, что приводит к возникновению остаточного потенциала  $U_{res} = -100$  мВ. После прекращения освещения на границах дендритов наблюдается слабый остаточный потенциал  $U_{res} = 30$  мВ, который спадает с характерным временем релаксации 20–30 мин.*

**Ключевые слова:** перовскитные солнечные элементы, перовскитные тонкие пленки Cs(FA)PbI<sub>3</sub>, Кельвин-зондовая микроскопия, фазовое разложение (FAPbI<sub>3</sub>/δ-CsPbI<sub>3</sub>).

**Введение.** Тонкие пленки Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl, нанесенные на прозрачные проводящие оксидные электроды (ИТО), являются перспективным материалом для солнечных элементов с рекордной эффективностью фотоэлектрического пре-

образования  $\sim 25\%$  [1]. Однако ключевой проблемой, ограничивающей их практическое применение, остается деградация фотоэлектрических характеристик под воздействием внешних факторов, включая влажность, кислород и световую нагрузку. В связи с этим исследование механизмов деградации и разработка методов стабилизации структурных и оптоэлектронных свойств перовскитных слоев представляют собой важную научную задачу.

В данной работе для изучения локальных электрофизических и структурных свойств пленок  $\text{Cs}(\text{FA})\text{PbI}_3\text{Cl}$  использовались методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В частности, метод Кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ) позволил провести картирование поверхностного потенциала в условиях темновой адаптации и при освещении, что дало возможность выявить пространственную неоднородность фото-ЭДС. Кроме того, с помощью КЗМ были исследованы кинетика перераспределения зарядов и особенности их локализации на структурных неоднородностях, возникающих в процессе деградации перовскитного слоя.

**Результаты и обсуждение.** Образцы представляли собой тонкие пленки  $\text{Cs}_{0,2}(\text{FA})_{0,8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0,07}$  толщиной 500 нм, нанесенные методом жидкофазного спин-коатинга на стеклянные подложки с предварительно осажденным прозрачным проводящим слоем ИТО (220 нм). Для сравнения исследовались как непассивированные образцы, так и образцы с защитными слоями  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесенными методом ионно-лучевого напыления (рис. 1). Исследование морфологических и фотоэлектрических свойств проводилось с использованием сканирующего зондового микроскопа NTegra-Aura (NTMDT, Россия). Измерения выполнялись металлизированными зондами  $\text{HA\_NC/Pt}$  (NTMDT) и  $\text{NSG10/Pt}$  (TipsNano) с радиусом закругления острия 30 нм. В системе использовался лазер с длиной волны 1,3 мкм, что исключало поглощение излучения исследуемыми образцами. Для фотоэлектрических измерений применялось два типа освещения: светодиодный источник с широким спектром (400–700 нм) и рассеянный солнечный свет. Измерения поверхностного потенциала проводились в двухпроходном режиме. Первый проход: сканирование поверхности в полуконтактном режиме (амплитуда колебаний – 20–30 нм) для получения топографии. Второй проход: сканирование на постоянной высоте (20 нм) с измерением контактной разности потенциалов. При измерениях использовалось переменное напряжение амплитудой 1 В с частотой, близкой к резонансной частоте кантилевера (100–300 кГц). Такая методика позволяла одновременно исследовать морфологию поверхности (зернистость, шероховатость), распределение фото-ЭДС при освещении, зарядовые состояния на межзеренных границах. Дополнительно проводились измерения Рамановских спектров на спектрометре Horiba LabRAM HR Evo UV-VIS-NIR в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре [2].

Методом Кельвин-зондовой микроскопии проведено сравнительное исследование морфологии и электрофизических свойств тонких пленок  $\text{Cs}(\text{FA})\text{PbI}_3\text{Cl}$  с защитным покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и без него (рис. 1). Анализ топографии



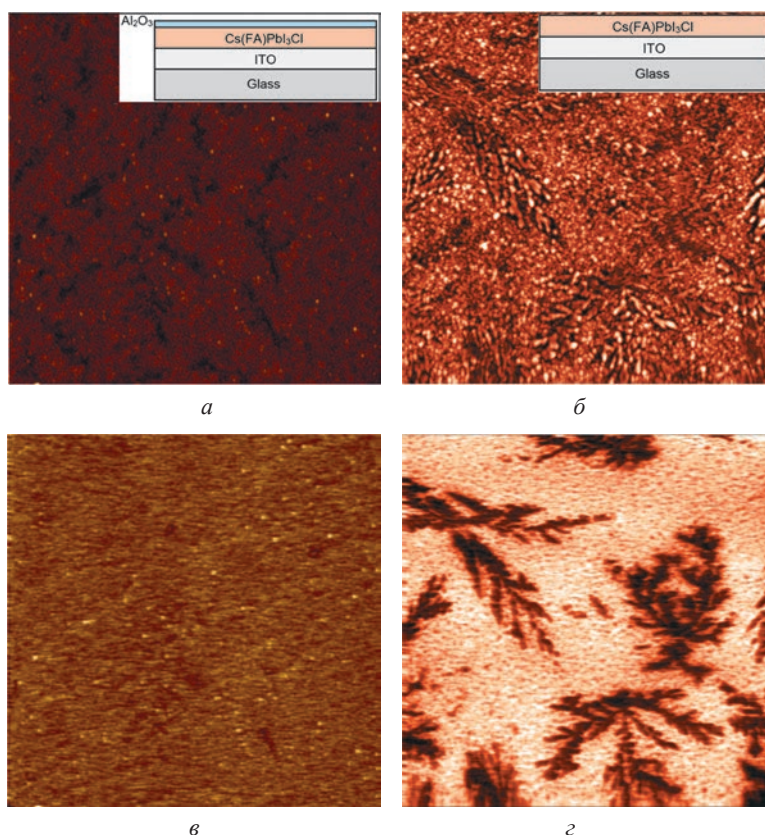


Рис. 1. Топография (а) и КЗМ (в) на образце с защитным покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; топография (б) и КЗМ (г) на образце без защитного покрытия. Размеры полей –  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$

показал, что все образцы обладают зернистой структурой со средним размером зерен 150–200 нм. Ключевое различие между образцами проявилось в наличии дендритных структурных неоднородностей в неспассивированных пленках (рис. 1, б, г). Количественный анализ с использованием программного обеспечения Gwyddion [3] выявил следующие характеристики дендритов: характерный латеральный размер – порядка 10 мкм, площадь покрытия – около 25 % поверхности, толщина ветвей дендритов – около 200 нм (соизмерима с размером зерен). Электрофизические измерения показали, что при освещении дендритные структуры приобретают устойчивый отрицательный потенциал  $U_{\text{light}} = -100 \text{ мВ}$  относительно окружающей матрицы. Последовательные измерения в темновых условиях через 10 и 30 мин после освещения (рис. 2, б, в) продемонстрировали сохранение пространственного распределения потенциала, наличие остаточной разности потенциалов на границах дендритов, медленную релаксацию зарядового состояния.

При переходе к темновым условиям наблюдается образование остаточного положительного потенциала ( $U_{\text{dark}} = +30 \text{ мВ}$ ) на дендритных структурах,



что противоположно по знаку потенциалу, регистрируемому при освещении ( $U_{\text{light}} = -100$  мВ). Кинетика релаксации этого потенциала характеризуется экспоненциальным затуханием с характерным временем 20–30 мин (рис. 2, б, в).

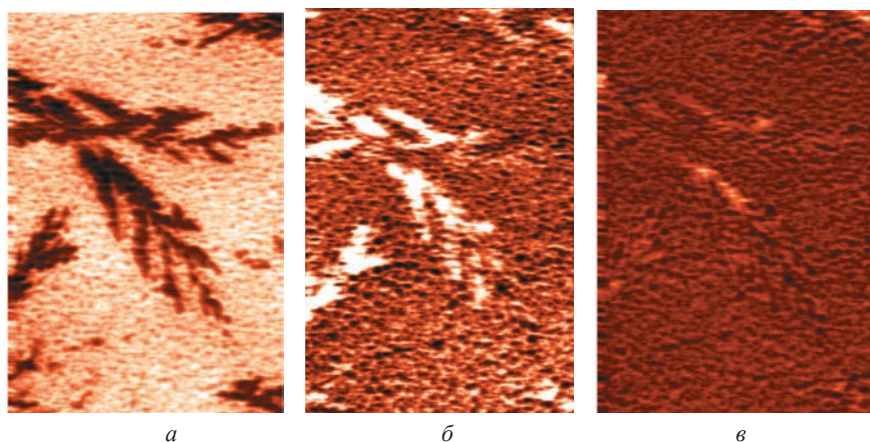


Рис. 2. Измерения потенциала на образце без защитного покрытия: а – КЗМ при освещении; б – КЗМ в темноте через 10 мин; в – КЗМ в темноте через 30 мин

Фазовый анализ методом микро-Раман-спектроскопии выявил существенные различия между дендритными структурами и основной частью перовскитного слоя: на дендритных областях Раман-пики при  $55\text{ см}^{-1}$  и  $110\text{ см}^{-1}$  [4], что соответствует  $\delta$ -фазе  $\text{CsPbI}_3$  с возможным присутствием  $\text{CsI}$  на межзеренных границах; на окружающей матрице Раман-пики, характерные для  $\text{FAPbI}_3$ .

На основании этого анализа можно заключить, что в пленках с исходным составом  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}$  доля дендритных структур составляет примерно 25 % площади (по данным АСМ), состав дендритов – преимущественно  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$ , состав матрицы – преимущественно  $\text{FAPbI}_3$ . Полученные результаты свидетельствуют о процессе фазового распада исходного перовскита  $\text{Cs}(\text{FA})\text{PbI}_3\text{Cl}$  в отсутствие защитного покрытия на дендритные образования  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  и окружающую матрицу  $\text{FAPbI}_3$ .

Дополнительные исследования методом Кельвин-зондовой микроскопии были проведены на недендритных участках пленок  $\text{Cs}(\text{FA})\text{PbI}_3\text{Cl}$ . При освещении рассеянным комнатным светом наблюдается отрицательная фото-ЭДС с величиной потенциала  $-100\ldots-200$  мВ. При этом после прекращения освещения потенциал возвращается к исходному значению. При освещении светодиодным источником ( $\lambda = 400\text{--}700$  нм) регистрируется положительная фото-ЭДС с величиной потенциала:  $+30\ldots+70$  мВ. Обнаруженная инверсия знака фото-ЭДС в зависимости от спектрального состава освещения может быть обусловлена различными механизмами генерации носителей заряда, избирательным возбуждением электронных переходов, разной глубиной проникновения излучения в образец и особенностями рекомбинационных процессов при узко-

полосном освещении. Для более точной интерпретации результатов в дальнейшем планируется исследование зависимости фото-ЭДС от интенсивности освещения, измерения при монохроматическом освещении и измерения спектроскопии импеданса.

**Заключение.** В нестабилизированных пленках Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl наблюдается образование дендритных структур, занимающих около 25 % площади поверхности. Характерные латеральные размеры дендритов составляют 10 мкм, при этом толщина минимальных ветвей – 200 нм (что соизмеримо с размером зерен перовскитной матрицы). Микро-Раман-спектроскопия подтверждает состав дендритов  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub>. В отсутствие защитного покрытия происходит фазовое расслоение на дендритные области  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> и окружающую матрицу FAPbI<sub>3</sub>. Защитные слои (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>) полностью подавляют процесс фазового разделения. Дендритные структуры демонстрируют аномальное поведение: накопление отрицательного заряда ( $U_{\text{light}} = -100$  мВ) при освещении и медленная релаксация в темноте ( $\tau \approx 20\text{--}30$  мин) с остаточным потенциалом противоположного знака. Наличие дендритных структур является признаком деградации перовскитных пленок Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl, и необходимо предпринимать меры по недопущению их возникновения.

## Литература

1. Homogenizing out-of-plane cation composition in perovskite solar cells / Z. Liang, Y. Zhang, H. Xu [et.al.] // Nature. – 2023. – Vol. 624. – P. 557–563.
2. Raman Spectroscopy of lattice-matched graphene on strongly interacting metal surfaces / D. Yu. Usachov, V. Yu. Davydov, V. S. Levitskii [et.al.] // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – P. 6336–6345.
3. Necas, D. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis / D. Necas, P. Klapetek // Central European Journal of Physics. – 2012 – Vol. 10, No. 1. – P. 181–188.
4. Preserving a robust CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase via pressure-directed octahedral tilt / F. Ke, C. Wang, C. Jia [et.al.] // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – Art. 461.

УДК 621.38

## АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**В. В. Сидский<sup>1</sup>, А. В. Семченко<sup>1</sup>, О. И. Тюленкова<sup>1</sup>,  
В. В. Малютина-Бронская<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь

*В последние годы активно исследуются материалы для ультрафиолетовых (УФ) датчиков, применяемых в различных областях, таких как промышленность и медицина. Тонкие пленки на основе оксида цинка (ZnO),*

легированные магнием, показывают высокую фоточувствительность и перспективны для создания эффективных УФ-датчиков. В данном исследовании синтезированы пленки ZnO:Mg с использованием золь-гель метода, что подтвердило высокое качество и изменяющиеся размеры частиц в зависимости от концентрации магния, открывая новые возможности для применения в нанoeлектронике и оптоэлектронике.

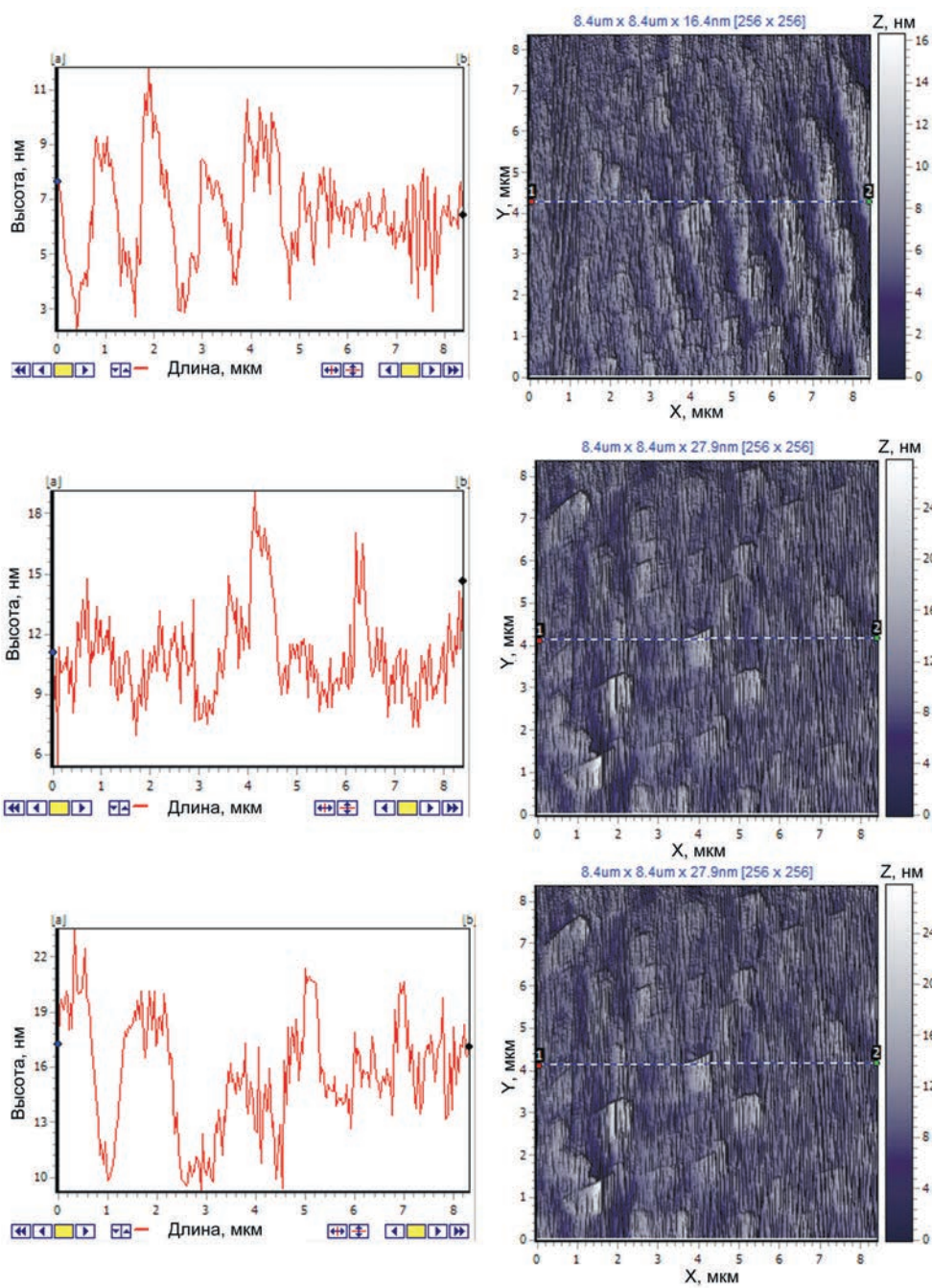
**Ключевые слова:** пленки ZnO:MgO, золь-гель метод, атомно-силовая микроскопия, субшероховатость, отжиг, метод центрифугирования.

**Введение.** В последние годы в мире активно исследуются материалы для ультрафиолетовых (УФ) датчиков, которые находят применение в различных областях, включая промышленность, медицину, экологию, а также космическую и военную технику. Эти датчики обладают рядом преимуществ, таких как невосприимчивость к солнечному излучению, которое может создавать оптические помехи, и отсутствие влияния излучения от нагретых объектов. Практически все излучение от сильно разогретых тел (например, ламп накаливания, галогенных и люминесцентных ламп) находится в видимой и инфракрасной областях спектра.

Поиск новых материалов для УФ-датчиков остается актуальной задачей. Тонкие пленки на основе оксида цинка (ZnO) обладают фоточувствительностью, что делает их подходящими для использования в солнечных элементах, светодиодах и других устройствах. Для улучшения их оптических и электрических свойств ZnO легируют металлами группы III, такими как B, Al, Mg, Ga, In и Sb. Важно, чтобы радиус легирующего элемента был близок к радиусу замещаемого, чтобы минимизировать искажения кристаллической решетки. Радиус иона  $Mg^{2+}$  (0,57 Å) близок к радиусу иона  $Zn^{2+}$  (0,60 Å), что делает магний идеальным кандидатом для легирования ZnO и способствует увеличению запрещенной зоны. Таким образом, исследование легированных пленок ZnO открывает новые горизонты в разработке эффективных УФ-датчиков [1].

**Результаты и обсуждение.** Слои на основе пленок ZnO:Mg были получены с использованием золь-гель метода и раздельного гидролиза. Для нанесения использовался метод центрифугирования. В качестве исходных материалов применялись дигидрат ацетата цинка (ZnAc)  $[Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O]$ , ацетат магния ( $Mg(CH_3COO)_2$ ), изопропиловый спирт, дистиллированная вода  $[H_2O]$  и диэтаноламин (DEA)  $[HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH]$ .

Приготовление пленкообразующего раствора (ПОР) происходило следующим образом: ацетат цинка и ацетат магния отдельно растворялись в изопропиловом спирте и перемешивались при температуре 60 °C в течение 10 мин. После того как раствор превратился в эмульсию, в него добавлялся диэтаноламин в молярном соотношении DEA/ZnAc 1:1 и  $H_2O/ZnAc$  2:1 соответственно. Аналогично готовился золь на основе ацетата магния. Затем золи смешивались в различных концентрациях для получения пленок с различным соотношением компонентов (1:1, 1:2, 1:5). В процессе эксперимента были изготовлены



Профиль и АСМ-изображения ZnO:Mg пленок с разным соотношением Zn:Mg:  
 $a - 1:1$ ;  $b - 1:2$ ;  $b - 1:5$



три варианта золя: в золь № 1 была добавлена соляная кислота, в золь № 2 – уксусная, а в золь № 3 – азотная.

Осаждение пленки осуществлялось методом центрифугирования со скоростью вращения 2000 об/мин в течение 40 с, с последующей сушкой каждого слоя при температуре 60 °С в течение 10 мин (всего два слоя). Окончательная термообработка проводилась при температурах 250 °С и 450 °С на протяжении 30 мин.

Золь наносился методом центрифугирования (пять слоев), что соответствовало толщине пленки 0,4 мкм. В качестве подложек использовались кварцевое стекло и два типа кремниевых пластин: КДБ-4,5 (*p*-тип) и КЭФ-20 (*n*-тип). После каждого нанесения слоя пленки предварительно сушились в печи (SNOL) в течение 5 мин при температуре 250 °С. После нанесения пятого слоя проводился отжиг при температуре 550 °С в течение часа.

Таким образом, данный подход к получению пленок ZnO:Mg демонстрирует перспективность использования золь-гель метода для создания материалов с заданными свойствами, что может открыть новые горизонты в области нанoeлектроники и оптоэлектроники.

Анализ топографии поверхности синтезированных покрытий был выполнен с использованием атомно-силовой микроскопии. С помощью атомно-силового микроскопа НАНОТОП-207М, произведенного в Республике Беларусь, был исследован рельеф поверхности образцов, полученных методом золь-гель (см. рисунок).

Как видно из рисунка, все образцы характеризуются четкой структурой поверхности с образованием крупных частиц, размер которых составляет около 1 мкм. При увеличении концентрации магния наблюдается рост размера частиц с 0,80 до 1,15 мкм, что, в свою очередь, приводит к увеличению субшероховатости с 11 до 20 нм. Эти изменения отчетливо видны на профиле поверхности.

**Заключение.** В рамках проведенных исследований получены пленки ZnO:Mg с использованием золь-гель метода и раздельного гидролиза. Этот метод продемонстрировал высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами [2]. Пленки были получены методом центрифугирования, при этом особое внимание уделялось тщательному выбору исходных компонентов, таких как дигидрат ацетата цинка и ацетат магния, что обеспечило формирование слоев с различными соотношениями магния и цинка.

Анализ топографии поверхности, выполненный с применением атомно-силовой микроскопии, подтвердил высокое качество полученных пленок. Все образцы отличались четкой структурой поверхности с образованием частиц, размеры которых варьировались в зависимости от концентрации магния. Увеличение концентрации магния способствовало росту размера частиц и субшероховатости, что является важным аспектом для дальнейшего применения в нанoeлектронике и оптоэлектронике. Перспективность использования золь-гель метода подчеркивает его значимость для будущих исследований и разработок.

## Литература

1. Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films / B. Zhou, A. V. Rogachev, Z. Liu [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258, No. 15. – P. 5759–5764. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.088.
2. Properties of ZnO: Er<sup>3+</sup> thin films obtained by magnetron sputtering and sol-gel synthesis / V. Malyutina-Bronskaya, A. Semchenko, V. Sidsky [et al.] // 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties, Zatoka, 10–15 Sep. 2017 / IEEE. – 2017. – Part 2. – P. 02NTF23-1–02NTF23-4.

УДК 548.4

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ И ШЕРОХОВАТОСТИ III-N/4H-SiC(0001) ТРАНЗИСТОРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

А. Г. Войнилович, Д. А. Шохонов, В. В. Микулич, Е. В. Луценко

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

*В работе представлены результаты исследований морфологии поверхности различных слоев транзисторных гетероструктур, выращенных на подложках 4H-SiC (0001) методом NH<sub>3</sub>-МЛЭ. Измерения были выполнены на сканирующем зондовом микроскопе Certus LS с устройством позиционирования для подложек с диаметром до 100 мм. Съемка осуществлялась в полуконтактном режиме с использованием коммерческих кремниевых зондов с паспортным радиусом острия иглы не более 10 нм и с типичной жесткостью консоли 1,74 Н/м. Достаточная информативность получаемых снимков позволяет использовать микроскоп для проведения контроля морфологии и шероховатости поверхности эпитаксиальных гетероструктур и оптимизации условий их синтеза.*

**Ключевые слова:** сканирующая зондовая микроскопия, полупроводники III-N, молекулярно-лучевая эпитаксия, дефекты роста, шероховатость поверхности.

**Введение.** Исследование микрорельефа поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) играет существенную роль в оптимизации условий роста III-N гетероструктур. На поверхности выращиваемых слоев проявляются специфические особенности, связанные с режимом роста, а также различные кристаллические дефекты и несовершенства структуры, обусловленные рядом факторов: качеством исходной подложки, ее предростовой подготовкой, начальными условиями гетероэпитаксии и параметрами процесса эпитаксии. Для транзисторных структур также важна шероховатость гете-



рограницы канального слоя GaN и барьера, поскольку она может быть причиной рассеяния и снижения подвижности электронов в канале транзистора.

В данной работе представлены результаты исследований методом СЗМ морфологии поверхности слоев и транзисторных гетероструктур на основе GaN, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с аммиачным источником азота на подложках 4H-SiC (0001). Гетероструктура включает слой GaN, выращенный на буферном слое AlN – 40 нм, барьер AlGaN – 25 нм и AlN – 1 нм. На рис. 1 представлены схематический дизайн структуры и фотография пластины диаметром 100 мм с выращенной транзисторной гетероструктурой. Конструкции подобного типа с малой толщиной AlN-слоя, необходимой для эффективной передачи тепла из канальной области в подложку, известны [1–3], однако условия роста должны быть тщательно подобраны для метода эпитаксии и конфигурации ростовой системы.

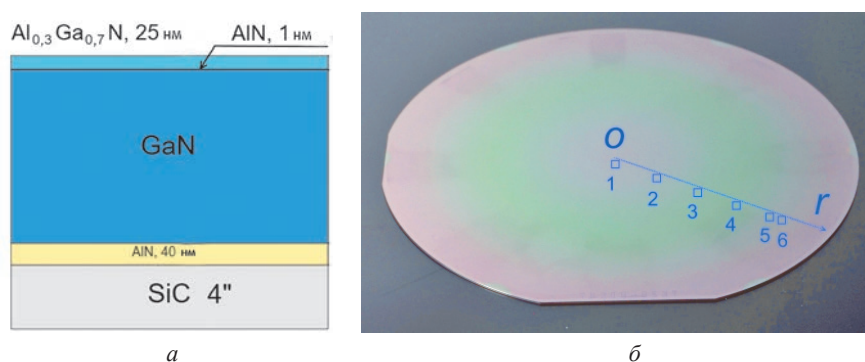


Рис. 1. Схематический дизайн слоев гетероструктуры (а) и фотография пластины диаметром 100 мм с выращенной транзисторной гетероструктурой (б). На рисунке б цифрами обозначены положения участков на расстоянии  $r$  (мм) от центра пластины  $O$ : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 37; 6 – 40

**Результаты и обсуждение.** В качестве подложек использовались коммерческие легированные ванадием полуизолирующие пластины карбида кремния политипа 4H-SiC с ориентацией  $\langle 0001 \rangle$ . На СЗМ-изображении (рис. 2, а.) видно, что эпитаксиальная поверхность таких пластин представляет собой атомно-гладкую плоскость с хорошо ориентированными террасами и атомными ступенями, характерную для высококачественной химико-механической полировки SiC. Среднеквадратическое значение шероховатости поверхности  $Rq$  для области сканирования  $4,5 \times 4,5$  мкм<sup>2</sup> составляет 0,154 нм. Подготовка поверхности подложки и техника роста зародышевого слоя AlN играет важную роль для роста транзисторной гетероструктуры. Чтобы не допустить нежелательного азотирования поверхности SiC, рост буферного AlN начинается с предосаждения металла на поверхность подложки. На начальной стадии гетероэпитаксии также важно подобрать температуру роста и соотношение V/III чтобы избежать трехмерного роста зародышевых островков AlN, при сраста-

нии которых возникает высокая плотность дислокаций несоответствия в области террас. Еще более сложной задачей является минимизация влияния прорастающих дислокаций, возникающих в процессе роста на границах ступеней SiC. Вследствие различия постоянной решетки AlN и SiC в направлении оси  $c$  в области атомных ступеней образуется повторяющаяся их ориентацию сетка прорастающих дислокаций, которая существенно влияет на морфологию последующих слоев. На рис. 2, б–г представлены СЗМ-изображения ( $4,5 \times 4,5$  мкм<sup>2</sup>) поверхности буферного слоя AlN, на которых проявляется своеобразная структура параллельных полос и линий, связанная со ступенями подложки.

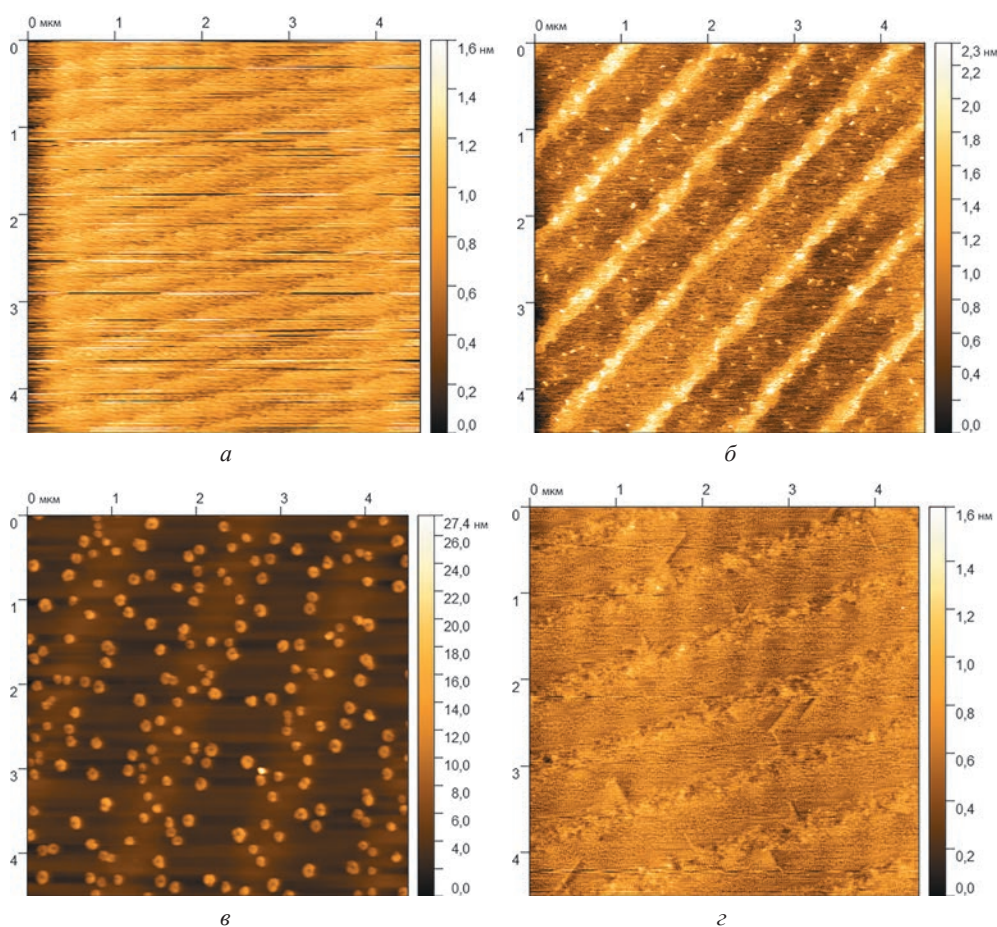


Рис. 2. СЗМ-изображения морфологии поверхности: *а* – эпитаксиальной стороны подложки ( $Rq = 0,194$  нм); *б* – слоя AlN, выращенного при завышенной температуре роста ( $Rq = 0,376$  нм); *в* – слоя AlN, выращенного при недостаточно высокой температуре роста ( $Rq = 2,032$  нм); *г* – слоя AlN, выращенного при оптимальных условиях ( $Rq = 0,128$  нм)

На рис. 2, б видны параллельные холмики, возвышающиеся над гладкой поверхностью на 1–2 нм. Рост слоя AlN проводился при повышенной температуре. На рис. 2, в приведен пример структуры поверхности с массивом столбиков высотой 10–20 нм, представляющих собой включения N-полярной фазы AlN – инверсионные домены. Как видно из рис. 2, эти нежелательные дефекты кристаллической структуры, образование которых в данном случае вызвано недостаточно высокой ростовой температурой, также сгруппированы в полосы. На рис. 2, г показана поверхность AlN с очень гладкой морфологией ( $Rq = 0,128$  нм). На ней можно выделить атомно-гладкие протяженные террасы, что свидетельствует о качественном двумерном послойном механизме роста слоя AlN. Благодаря достигнутой низкой шероховатости слоя AlN этот процесс эпитаксии был использован в дальнейшем для роста слоя GaN.

На рис. 3 представлены СЗМ-изображения ( $9 \times 9$  мкм<sup>2</sup>) морфологии поверхности транзисторной структуры, выращенной на пластине диаметром 100 мм, снятые на участках пластины, обозначенных на рис. 1, б.

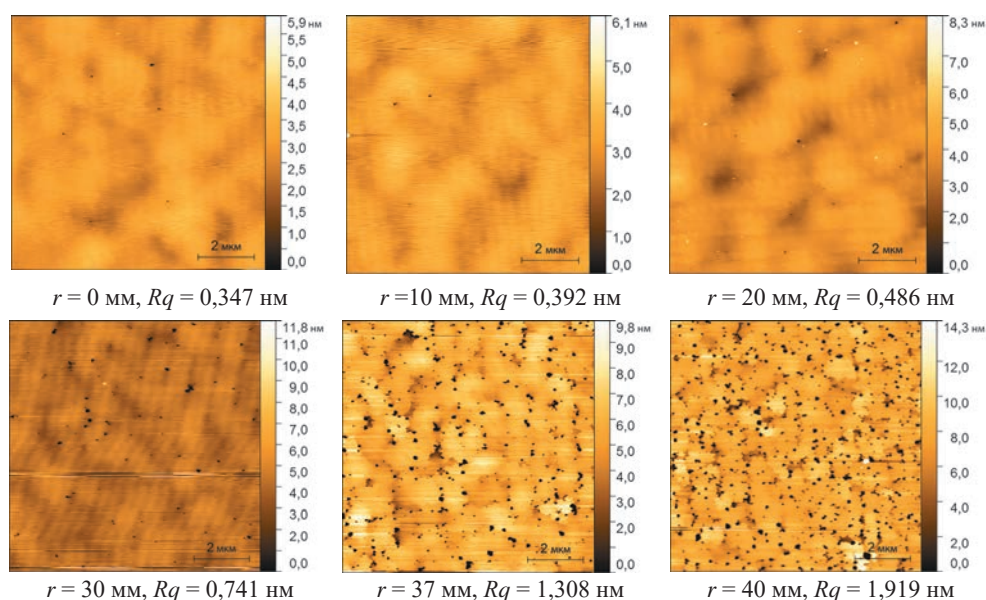


Рис. 3. СЗМ-изображения морфологии поверхности транзисторной структуры диаметром 100 мм, снятые на расстоянии  $r$  от центра пластины

На участках пластины, удаленных от центра на расстояние до  $\sim 20$  мм, морфология поверхности не претерпевает существенных изменений. На этих участках на гладкой ( $Rq \sim 0,4$  нм) поверхности, образованной довольно крупными ( $\sim 2$  мкм) хорошо сросшимися зернами, видны единичные V-дефекты, представляющие собой ямки диаметром  $\sim 100$  нм и глубиной несколько нанометров. На расстоянии  $\sim 30$  мм от центра пластины число V-дефектов увеличивается до нескольких десятков. Еще дальше от центра число V-дефектов

резко увеличивается, а их локация расширяется от воображаемых границ террас на всю площадь поверхности. При этом соответственно возрастает параметр шероховатости до  $Rq = 1,9$  нм. Такая неоднородность качества поверхности структуры может быть связана с изменением условий формирования зародышевого слоя AlN по мере удаления от центра пластины (например, неоптимальное соотношение V/III), что приводит к возникновению высокой плотности прорастающих дислокаций, которые в процессе роста приводят к образованию V-дефектов.

На рис. 4 представлен еще один пример визуализации средствами СЗМ микрорельефа поверхности транзисторных структур, выращенных при разных условиях. Увеличение температуры роста барьерного слоя структур приводит к переходу от шероховатой структуры, состоящей из шестигранных зерен ( $Rq = 0,775$  нм), к гладкой ( $Rq = 0,320$  нм) поверхности в виде сросшихся зерен.

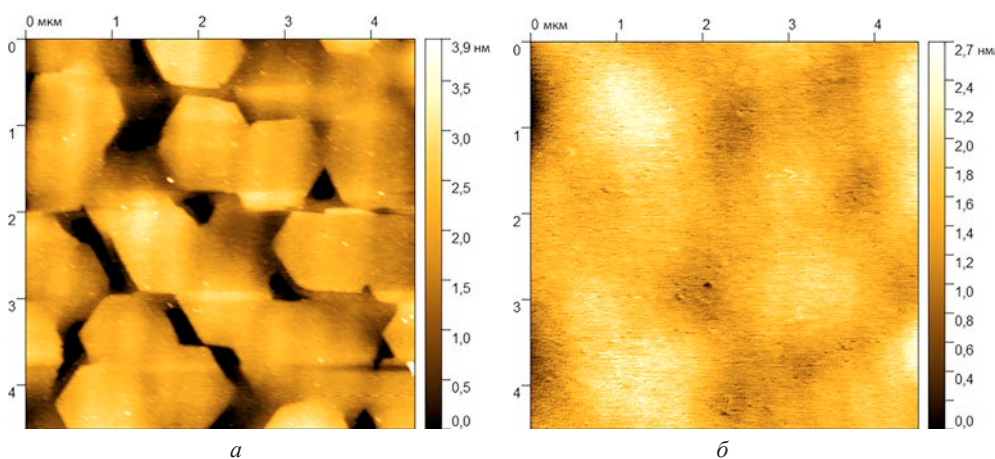


Рис. 4. СЗМ-изображения морфологии поверхности транзисторной структуры с барьерным слоем, выращенным при температуре 800 °C ( $Rq = 0,775$  нм) (а) и 890 °C ( $Rq = 0,320$  нм) (б)

**Заключение.** Методом сканирующей зондовой микроскопии Certus LS с устройством позиционирования подложек диаметром до 100 мм исследованы морфология поверхности различных слоев транзисторных гетероструктур GaN, выращенных на подложках 4H-SiC (0001) методом МЛЭ с аммиачным источником азота. Показано, что подготовка подложки и начальные условия гетероэпитаксии оказывают существенное влияние на морфологию поверхности слоев AlN, а также всей транзисторной гетероструктуры, для которой при определенных ростовых условиях удастся достичь высокой гладкости поверхности на уровне  $Rq < 0,5$  нм. Установлен характер пространственной неоднородности морфологии поверхности транзисторной структуры на пластине 100 мм, связанной с условиями эпитаксии. Достаточная информативность получаемых снимков позволяет использовать технику СЗМ для проведения контроля морфологии и шероховатости поверхности и оптимизации условий эпитаксиального синтеза гетероструктур III-N на подложках SiC.



## Литература

1. Chen, J.-T. Low thermal resistance of a GaN-on-SiC transistor structure with improved structural properties at the interface / J.-T. Chen // Journal of Crystal Growth. – 2015. – Vol. 428. – P. 54–58.
2. Kaneko, M. Strong impact of the initial III/V ratio on the crystalline quality of an AlN layer grown by rf plasma-assisted molecular-beam epitaxy / M. Kaneko, T. Kimoto, J. Suda // Applied Physics Express. – 2016. – Vol. 9. – Art. 025502.
3. Growth of thin AlN nucleation layer and its impact on GaN-on-SiC heteroepitaxy / C. Li, Z. Li, D. Peng [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 838. – Art. 155557.

УДК 529.6, 539.25

### ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПОСРЕДСТВОМ ОБРАБОТКИ В ИОННОМ ПУЧКЕ И ПОТОКАХ ПЛАЗМЫ ПРИ ПОНИЖЕННОМ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Д. А. Котов<sup>1</sup>, К. Т. Логунов<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>2</sup>, А. В. Аксютин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

*В работе исследуется изменение морфологии поверхности стеклянных подложек после обработки в плазме и ионном пучке. Рассматриваются методы ионно-лучевой очистки, очистки в индуктивно-связанной высокоплотной плазме при пониженном давлении, а также очистки в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении. Показано, что характер воздействия на поверхность существенно зависит как от типа разряда, так и от параметров генерируемой плазмы или пучка ионов, что необходимо учитывать при подготовке подложек перед нанесением функциональных слоев и покрытий.*

**Ключевые слова:** *очистка поверхности, плазма диэлектрического барьерного разряда (ДБР) при атмосферном давлении, ионно-лучевой источник с анодным слоем, высокоплотная индуктивно-связанная плазма, морфология поверхности, атомно-силовая микроскопия.*

**Введение.** Подготовка поверхности подложек играет ключевую роль в технологии модификации поверхности и формировании функциональных покрытий и слоев. Важным этапом подготовки поверхности является удаление загрязнений и модификация ее морфологии для управления адгезионными свойствами. Для этой цели используется ряд химических и физических методов [1]. К их числу относятся такие подходы, как механическая обработка, ультразвуковая очистка, влажное травление в кислотных или щелочных рас-

творях, а также обработка органическими растворителями. Однако данные подходы зачастую сопряжены с риском повторного загрязнения, недостаточной однородностью обработки или ограниченной эффективностью в удалении стойких примесей. В связи с этим особый интерес представляют методы плазменной и ионно-лучевой очистки, которые обеспечивают высокую степень удаления загрязнений, точное воздействие на структуру поверхности и возможность тонкой настройки параметров процесса [2, 3]. Различные методы плазменной и ионно-лучевой очистки в настоящее время рассматриваются как одни из наиболее эффективных и управляемых способов подготовки поверхности в высокотехнологичных производствах.

Настоящая работа направлена на сравнительный анализ влияния ионно-лучевой очистки, очистки в индуктивно-связанной плазме при пониженном давлении и плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР) при атмосферном давлении на морфологию поверхности стеклянных подложек методами атомно-силовой микроскопии (АСМ).

**Материалы и методы исследований.** В качестве объектов исследования использовались подложки из оптического стекла марки К8 толщиной 0,7 мм и площадью порядка 400 мм<sup>2</sup>. Ионно-лучевая очистка и очистка в высокоплотной индуктивно-связанной плазме проводились в экспериментальном комплексе на основе модифицированной ВУ-1БСп. Система откачивалась до базового давления порядка  $8 \cdot 10^{-3}$  Па.

Ионно-лучевая очистка проводилась в вакууме при давлении  $2-4 \cdot 10^{-2}$  Па с использованием источника ионов с анодным слоем. Энергия ионов составляла 350–750 эВ, время обработки – 1–2 мин. Расстояние между источником и подложкой – 200 мм, напряжение разряда – 800–2500 В, ток разряда – 50–100 мА. Генерируемый пучок ионов имеет конусную форму, поэтому его сечение меняется в зависимости от расстояния. В наших экспериментах зона равномерной обработки составляла область диаметром 40 мм в неподвижном режиме.

Очистка в высокоплотной индуктивно-связанной плазме (ICP) проводилась при давлении в камере  $7-8 \cdot 10^{-2}$  Па. Мощность ВЧ-источника варьировалась в диапазоне 300–1000 Вт, время обработки – до 5 мин, частота питающего напряжения составляла 13,56 МГц.

Для проведения очистки поверхности подложек плазмой диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении использовалась коаксиальная система генерации плазмы при атмосферном давлении, разработанная в Центре междисциплинарных исследований НИЧ БГУИР, Республика Беларусь. Образцы обрабатывали в течение 1 мин в низкотемпературной плазме ДБР. Мощность источника плазмы – 50 Вт. Расход – 143 л/ч. Расстояние от источника до образца – 10 мм.

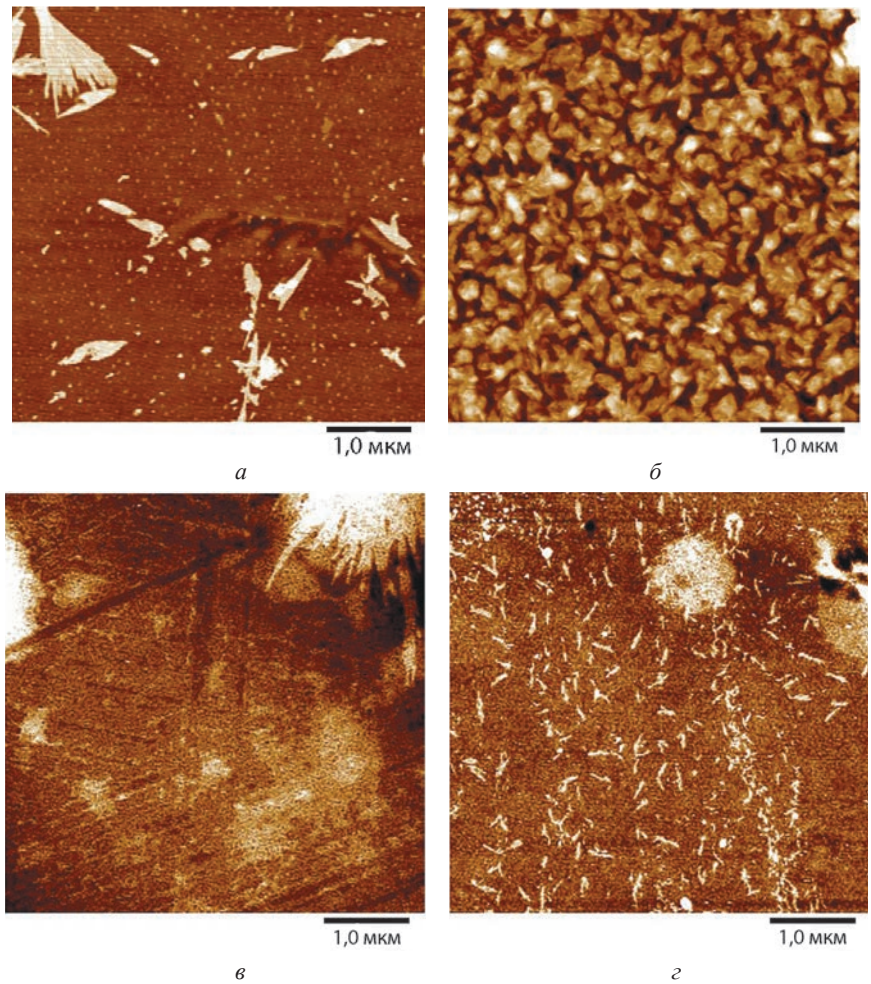
Для анализа изменений морфологии поверхности использовался метод атомно-силовой микроскопии в режиме контактного сканирования. Сканирование проводилось на площадях  $12 \times 12$  мкм<sup>2</sup> и  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>. Для проведения исследований была выбрана область в центре образцов. Полученные изображения анализировались с использованием специализированного программно-



го обеспечения для расчета параметров шероховатости, включая среднеарифметическое отклонение высот ( $Ra$ ), среднеквадратичное отклонение (RMS), а также визуализацию 3D-рельефа.

**Результаты и обсуждение.** Изображения поверхности были получены для исходных (необработанных) образцов, а также образцов после ионно-лучевой очистки, обработки в высокоплотной индуктивно-связанной плазме и воздействии плазмы диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении. Основное внимание уделялось изменению параметров шероховатости ( $Ra$  и RMS), характеру микрорельефа и наличию структурных дефектов, возникающих в результате различных режимов обработки.

Результаты эксперимента представлены в виде снимков поверхности обработанных образцов и изначальной подложки на рисунке.



АСМ-изображения поверхности подложек стекла: *а* – до обработки; *б* – после очистки в потоке ионов; *в* – после очистки в ДБР-плазме при атмосферном давлении; *г* – после очистки в ICP-плазме

Ионная очистка приводит к заметному повышению адгезионных параметров, что обуславливается как достижением атомарной чистоты поверхности и ее активацией, так и созданием достаточно развитого микро- и нанорельефа поверхности.  $Ra$  увеличивается с ростом времени обработки.

В отличие от ионной очистки, где высокоэнергетичные ионы могут повреждать поверхность (вызывая аморфитизацию и распыление), атмосферная плазма генерирует метастабильные атомы, радикалы и низкоэнергетические электроны (в основном за счет активных радикалов, а не ионов). Это особенно важно для стекла, так как его структура может нарушаться при агрессивной обработке, что ухудшает адгезию пленки. Кроме того, атмосферная плазма генерирует активные формы кислорода и азота, которые окисляют органические загрязнения (жиры, адсорбированные углеводороды), превращая их в летучие соединения ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Также создание полярных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $=\text{O}$ ) на поверхности стекла улучшает смачиваемость и адгезию конденсируемой фазы [4]. Фактически, обработка увеличивает гидрофильность [5], но не приводит к значимому изменению наноразмерного рельефа.

Средняя шероховатость исходной поверхности стекла составила 1,0 нм. ICP-плазма позволила обеспечить равномерную очистку и активацию с минимальным воздействием на поверхность ( $Ra = 0,749$  нм). Это происходит за счет более низкой энергии частиц (электроны – 10–25 эВ, ионы – 5–15 эВ) в сравнении с ионно-лучевыми методами ( $Ra = 5,56$  нм) и отсутствием нежелательного воздействия из внешней среды, как в случае с обработкой в атмосферной плазме ( $Ra = 2,14$  нм).

Сравнительный анализ показывает, что ионная очистка оказывает достаточно сильное влияние на морфологию обрабатываемой поверхности, в то время как высокоплотная индуктивно-связанная плазма и плазма диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении позволяют прецизионно очищать и модифицировать поверхность подложек из стекла без существенного изменения ее морфологии.

**Заключение.** Разные методы плазменной и ионной обработки оказывают различное влияние на морфологию стеклянной подложки. Ионно-лучевая очистка может использоваться для интенсивного удаления загрязнений, но требует точного контроля параметров, так как существенно изменяет морфологию поверхности и структуру приповерхностных слоев. ДБР-плазма представляет собой перспективный метод для быстрой и низкзатратной по энергии и ресурсам обработки. ICP-плазма обеспечивает наиболее эффективное сочетание эффектов очистки и активации поверхности. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процессов очистки подложек для пленочных технологии, склеивания и др.

## Литература

1. Лучкин, А. Г. Очистка поверхности подложек для нанесения покрытий вакуумно-плазменными методами / А. Г. Лучкин, Г. С. Лучкин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 15. – С. 208–210.

2. Plasma Cleaning Technology: Mechanisms, Influencing Factors, and Applications / J. Sun, Y. Yu, J. Tang [et al.] // IEEE Access. – 2025. – Vol. 13. – P. 37221–37242.
3. Rauschenbach, B. Ion Beam Deposition and Cleaning / B. Rauschenbach // Low-Energy Ion Irradiation of Materials. Springer Series in Materials / B. Rauschenbach. – Cham : Springer, 2022. – 754 p. – (Springer Series in Materials Science, vol. 324).
4. Research characteristics of plasma jet generated by coaxial dielectric barrier discharge at atmospheric pressure / A. Aksyuchits, D. Kotov, K. Logunov, A. Osipov // Plasma Physics and Plasma Technology: IX Intern. conf., Minsk, 12–16 sept. 2022 / B. I. Stepanov Institute of Physics of National Academy of Sciences of Belarus. – Minsk, 2022. – P. 87–90.
5. Концентрация аэроионов, заряженных и возбужденных частиц в плазме при атмосферном давлении / Ю. В. Запороженко, А. В. Аксючиц, К. Т. Логунов, Д. А. Котов // Молодежь в науке – 2023 : тез. докл. XX Междунар. науч. конф. молодых ученых, Минск, 20–22 сент. 2023 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2023. – С. 589–592.

УДК 544.023.22

## СТРУКТУРА И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПЭТФ ТМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДВУХСЛОЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИН/ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ

А. С. Баранова<sup>1</sup>, Г. Б. Мельникова<sup>1</sup>, Д. В. Сапсалёв<sup>1</sup>, Т. Н. Толстая<sup>1</sup>,  
С. А. Чижик<sup>1</sup>, И. В. Корольков<sup>2,3</sup>, Н. Н. Жуманазар<sup>2</sup>, М. В. Здоровец<sup>2,3,4</sup>

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

<sup>2</sup>Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>4</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*В работе описан способ модификации полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 50, 100 и 200 нм двухслойными покрытиями на основе полиэтиленimina (ПЭИ) поливинилкарбазола (ПВК). Слои ПВК формировали методами спин-коатинга и Ленгмюра – Блоджетт на поверхности ПЭТФ ТМ, предварительно активированных в слабощелочном растворе и модифицированных слоем ПЭИ<sup>+</sup>.*

*На основании данных АСМ и результатов оценки смачиваемости поверхности показано формирование плотных однородных слоев ПЭИ<sup>+</sup>/ПВК независимо от используемого метода модификации.*

**Ключевые слова:** трековые мембраны, атомно-силовая микроскопия, метод Ленгмюра – Блоджетт, спин-коатинг.

**Введение.** Разработка нанопористых полимерных мембран является актуальной задачей современного материаловедения, особенно в контексте создания высокочувствительных сенсоров, биосовместимых покрытий и компонентов гибкой электроники [1]. Преимущества полиэтилентерефталатных

трековых мембран (ПЭТФ ТМ) – высокая механическая прочность, термическая и химическая стабильность, узкое распределение пор по размеру [2]. Эффективная модификация поверхности ТМ позволяет адаптировать физические и эксплуатационные свойства (гидрофильность, электрофизические и адгезионные свойства) под конкретные задачи. Один из универсальных методов модификации – послойное осаждение, позволяющее формировать многослойные покрытия с контролируемой толщиной без изменения гибкости подложки [3]. Для формирования нанослоев широко используют методы Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) и спин-коатинга (с-к). ЛБ-метод обеспечивает упорядоченное осаждение мономолекулярных слоев, тогда как спин-коатинг позволяет формировать равномерные покрытия с контролируемой толщиной. Сравнение этих подходов позволяет оценить влияние способа нанесения покрытий на морфологию и смачиваемость мембран.

**Материалы и методы исследования.** Двухслойные покрытия формировали на поверхности ПЭТФ ТМ с диаметром пор 50, 100 и 200 нм. Методика получения мембран подробно описана в работе [4]. Образцы ПЭТФ ТМ (размер –  $1,5 \times 1,5$  см) подвергали активации в слабощелочном растворе при  $\text{pH} = 7,9$  (измерено с помощью прибора Waterproof tester, Hanna instruments, США), время – 5 мин. Затем образцы погружали в солянокислый раствор полиэтиленimina (ПЭИ<sup>+</sup>,  $M_w \sim 750$  кДа, растворитель – 0,1 М HCl) и выдерживали в течение 24 ч. Модифицированные образцы мембран промывали в токе дистиллированной воды и высушивали на воздухе в течение 1 сут.

Слой ПВК (Sigma-Aldrich,  $M = 1\ 100\ 000$ ) формировали на поверхности модифицированных мембран методами ЛБ при  $\pi = 15,0$  мН/м и с-к, концентрация ПВК в растворе хлороформа – 1 мг/мл, объем аликвоты – 6 мкл.

Анализ морфологии поверхности до и после модификации проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, установка НТ-206, ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 11 А с жесткостью 3 Н/м (Mickromash, Эстония) и радиусом кривизны не более 10 нм. Для оценки гидрофильных свойств измеряли значения краевых углов смачивания (КУС) на установке DSA 100E, (KRUSS, Германия) методом лежащей капли с использованием дистиллированной воды, объем капли – 2 мкл.

**Результаты и обсуждение.** При формировании первого слоя модификатора (ПЭИ) важной задачей является его равномерное распределение по поверхности во избежание накопления дефектов второго слоя. Согласно данным АСМ-анализа установлено, что равномерный слой формируется в результате выдерживания ПЭТФ ТМ в слабощелочном растворе. Образцы ПЭТФ ТМ<sup>–</sup>/ПЭИ<sup>+</sup> характеризуются наименьшими значениями параметров шероховатости (см. таблицу).

Активация ПЭТФ ТМ в слабощелочном растворе позволяет равномерно распределить модификатор ПЭИ<sup>+</sup> по поверхности мембран, поры остаются открытыми (рис. 1).

**Значения наншероховатости (среднеарифметической ( $Ra$ )  
и среднеквадратической ( $Rq$ )) ПЭТФ ТМ, модифицированных ПЭИ<sup>+</sup> и ПВК**

ПЭТФ	Область сканирования, мкм			
	10×10		5×5	
	$Ra$ , нм	$Rq$ , нм	$Ra$ , нм	$Rq$ , нм
ПЭТФ ТМ <sup>-</sup> / ПЭИ <sup>+</sup>				
50	3,05	4,18	1,75	2,4
100	3,28	4,60	1,98	2,76
200	2,75	3,83	1,80	2,54
ПЭТФ ТМ <sup>-</sup> / ПЭИ <sup>+</sup> / ПВК (ЛБ)				
50	3,53	5,30	2,30	2,83
100	3,15	4,45	1,85	2,58
200	2,55	3,40	1,35	1,78
ПЭТФ ТМ <sup>-</sup> / ПЭИ <sup>+</sup> / ПВК (с-к)				
50	2,83	4,23	1,92	2,52
100	3,08	4,26	1,43	1,85
200	4,01	6,03	1,63	2,18

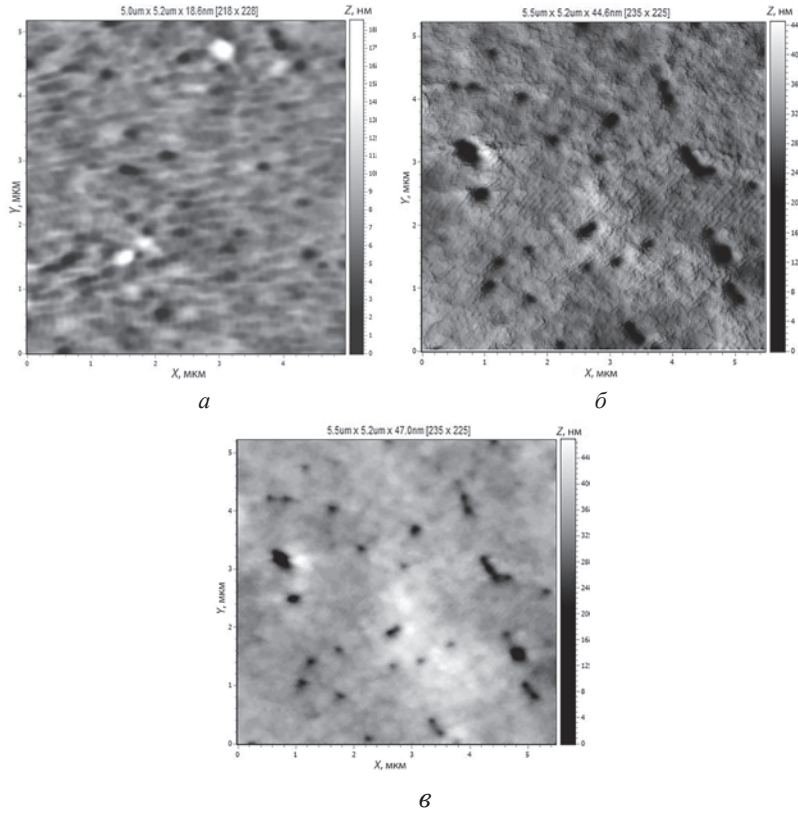


Рис. 1. АСМ-структура поверхности ПЭТФ ТМ<sup>-</sup> / ПЭИ<sup>+</sup>:  
*а* – ПЭТФ-50; *б* – ПЭТФ-100; *в* – ПЭТФ-200



На последующее выделение монослоя ПВК методом ЛБ (рис. 2), как правило, влияет ориентированность макромолекул на поверхности воды. За счет больших значений молекулярной массы полимер формирует плотный слой, что приводит к уменьшению диаметра пор на поверхности ТМ в 2 раза по сравнению с исходными мембранами. Модификация монослоем ПВК методами ЛБ и спин-коатинга приводит к уменьшению значений шероховатости, что свидетельствует о равномерном распределении монослоя полимера на поверхности мембран (см. таблицу).

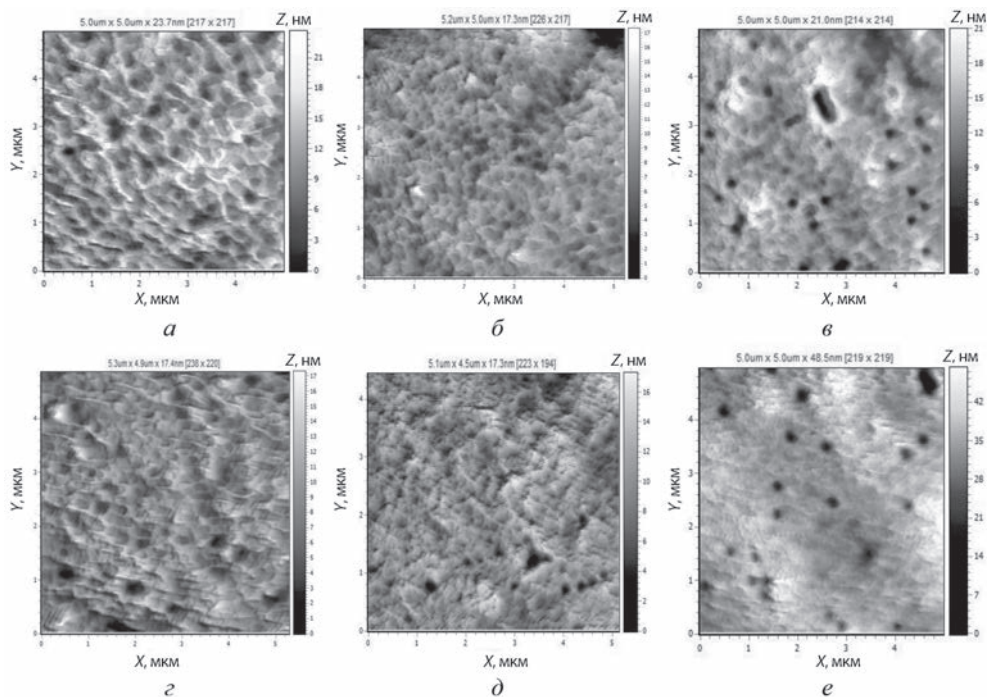


Рис. 2. АСМ-структура поверхности: а–в – ПЭТФ ТМ<sup>-</sup> / ПЭИ<sup>+</sup> / ПВК<sub>(ЛБ)</sub>; г–е – ПЭТФ ТМ<sup>-</sup> / ПЭИ<sup>+</sup> / ПВК<sub>(с-к)</sub>

Активация поверхности ТМ позволяет увеличить степень связывания между слоями модификаторов, тем самым снизить их десорбцию в процессе эксплуатации в водных растворах, в том числе в качестве гибких датчиков.

Пленка ПВК (с-к) не закрывает поры на поверхности мембран (200 нм), в соответствии с данными АСМ, и имеет наибольшие значения шероховатости ( $R_q = 6,03$  нм, область сканирования –  $10 \times 10$  мкм) среди исследуемых покрытий.

На рис. 3 представлены значения КУС для мембран, модифицированных ПЭИ<sup>+</sup> и монослоями ПВК, сформированными методами спин-коатинга и Ленгмюра – Блоджетт. Значения КУС исходных мембран составляют  $\sim 50,0^\circ$ . Для мембран, покрытых ПЭИ<sup>+</sup>, наблюдается умеренный рост КУС с увеличением диаметра пор до  $62,72^\circ$  (200 нм).



При нанесении гидрофобного слоя ПВК методом спин-коатинга значения КУС увеличиваются по сравнению с мембранами, модифицированными только ПЭИ<sup>+</sup>, и находятся в узком диапазоне 65,41–66,64°, что свидетельствует о равномерности распределения слоя по поверхности ТМ. В случае использования метода ЛБ наблюдается выраженный максимум КУС (70,46°) при диаметре пор 100 нм, что может быть связано с закрытием пор плотным слоем модификатора, в то время как снижение КУС для мембран с порами 200 нм обусловлено просачиванием капли через поры образцов.

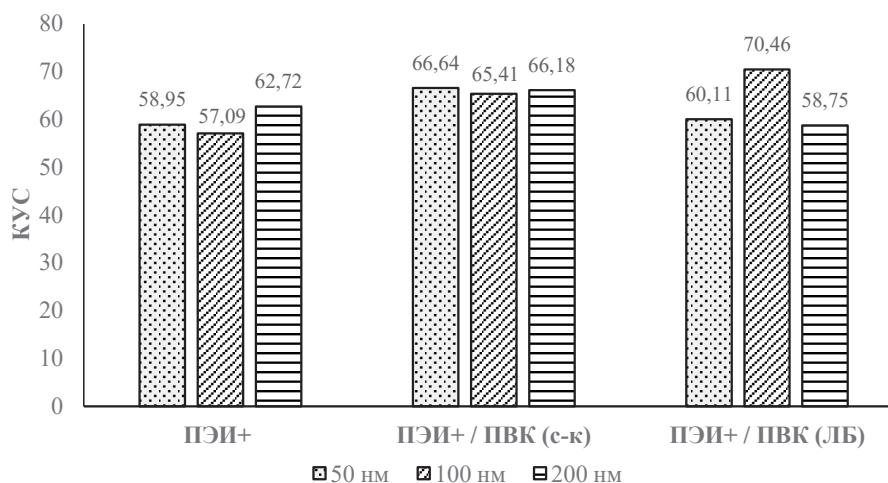


Рис. 3. Краевой угол смачивания поверхности модифицированных мембран

**Заключение.** В результате проведенных исследований получены образцы ПЭТФ ТМ с двухслойными покрытиями на основе ПЭИ/ПВК, исследованы их структура и смачиваемость поверхности. Установлено, что модификация однородными двухслойными покрытиями увеличивает КУС поверхности трековых мембран с диаметрами пор 50 нм и 100 нм. Разработанная методика модификации мембран может быть рекомендована при формировании чувствительных слоев гибких датчиков анализа катионов металлов, органических примесей в воде, и др.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор от 02.05.2024 № T24МС-008) и Министерства энергетики Республики Казахстан (BR23891691).*

## Литература

1. Hadjichristov, G. B. Phospholipid Langmuir-Blodgett nano-thin monolayers: electrical response to cadmium ions and harmful volatile organic compounds / G. B. Hadjichristov // *Advances in biomembranes and lipid self-assembly*. – 2021. – Vol. 34, No. 5. – P. 129–172.
2. A flexible ammonia gas sensor based on a grafted polyaniline grown on a polyethylene terephthalate film / M. Matsuguchi, K. Horio, A. Uchida [et al.] // *Sensors*. – 2024. – Vol. 24. – Art. 3695.

3. Skorb, E. V. Layer-by-Layer approach for design of chemical sensors and biosensors / E. V. Skorb, A. V. Volkova, D. V. Andreeva // Current Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 19. – P. 1097–1116.

4. Interplay of distributions of multiple guest molecules in block copolymer micelles: a dissipative particle dynamics study / Z. Wang, J. Zhou, J. Wang [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 607. – P. 1142–1152.

УДК 004.942;531;620.178.152.2

## ПОПРАВКА В МОДЕЛЬ ГЕРЦА ПРИ ОТНОСИТЕЛЬНО БОЛЬШИХ ГЛУБИНАХ ИНДЕНТИРОВАНИЯ

**А. А. Маханек, Р. Э. Трухан, В. А. Лапицкая, С. А. Чижик**

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

*В данной работе проведен вычислительный эксперимент, по результатам которого предлагается поправка в модель Герца. Эта поправка позволяет учесть эффект относительно большой деформации и за счет этого расширить область применения модели Герца.*

**Ключевые слова:** модель Герца, вычислительный эксперимент, поправка.

**Результаты и обсуждение.** Связь между величиной нагрузки  $F$  и глубиной  $\delta$  индентирования однородного изотропного плоского образца сферическим зондом радиусом  $R$  описывает модель Герца:

$$F_H = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} \delta^{3/2}. \quad (1)$$

Она справедлива при условии, что глубина индентирования значительно меньше радиуса кривизны шарового индентора. Считается правомерным применение этой модели, при  $a/R < 0,05$  [1], где  $a = \sqrt{\delta R}$  – радиус пятна контакта [1].

В данной работе показана возможность расширения области применения модели Герца за счет внесения поправки  $\gamma_H$  в модель (1), учитывающей эффект относительно большой деформации, вычисленный на основе данных вычислительного эксперимента:

$$\gamma_H = F / F_H, \quad (2)$$

где  $F$  – нагрузка, получаемая в натурном или, как в нашем случае, вычислительном эксперименте.

Для анализа используем безразмерное значение силы в виде

$$f = F / (E^* R^2). \quad (3)$$

Здесь  $1 / E^* = (1 - \nu^2) / E + (1 - \nu_t^2) / E_t$ , а  $\nu$ ,  $E$  и  $\nu_t$ ,  $E_t$  – коэффициент Пуассона и модуль упругости индентируемого материала и наконечника зонда соответственно.

Из (1)–(3) следует, что

$$f = \gamma_H f_H, \quad f_H = \frac{4}{3} \rho^{3/2}. \tag{4}$$

На рис. 1 представлены смоделированные безразмерные нагрузки при значениях коэффициента Пуассона в диапазоне от 0 до 0,5. Квадрат коэффициента корреляции изменяется от 0,999998 до 0,999936 с увеличением значения коэффициента Пуассона от 0 до 0,5. Силовые кривые с высокой точностью описывает степенная модель:

$$f = C \rho^p. \tag{5}$$

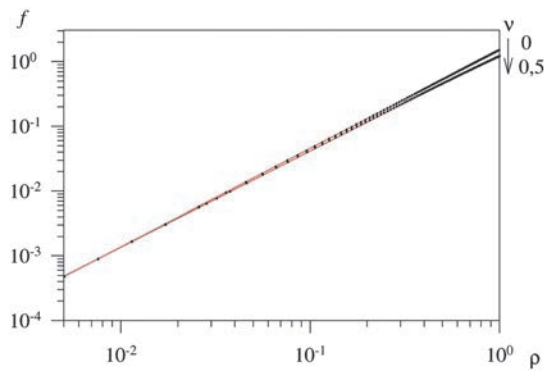


Рис. 1. Безразмерная нагрузка в зависимости от относительной глубины индентирования при коэффициентах Пуассона в диапазоне 0–0,5

При заданной относительной глубине индентирования с увеличением величины коэффициента Пуассона безразмерная нагрузка уменьшается. При заданной нагрузке с увеличением данного параметра происходит увеличение глубины индентирования. Эти эффекты усиливаются при большей нагрузке или глубине индентирования.

Корректирующая функция при такой аппроксимации описывается выражением

$$\gamma_H(\nu, \rho) = 0,75 C(\nu) \rho^{p(\nu)-3/2}. \tag{6}$$

Как видно из рис. 2, а и б, коэффициенты  $C$  и  $p$  сами зависят от величины коэффициента Пуассона. Эти зависимости приблизительно можно аппроксимировать моделями

$$C(\kappa) = C_{v=0,5} + \kappa^{4/3} / 4, \quad (7)$$

$$p(\kappa) = p_{v=0,5} + \kappa / \kappa_1, \quad \kappa = \frac{1-2\nu}{1-\nu} \quad (8)$$

с коэффициентами  $C_{v=0,5} = 1,266148$ ;  $p_{v=0,5} = 1,47895$  (рис. 2, а и б).

Ошибка аппроксимации поправки  $\gamma_H(\nu, \rho)$  оказывается в пределах от  $-2$  до  $4$  % и довольно велика по сравнению с эффектом от относительно больших деформаций. Более точное описание корректирующей функции  $\gamma_H(\nu, \rho)$  удалось построить в виде

$$\gamma_H(\nu, \rho) = \frac{[1 - \gamma_{1H}(\nu)\rho]^{q_H}}{1 - \gamma_{2H}(\nu)\nu^{q_H}}. \quad (9)$$

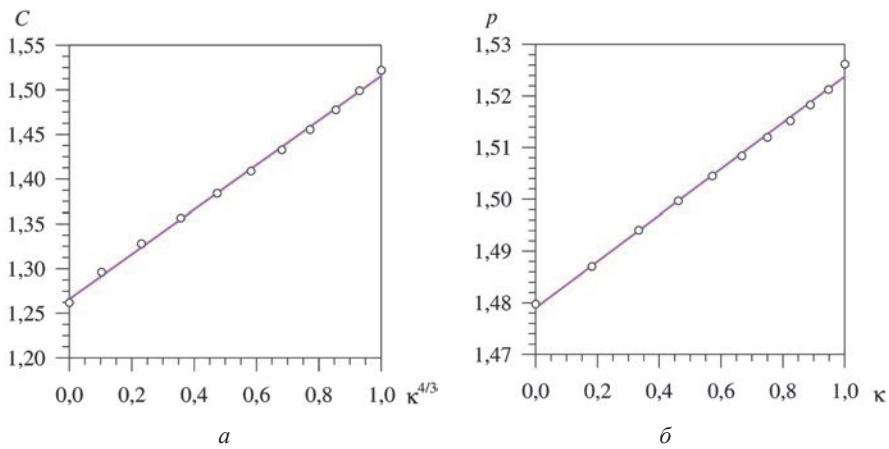


Рис. 2. Параметры  $C$  (а) и  $p$  (б) аппроксимации относительной нагрузки степенной моделью (6) в зависимости от относительной глубины индентирования

Зависимости от  $\nu$  коэффициентов  $\gamma_{1H}$ ,  $\gamma_{2H}$  и параметра  $q_H$  от коэффициента Пуассона были аппроксимированы моделями (10) и отображены на рис. 3. Результаты применения моделей (9) также показаны на рис. 3.

$$\begin{aligned} q_H(\nu) &= q_0 + q_1\nu + q_2\nu^2 + q_3\nu^3, \quad \kappa = \kappa(\nu); \\ \gamma_{1H}(\nu) &= \gamma_{10} + \gamma_{11}\nu + \gamma_{12}\nu^2 + \gamma_{13}\nu^3; \\ \gamma_{2H}(\nu) &= \gamma_{20} + \gamma_{21}\nu + \gamma_{22}\nu^2 + \gamma_{23}\nu^3. \end{aligned} \quad (10)$$

На рис. 3, а светлыми линиями показана аппроксимация расчетной поправки согласно модели (9) при подгоночных значениях коэффициентов  $q_H$ ,  $\gamma_{1H}$  и  $\gamma_{2H}$ . Относительное различие между аппроксимируемыми (полученными в вычислительном эксперименте) и модельными поправочными коэффициентами иллюстрирует рис. 3, б.

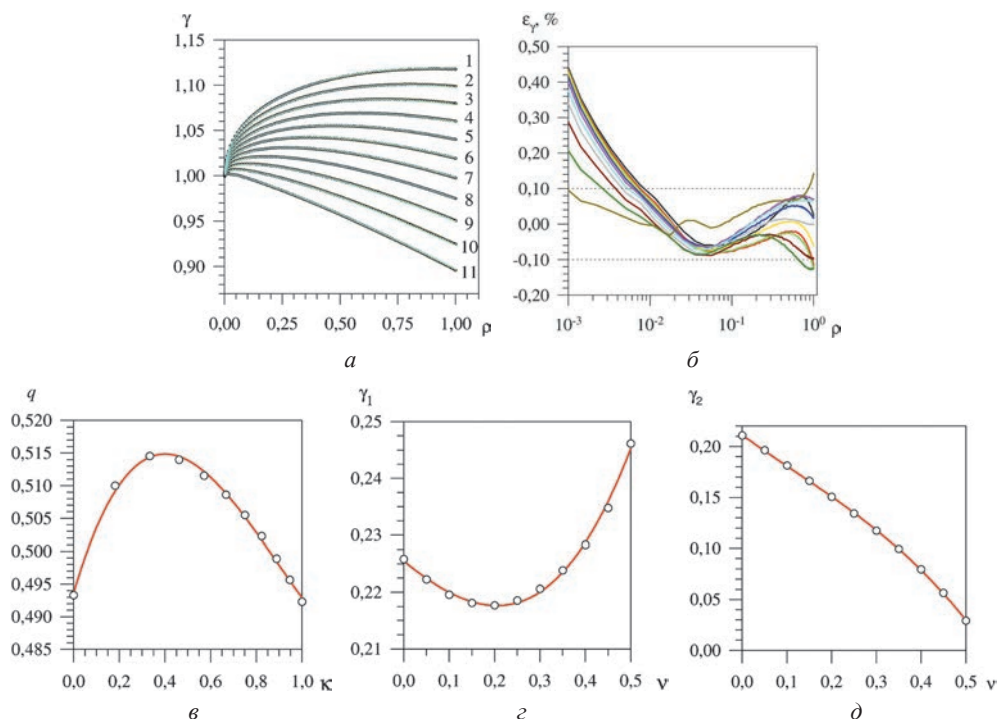


Рис. 3. Зависимость от относительной глубины индентирования параметра  $\gamma_H$  коррекции относительно большой деформации при разных значениях  $\nu$  (1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,15; 5 – 0,2; 6 – 0,25; 7 – 0,3; 8 – 0,35; 9 – 0,4; 10 – 0,45; 11 – 0,5) (а), погрешности вычисления коэффициента  $\gamma_H$  в зависимости от относительной глубины индентирования (б), а также функций  $q_H(\kappa)$  (в),  $\gamma_{H1}(\nu)$  (г) и  $\gamma_{H2}(\nu)$  (д), входящих в формулу (9)

Коэффициенты, входящие в эти модели, показаны в таблице. Здесь  $R^2$  – квадрат коэффициента корреляции.

Аппроксимируемые значения коэффициентов  $q_H$ ,  $\gamma_{H1}$  и  $\gamma_{H2}$  показаны на рис. 3, в, г и д символами, а вычисленные по формулам (10) – сплошными линиями.

#### Коэффициенты аппроксимации параметров модели (10)

Параметр	$q_0$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$R^2$
Значение	0,493686	0,117238	-0,189364	0,0713945	0,9961
Параметр	$\gamma_{10}$	$\gamma_{11}$	$\gamma_{12}$	$\gamma_{13}$	$R^2$
Значение	0,225471	-0,0651006	0,0777155	0,263485	0,9957
Параметр	$\gamma_{20}$	$\gamma_{21}$	$\gamma_{22}$	$\gamma_{23}$	$R^2$
Значение	0,211289	-0,319741	0,200199	-0,574600	0,9999

В диапазоне относительных внедрений сферического зонда 0,01–1,00 погрешность аппроксимации зависимости  $\gamma_H(\nu, \rho)$  оказалась менее 0,1 %. В диапазоне  $0,001 < \rho < 0,01$  она меньше 0,5 %. Таким образом, выражения (9), (10)

с коэффициентами, показанными в таблице, можно считать пригодными для приведения экспериментальных силовых кривых к модели Герца и уточнения модуля упругости, вычисляемого на ее основе с учетом относительной глубины индентирования и коэффициента Пуассона.

**Заключение.** В результате получены выражения, пригодные для приведения экспериментальных силовых кривых к модели Герца для уточнения модуля упругости, вычисляемого на ее основе при относительно большой глубине индентирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание № 3.03.3).*

### Литература

1. Hsueh, Ch.-H. Master curves for Hertzian indentation on coating/substrate systems / Ch.-H. Hsueh, P. Miranda // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – P. 94–100.

УДК 544.023.221[678]

### ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ СОСТАВА ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ – ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ СПИН-КОАТИНГА

Д. В. Сапсалёв<sup>1,2</sup>, Г. Б. Мельникова<sup>1</sup>, Т. Н. Толстая<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка,  
Минск, Беларусь

*В работе рассмотрены структурно-морфологические характеристики и гидрофильные свойства тонкопленочных полимерных покрытий поливинилкарбазол (ПВК) – полиметилметакрилат (ПММА), сформированных методом спин-коатинга на поверхности кремниевых пластин. Показано, что плотные однородные пленки из смесей полимеров формируются при массовых соотношениях ПВК ( $c = 0,25$  мг/мл) и ПММА ( $c = 0,25$  мг/мл): 20 % : 80 %, 35 % : 65 % и 50 % : 50 %.*

**Ключевые слова:** тонкие полимерные пленки, спин-коатинг, атомно-силовая микроскопия, поливинилкарбазол, полиметилметакрилат.

**Введение.** Наноструктурированные полимерные пленки широко используются в оптике, биотехнологии, а также при производстве электронных устройств, что обусловлено многообразием их характеристик, а также возможностью целенаправленного управления свойствами покрытий с целью их адаптации к конкретным практическим применениям. Одним из способов получения новых функциональных материалов на основе высокомолекулярных соединений является формирование тонкопленочных покрытий из смесей по-



лимеров и (или) блок-сополимеров. К настоящему моменту показано, что применение смесей полимеров позволяет получать однородные покрытия с уникальными свойствами без использования дорогостоящих подходов, в том числе наноимпринтинга и нанолитографии [1, 2].

Широкий спектр возможных комбинаций составов покрытий в совокупности с необходимостью точного контроля их структуры и свойств обуславливают необходимость масштабных фундаментальных исследований, целью которых является установление оптимальных условий формирования наноструктурированных пленок на основе смесей полимеров с требуемыми характеристиками.

**Материалы и методы.** Тонкопленочные полимерные покрытия поливинилкарбазола (ПВК, Sigma-Aldrich,  $M = 1\,100\,000$ ), полиметилметакрилата (ПММА, Sigma-Aldrich,  $M = 10\,000$ ) и их смесей формировали методом спин-коатинга на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин [3]. Для реализации метода спин-коатинга аликвоту раствора ПВК ( $c = 0,25$  мг/мл), ПММА ( $c = 0,25$  мг/мл) или их смесей в хлороформе объемом 6 мкл прикапывали на подложки, вращающиеся со скоростью 3200 об/мин. Вращение не прекращали в течение 1 мин для удаления остаточных количеств растворителя.

Исследования структуры поверхности сформированных покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием кремниевых кантилеверов FMG 01 (TipsNano, Россия) со средней жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны кантилевера не более 10 нм.

Гидрофильные свойства поверхности сформированных покрытий оценивали на основании измерения краевого угла смачивания (КУС) по двум рабочим жидкостям: воде и диiodметану на установке DSA 100E (Krüss, Германия). Значения удельной поверхностной энергии рассчитывали по модели Оуэнса – Вендта – Рабеля – Кельбле.

**Результаты и обсуждение.** Структура гомополимерных пленок ПВК и ПММА, сформированных на поверхности гидрофилизированных кремниевых подложек, представлена на рис. 1.

В структуре поверхности пленки ПВК отмечено наличие небольших (до 200 нм) агрегатов, что обусловлено значительной длиной макромолекул полимера ( $M = 1\,100\,000$ ).

На основании данных АСМ о структуре покрытий, сформированных из смесей полимеров, установлено, что наиболее плотные однородные пленки формируются при следующих процентных (по массе) содержаниях в составе пленки ПВК и ПММА соответственно: 20 % : 80 %, 35 % : 65 %, 50 % : 50 % (рис. 2). Формирование однородных покрытий возможно благодаря заполнению макромолекулами ПММА межмолекулярного пространства, формируемого большими, по сравнению с ПММА, макромолекулами ПВК. Увеличение содержания ПВК в составе покрытий приводит к образованию дефектов структуры, вызванных избыточными количествами ПВК (рис. 2, з, д).

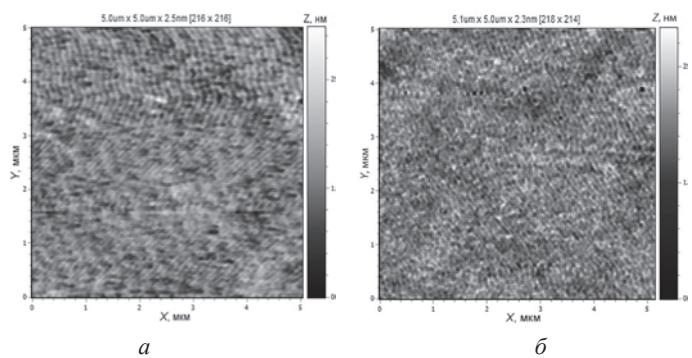


Рис. 1. Данные АСМ о структуре полимерных покрытий, сформированных на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин методом спин-коатинга:  
*a* – поливинилкарбазол; *б* – полиметилметакрилат

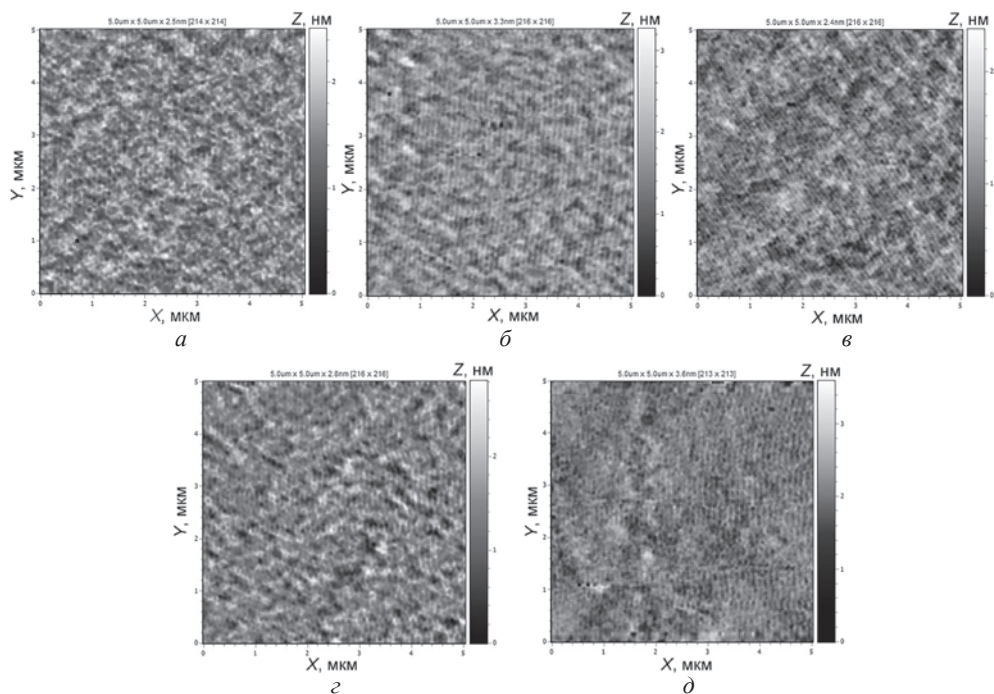


Рис. 2. Данные АСМ о структуре полимерных покрытий, сформированных на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин методом спин-коатинга, с различным процентным (по массе) соотношением ПВК и ПММА:  
*a* – 20 % : 80 %; *б* – 35 % : 65 %; *в* – 50 % : 50 %; *г* – 65 % : 35 %; *д* – 80 % : 20 %

Установленные соответствия подтверждаются результатами анализа параметров среднеарифметической ( $Ra$ ) и среднеквадратичной ( $Rq$ ) наншероховатости. Соотношениям ПВК и ПММА в 20 % : 80 %, 35 % : 65 % и 50 % : 50 % соответствуют наименьшие значения параметров  $Ra$  и  $Rq$ , а также наименьшие величины их стандартного отклонения среди исследованных покрытий на основе смесей полимеров (рис. 3).

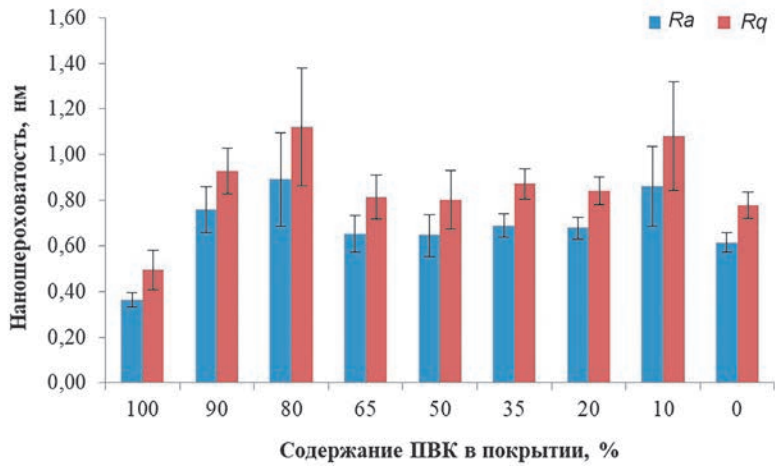


Рис. 3. Данные АСМ о наншероховатости полимерных покрытий, сформированных на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин методом спин-коатинга из растворов с различным процентным (по массе) соотношением ПВК и ПММА

**Зависимость краевого угла смачивания, удельной поверхностной энергии ( $w$ ) и ее полярной составляющей ( $\gamma^p$ ) от массового соотношения полимеров в составе тонкопленочных покрытий**

Покрытие (ПВК : ПММА, мас.%)	КУС, °	$w$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^p$ , мДж/м <sup>2</sup>
100 : 0	58,74 ± 2,52	49,31 ± 1,51	15,54 ± 1,51
80 : 20	39,92 ± 2,68	62,42 ± 1,54	25,15 ± 1,54
65 : 35	37,88 ± 2,07	61,58 ± 1,22	29,08 ± 1,22
50 : 50	51,37 ± 3,75	56,02 ± 2,22	18,08 ± 2,22
35 : 65	46,87 ± 6,07	58,28 ± 3,62	21,13 ± 3,62
20 : 80	50,69 ± 6,15	53,09 ± 3,95	21,81 ± 3,95
0 : 100	49,84 ± 4,52	55,68 ± 2,76	20,12 ± 2,76

Результаты анализа гидрофильных характеристик покрытий ПВК – ПММА согласуются с данными о структуре их поверхности: покрытия 20 % : 80 %, 35 % : 65 %, 50 % : 50 % демонстрируют стабильные значения КУС  $\approx 50^\circ$  (см. таблицу). Согласно данным о полярной составляющей удельной поверхностной энергии (значения порядка 20 мДж/м<sup>2</sup>) при соотношениях ПВК и ПММА от 20 % : 80 % до 50 % : 50 %, основной вклад в свойства формируемой пленки вносит ПММА, заполняющий межмакромолекулярное пространство ПВК.

Дефекты структуры в случае покрытий с соотношениями ПВК и ПММА 65 % : 35 % и 80 % : 20 % приводят к снижению КУС и росту значений полярной составляющей удельной поверхностной энергии, что объясняется влиянием гидрофильной кремниевой подложки.

**Заключение.** На основании комплекса экспериментальных данных о структуре и гидрофильных характеристиках покрытий ПВК – ПММА, сформированных методом спин-коатинга, установлено, что плотные однородные пленки формируются при следующих массовых соотношениях полимеров: 20 % : 80 %, 35 % : 65 % и 50 % : 50 %.

*Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Энергетические и ядерные процессы и технологии», подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» (задание 2.25).*

### Литература

1. Xue, L. Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films / L. Xue, J. Zhang, Y. Han // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – P. 564–594.
2. Bates, F. S. Polymer-polymer phase behavior / F. S. Bates // Science. – 1991. – Vol. 251. – P. 898–905.
3. Тонкие композиционные пленки полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния / Д. В. Сапселев, Г. Б. Мельникова, В. А. Лапицкая [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2021. – № 2. – С. 36–49.

УДК 53.087.5:681.732:576.3

## МЕТОДЫ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

**С. А. Филатов, Е. В. Батырев, М. Н. Долгих**

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

*Рассматриваются перспективы применения методов атомно-силовой микроскопии для исследования процессов формирования синтетического оптического кварцевого стекла и оптимизации методов модификации его поверхности.*

**Ключевые слова:** АСМ, оптическое кварцевое стекло, силанол, подповерхностный слой.

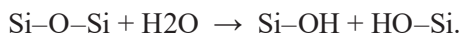
**Введение.** Исследования плавленого кварцевого стекла с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяют получить критически важную информацию о его однородности и характеристиках поверхности. АСМ можно использовать для получения изображений поверхности в наномасштабе, определяя особенности расположения атомов, сетчатых структур, характерных для аморфных кварцевых стекол, и шероховатости поверхности. При анализе

пространственных корреляций шероховатости АСМ также может предоставить информацию о тепловой истории синтеза стекла и условиях обработки. Кроме того, АСМ можно использовать для анализа шероховатости поверхности, которая связана с однородностью стекла и может зависеть от таких факторов, как температура и методы обработки (полировки) поверхности. В частности, анализ спектральной плотности мощности (PSD) позволяет количественно оценить пространственную однородность значений шероховатости поверхности. Исследования с применением АСМ показали, что вертикальное направление плавленого кварца, полученного методом химического осаждения из газовой фазы, может иметь худшую оптическую однородность по сравнению с горизонтальным направлением.

**Результаты и обсуждение.** Типичные АСМ-изображения поверхности оптического кварцевого стекла имеют глобулярную структуру, параметры которой существенно зависят от метода синтеза и истории термической обработки и полировки поверхности [1–3] с типичной шероховатостью  $Rq = 0,40\text{--}0,45$  нм и  $Ra = 0,25\text{--}0,35$  нм. Традиционно методы АСМ используют для изучения топографии поверхности стекла до и после воздействия высокоинтенсивного лазерного излучения, чтобы понять механизмы лазерно-индуцированного повреждения. АСМ также можно использовать для анализа качества поверхности плавленого кварца после процессов микрообработки, таких как микрообработка фемтосекундным лазером или сухое травление (при этом шероховатость уменьшается до  $Rq = 0,07$  нм и  $Ra = 0,05$  нм). Методы АСМ позволили установить, что наиболее значительные структурные изменения в пространственной структуре оптического кварцевого стекла наблюдаются после модификации сфокусированными фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 800 нм и 135 нм при флюенсах от 5 до 200 Дж·см<sup>-2</sup>. Рамановская спектроскопия объема такого модифицированного стекла показала рост пиков 490 и 605 см<sup>-1</sup>, что связано с увеличением дефектных 4- и 3-членных кольцевых структур Si и уплотнением структуры стекла (флуоресцентная спектроскопия показывает полосу флуоресценции при 650 нм, что указывает на образование немостиковых кислородных дырочных центров NBOHC).

В отличие от оптических методов исследования, методы АСМ позволяют исследовать структуру поверхности кварцевого стекла, которая во многом определяется гидратированным слоем кремнезема, образующего тонкий пограничный слой на полированных поверхностях кварцевого стекла (так называемый слой Бейлби). Этот слой образуется за счет поверхностного натяжения в плотный слой продуктов полировки (материалов, удаленных с пиков шероховатостей при полировке с локальным нагревом и гидролитическим разрывом связей Si–O), формирующих так называемый силанол с упрощенной формулой Si–OH. Такая схема сглаживания поверхности при полировке стекла за счет разложения диоксида кремния на выступах шероховатости и накопления гидратированного кремнезема, образующегося при контакте с водой во впадинах шероховатости, приводит к включению гидроксильных групп в сетку

диоксида кремния, что сопровождается заметным снижением химической стабильности и локальной модификации плотности и приповерхностного показателя преломления полированных поверхностей оптического кварцевого стекла [4]. Механизм образования силанола можно описать как гидратацию поверхности кварцевого стекла, вследствие чего молекулы воды адсорбируются на поверхности и происходит разрыв связей Si–O–Si, а на месте разорванных связей образуются силанольные группы (Si–OH):



При определенных условиях, например при нагревании или в присутствии катализаторов, такие силанольные группы могут взаимодействовать между собой, образуя полисилаксановые мостики (–Si–O–Si–) и выделяя воду. Это приводит к уплотнению поверхности и может быть обнаружено методами АСМ.

В [5] было показано, что модифицированный слой на поверхности оптических элементов со свойствами, отличными от свойств объема, образующийся при механохимической обработке (шлифовке/полировке), существенно влияет на пропускание образцов в УФ-области и лучевую прочность, причем свойства поверхностного слоя кварцевого стекла, модифицированного в результате механохимической полировки, могут быть улучшены с помощью последующей полировки / бомбардировки ионным пучком.

Проведенные предварительные исследования с использованием модифицированного микроскопа НТ-205 и образцов полированного синтетического кварцевого стекла подтвердили возможность обнаружения на поверхности полированного стекла локальных участков, связанных с формированием силанола и уплотнением полированной поверхности по сравнению с грубо полированным образцом (твердость и модуль упругости полированной поверхности были определены как 11,5 ГПа и 82,4 ГПа). Это может быть объяснено тем, что сглаживание поверхности при полировке приводит к более плотному прилеганию атомов кремнезема друг к другу, что уменьшает расстояние между атомами и, как следствие, увеличивает плотность материала. Также увеличение плотности кварцевого стекла при полировке связано с разрывом мостиковых связей Si–O–Si в процессе гидролиза при контакте стекла с водой, которая присутствует в полировальных растворах. При этом скорость гидролиза поверхности кварцевого стекла возрастает экспоненциально с ростом температуры.

**Заключение.** Методы АСМ является эффективным инструментом для изучения свойств поверхности оптического кварцевого стекла, что критически важно для таких применений, как создание оптических компонентов лазерной техники, фотолитография, спектроскопическая техника, разработка методов лазерной модификации поверхности оптического кварцевого стекла. Наибольшая информативность может быть достигнута при объединении методов АСМ с другими методами, такими как спектроскопия комбинационного рассеяния, для получения более полного представления о структуре, свойствах и поведении синтетического плавленого кварцевого стекла в различных условиях.



## Литература

1. The Densification Characteristics of Polished Fused Silica Glass and Its Scattering Characteristics / X. Jiang, D. Chen, Y. Quan [et al.] // *Photonics*. – 2023. – Vol. 10, No. 4. – Art. 447. – DOI: 10.3390/photonics10040447.
2. Gong, Y. Quantitative morphological and compositional evaluation of laboratory prepared aluminoborosilicate glass surfaces / Y. Gong, A. W. Wren, N. P. Mellott // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 324. – P. 594–604. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.132.
3. Морфология поверхности заготовок и волокна из кварцевого стекла / С. В. Вихман, М. А. Ероньян, П. А. Лесников [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2021. – Т. 47, № 3. – С. 358–361.
4. Gerhard, C. Depth-resolved XPS analysis of classically manufactured glass surfaces: suggesting the impact of polishing-induced modifications on the performance of optical systems / C. Gerhard, R. Köhler // *Optical Materials Express*. – 2022. – Vol. 12, No. 9. – P. 3658–3666. – DOI: 10.1364/OME.458227.
5. Золотарев, В. М. Исследование поверхностного слоя, образующегося при обработке кварцевого стекла с помощью механохимического и ионного полирования / В. М. Золотарев // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Т. 130, вып. 12. – С. 1875–1885.

**ПОКРЫТИЯ, ПЛЕНКИ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЛОИ И ТРИБОПОВЕРХНОСТИ**

УДК 534-8

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ СЭМ И СЗМ  
ПРИ ИЗУЧЕНИИ МДО-ПОКРЫТИЙ  
НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ**

**Т. И. Муравьева<sup>1</sup>, О. О. Щербакова<sup>1</sup>, Е. В. Торская<sup>1</sup>,  
М. Н. Савватеев<sup>1</sup>, В. Н. Малышев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа  
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина,  
Москва, Россия

Методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии были исследованы поверхности образцов Д16 и В95 с традиционным МДО-покрытием и с МДО-покрытием, модифицированным политетрафторэтиленом, до и после трибологических испытаний. Сравнение химического состава исходных образцов показало, что у модифицированных политетрафторэтиленом МДО-покрытий имеются области, в составе которых выявлено высокое содержание фтора (около 50 мас.%), что указывает на формирование полимерного слоя. Исследование поверхностей после трибологических испытаний выявило, что на поверхности образцов происходят существенные изменения – она становится более гладкой, а фтор в ее составе обнаруживается в минимальном количестве (около 3 мас.%). Это свидетельствует о том, что в процессе трения происходит истирание фторсодержащего керамополимера и он не поступает в достаточном количестве в зону контакта при дальнейшем изнашивании материала, но за счет трения с полимером происходит существенное сглаживание дорожки трения. Данный факт благоприятен для дальнейшего процесса фрикционного взаимодействия.

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, МДО-покрытия, алюминиевые сплавы.

**Введение.** Микродуговое оксидирование (МДО) является известным методом обработки, позволяющим получить на поверхности сплава покрытия, основой которых является алюминиевая керамика. Она хорошо защищает от

коррозии, устойчива к различным излучениям. В условиях фрикционного взаимодействия эти покрытия демонстрируют высокую износостойкость, но имеют относительно высокий коэффициент трения и малую устойчивость к сдвиговой деформации [1–4]. Улучшение свойств покрытий возможно при их модификации путем добавления в электролит различных добавок либо путем финишной обработки, когда модификаторами насыщается поверхностный, наиболее пористый слой керамики [5–8]. Целью разработчиков модифицированных покрытий во многих случаях является увеличение износостойкости покрытий и уменьшение коэффициента трения скольжения в паре с различными материалами. Добавление антифрикционного модификатора непосредственно в электролит позволяет получать МДО-покрытия с улучшенными прочностными свойствами (в том числе износостойкостью) за счет заполнения пор частичками модификатора. Одним из таких модификаторов является политетрафторэтилен, позволяющий создавать покрытия с повышенными антифрикционными свойствами. Для оценки влияния модификаторов на характер изменения поверхности после трибологических испытаний используют различные методы микроскопии. В данной работе были применены методы сканирующей электронной (СЭМ) и зондовой микроскопии (СЗМ).

*Целью работы* являлось изучение поверхности модифицированных политетрафторэтиленом МДО-покрытий на алюминиевых сплавах до и после трибологических испытаний и оценка влияния модификаторов на их антифрикционные свойства.

**Материалы и методы.** Объектами исследования являлись образцы из марочных алюминиевых сплавов Д16 и В95. Методом микродугового оксидирования на образцах были сформированы традиционные керамические (без добавления модификаторов) и модифицированные покрытия. Модификация покрытий заключалась во введении в состав электролита (2 г/л КОН + + 9 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + 6 г/л  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) полимерных частиц, а именно частиц политетрафторэтилена. Были исследованы поверхности образцов Д16 и В95 с традиционным МДО-покрытием и с керамополимерным покрытием до и после трибологических испытаний. Испытания проводили в условиях смазки по схеме «кольцо – кольцо» по одноименной поверхности – МДО по МДО.

Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta 650, оснащенный аналитическим оборудованием EDAX, в том числе энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором EDS. Использовался детектор обратно отраженных электронов с ускоряющим напряжением до 20 кВ. Поскольку исследуемые керамические МДО-покрытия являются диэлектриками и обладают низкой устойчивостью под действием электронного пучка, при работе был выбран специальный низковакуумный режим микроскопа. В этом режиме в качестве рабочей среды использовался разреженный водяной пар при давлении 15–20 Па. Использование данного режима позволило избежать металлизации поверхности. Для исследования поверхности на микро- и наноуровнях применяли сканирующий зондовый микроскоп

AIST-NT Smart SPM<sup>TM</sup>. Использовали кантилеверы марки  $\text{fp N10}$  с силовой константой 5–20 Н/м и с радиусом закругления острия зонда около 20 нм. Работу проводили в режиме тейпинга (резонансная частота – 250 Гц).

**Результаты и обсуждение.** Методами СЭМ и СЗМ были исследованы традиционные и модифицированные политетрафторэтиленом МДО-покрытия до и после трибологических испытаний. На рис. 1 показаны СЭМ-изображения исходной поверхности образцов Д16 и В95, в табл. 1 дан химический состав выделенных областей.

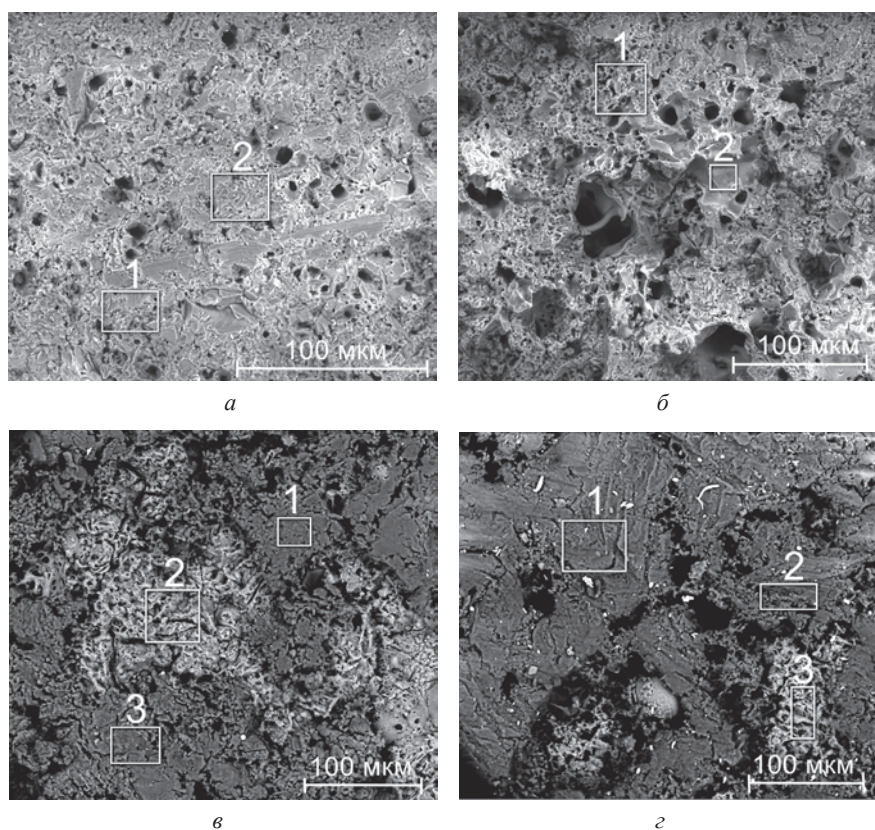


Рис. 1. СЭМ-изображения исходной поверхности образцов: *а* – Д16 с традиционным МДО-покрытием; *б* – В95 с традиционным МДО-покрытием; *в* – Д16 с МДО-покрытием, модифицированным полимером; *г* – В95 с МДО-покрытием, модифицированным полимером

Изучение топографии исходных образцов с традиционным МДО-покрытием показало, что поверхность образца В95 имеет более развитую, пористую структуру, чем поверхность образца Д16. Из результатов рентгеноспектрального анализа (табл. 1) видно, что на поверхности керамополимерных покрытий, в отличие от традиционных, имеются области, в составе которых обнаружено высокое содержание фтора (на СЭМ-изображениях – более темные области). Это свидетельствует о том, что в процессе формирования покрытия частицы

**Таблица 1. Химический состав исходной поверхности образцов Д16 и В95 с МДО-покрытием**

Образец	Исслед. участки	Содержание элементов, мас.%				
		C	O	F	Al	Si
Д16 (рис. 1, а)	1	6,91	49,49	—	38,52	5,08
	2	8,68	46,31	—	39,49	5,52
	Весь	7,21	48,58	—	37,31	6,90
В95 (рис. 1, б)	1	26,04	46,95	—	12,48	14,53
	2	20,11	47,12	—	25,11	7,66
	Весь	20,86	50,14	—	14,74	14,26
Д16 (рис. 1, в)	1	32,41	7,09	57,42	2,61	0,47
	2	7,91	47,34	6,58	3,58	34,59
	3	31,28	9,76	53,87	2,24	2,85
	Весь	23,60	14,39	49,42	2,81	9,78
В95 (рис. 1, г)	1	37,04	7,40	54,09	0,69	0,78
	2	36,08	6,04	55,60	0,48	1,80
	3	14,91	35,54	10,41	3,15	35,99
	Весь	28,32	5,88	61,98	0,59	3,23

политетрафторэтилена встраиваются в структуру МДО-покрытия. Следует отметить, что на поверхности более пористого образца В95 фторсодержащие области имеют более плотную структуру, однако расположены локально по поверхности. У образца Д16 они расположены достаточно равномерно.

Для получения более расширенной информации об исходной поверхности образцов с керамополимерным покрытием использовали сканирующий зондовый микроскоп. Были исследованы различные области на поверхности образцов и изучена их пространственная геометрия. На рис. 2 показаны характерные СЗМ-изображения исходной поверхности образцов Д16 и В95 с проведенными секущими линиями и соответствующими профилями.

Метод СЗМ позволил оценить толщину образовавшегося полимерного слоя на поверхности образцов. Исследования показали, что на образце Д16, в отличие от образца В95, фторсодержащий слой более тонкий (см. рис. 2) и более равномерно расположен на поверхности. Данный факт согласуется с результатами, полученными методом СЭМ.

Проведенные трибологические испытания показали, что коэффициент трения и износ у модифицированных МДО-покрытий ниже, чем у традиционных. Таким образом, было установлено, что добавление частиц политетрафторэтилена оказывает положительное влияние на антифрикционные свойства керамических покрытий. При этом трибологические характеристики у модифицированных МДО-покрытий обоих образцов имеют близкие значения. Ниже приведены результаты микроскопических исследований поверхности модифицированных образцов. На рис. 3 показаны СЭМ-изображения поверхности данных образцов после испытаний на трение, в табл. 2 дан химический состав выделенных областей.



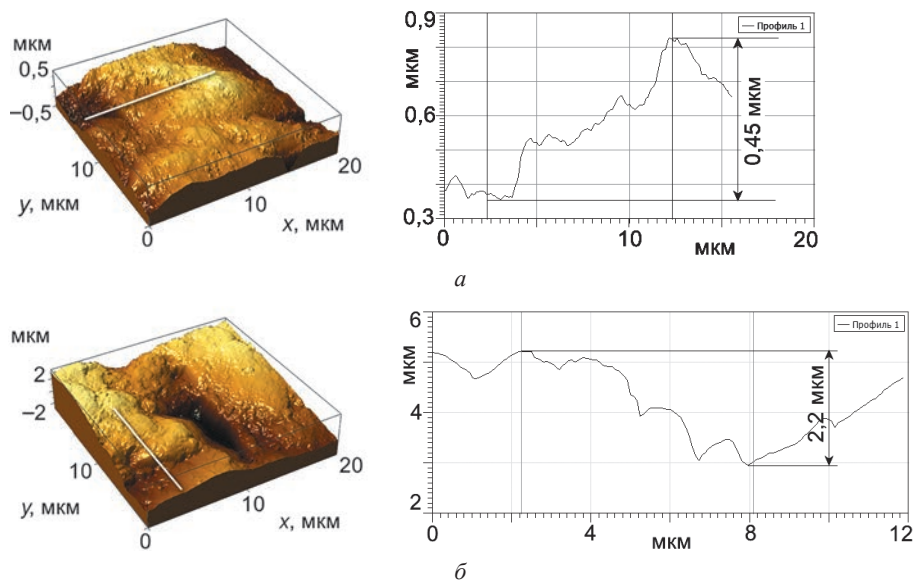


Рис. 2. СЗМ-изображения поверхности образцов с МДО-покрытием, модифицированным полимером: *а* – Д16; *б* – В95

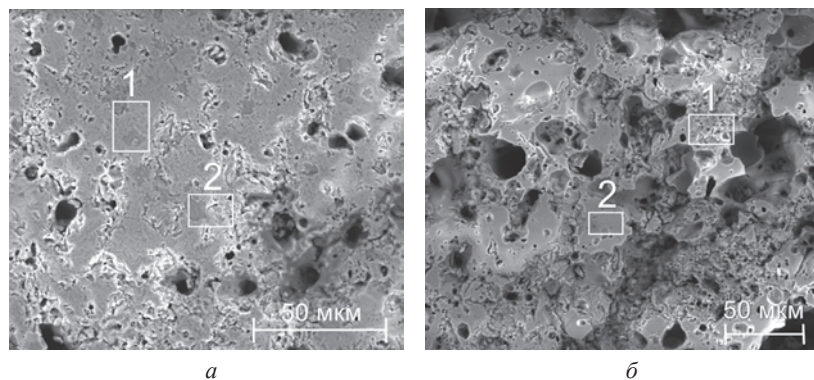


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности образцов с МДО-покрытием, модифицированным полимером, после трибологических испытаний: *а* – Д16; *б* – В95

**Таблица 2. Химический состав поверхности образцов Д16 и В95 с МДО-покрытием, модифицированным полимером, после трибологических испытаний**

Образец	Исслед. участки	Содержание элементов, мас.%				
		C	O	F	Al	Si
Д16 (рис. 3, <i>а</i> )	1	11,59	51,68	3,71	30,29	2,73
	2	9,46	48,03	2,68	36,55	3,28
	Весь	7,84	47,25	2,96	36,17	5,78
В95 (рис. 3, <i>б</i> )	1	18,53	45,75	3,63	25,04	7,05
	2	27,67	46,18	3,77	17,58	4,80
	Весь	15,48	47,92	3,64	21,20	11,76



Из рис. 3 видно, что топография поверхности образцов Д16 и В95 с керамическим покрытием после трибологических испытаний более сглаженная и пористая, чем исходная (рис. 1). Рентгеноспектральный анализ показал, что на их поверхности не обнаружено большого количества фтора. Данный факт свидетельствует о том, что в процессе трения происходит истирание полимерного фторсодержащего слоя.

Поверхность образцов Д16 и В95 с керамополимерным покрытием после трибологических испытаний достаточно пористая, поэтому использование метода СЗМ было возможно только на областях с минимальным количеством крупных пор. Полученные результаты представлены на рис. 4.

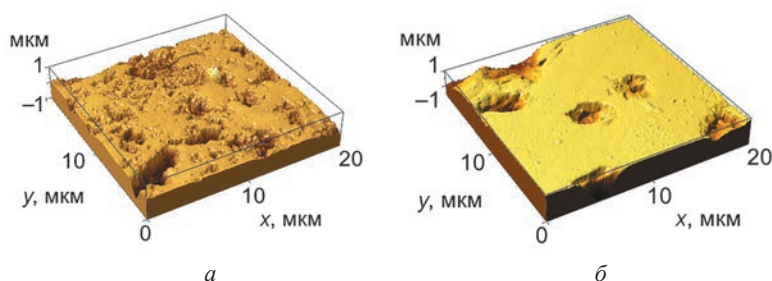


Рис. 4. СЗМ-изображения поверхности образцов с МДО-покрытием, модифицированным полимером, после трибологических испытаний: а – Д16; б – В95

Установлено, что поверхность керамополимерных МДО-покрытий обоих образцов после испытаний становится более гладкой по сравнению с исходной. Это свидетельствует о существенном сглаживании дорожки трения, которое благоприятно влияет на дальнейшие процессы фрикционного взаимодействия.

**Заключение.** Проведенные исследования выявили различия между исходными поверхностями образцов Д16 и В95 с традиционным МДО-покрытием и с покрытием, модифицированным политетрафторэтиленом. На поверхности образцов с модифицированными покрытиями обнаружены области с высоким содержанием фтора, что указывает на сформировавшийся полимерный слой. С помощью методов СЭМ и СЗМ было показано, что на поверхности данных образцов в процессе трения происходят существенные изменения: она становится более гладкой, а фтор в ее составе обнаруживается в минимальном количестве. Это свидетельствует о том, что при трении происходит истирание фторсодержащего керамополимера и он не поступает в достаточном количестве в зону контакта при дальнейшем изнашивании материала, но за счет трения с полимером происходит существенное сглаживание дорожки трения. Данный факт благоприятен для дальнейшего процесса фрикционного взаимодействия и объясняет улучшение антифрикционных свойств МДО-покрытий, модифицированных политетрафторэтиленом, по сравнению с традиционным покрытием.

*Работа выполнена в рамках крупного научного проекта при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-535 от 23.04.2024).*

## Литература

1. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process–Processing, Properties, and Applications / S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, No. 6. – Art. 1375.
2. Micro-Arcs Oxidation Layer Formation on Aluminium and Coatings Tribological Properties–A Review / L. Rodriguez, J.-Y. Paris, J. Denape, K. Delbé // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13, No. 2. – Art. 373.
3. The Characterization of Coatings Formed on As-Cast Al, Al–Si, and Al–Ca Aluminum Substrates by Plasma Electrolytic Oxidation / N. V. Letyagin, T. K. Akopyan, A. A. Sokorev [et al.] // *Metals*. – 2023. – Vol. 13, No. 9. – Art. 1509.
4. Surface characteristics underpinning fretting wear performance of heavily loaded duplex chameleon/PEO coatings on Al / M. Lin, A. Nemcova, A. A. Voevodin [et al.] // *Tribology International*. – 2021. – Vol. 154. – Art. 106723.
5. Processing and Tribological Properties of PEO Coatings on AlZn<sub>5</sub>MgCu Aluminium Alloy with Incorporated Al–Cu–Fe Quasicrystals / E. V. Torskaya, A. V. Morozov, V. N. Malyshev, O. O. Shcherbakova // *Ceramics*. – 2023. – Vol. 6, No. 2. – P. 858–871.
6. Plasma electrolytic oxidation of aluminium in electrolytes containing various concentrations of carbon black nanoparticles / L. Magniez, C. S. Tousch, S. Fontana [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2023. – Vol. 473. – Art. 129990.
7. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys / L. Pezzato, M. Rigon, A. Martucci [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 366. – P. 114–123.
8. PEO-Chameleon as a potential protective coating on cast aluminum alloys for high-temperature applications / A. Shirani, T. Joy, A. Rogov [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 397. – Art. 126016.

УДК 621.315.616.7

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН

**О. О. Щербакова, Т. И. Муравьева**

*Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия*

*Изучены перспективы модификации морозостойких резин на основе этилхлоргидринового каучука (ЭПХГ) функционализированными углеродными нанотрубками для улучшения их трибологических свойств. Объектами исследования являлись образцы с добавлением 1 % и 10 % нанотрубок, которые сравнивали с немодифицированной резиной. Условия эксплуатации моделировали трибологическими испытаниями, проводившимися в экспресс-режиме. СЭМ- и СЗМ-исследования образцов до и после испытаний выявили характер изменения поверхности. Установлено, что введение нанотрубок способствует образованию агломератов характерной формы, повышению однородности поверхности и ее большей стабильности при трении. Различия в топографии поверхности в меньшей степени проявляются уже в образцах с 1 % нанотрубок и заметно увеличиваются в образцах с 10 % нанотрубок. Проведенные СЗМ-исследования (топография и упругие*

свойства) срезов образцов после трибоиспытаний показали, что у кромки среза поверхность более плотная и гладкая, чем в объемных слоях образца, однако значения упругости этих областей практически одинаковы. Таким образом выявлено, что введение в ЭПХГ активированных функционализированных углеродных нанотрубок приводит к упрочнению эластомера и повышает его износостойкость.

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, топография поверхности, резины, углеродные нанотрубки, трибологические свойства.

**Введение.** Техника, используемая в условиях Крайнего Севера, подвергается воздействию низких температур, при этом условия эксплуатации машин и механизмов часто близки к экстремальным. Известно, что их выход из строя часто связан с разрушением или частичной потерей работоспособности резиновых деталей. Поэтому изделия из резин, используемых в этих условиях, должны обладать не только совокупностью высоких эксплуатационных характеристик, но и высокой морозостойкостью [1, 2]. Известные марки промышленных морозостойких резин, например на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18, теряют свои эксплуатационные низкотемпературные свойства из-за сильного вымывания пластификатора при интенсивных внешних воздействиях (агрессивная углеводородная рабочая среда). Одним из путей решения этой проблемы является добавление в БНКС большего количества пластификаторов (как это делается наиболее часто в промышленных условиях). В настоящей работе предлагается иной подход, связанный с переходом на другую основу – каучуки, в которых низкотемпературная эластичность обусловлена высокой гибкостью и подвижностью основной цепи каучука. Наиболее перспективными видами таких морозостойких каучуков являются эпихлоргидриновые (ЭПХГ) каучуки, имеющие низкую температуру стеклования ( $T_g = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в сочетании с высокой устойчивостью к внешним воздействиям (масло-, нефте-, бензо- газо- и озоностойкость) [3]. Дополнительной возможностью улучшения свойств каучуков является их модификация с помощью различных наполнителей [4]. Такими модификаторами могут являться органические и неорганические наполнители с наноразмерными структурными единицами. В настоящее время в качестве таких модификаторов все чаще применяют углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальной структурой и свойствами [5]. В данной работе изучали серию образцов на основе ЭПХГ с добавлением различного количества функционализированных УНТ.

Целью работы являлось изучение (с использованием различных методов микроскопии) влияния добавления функционализированных УНТ на топографию морозостойких резин и ее изменение в процессе трибологических испытаний.

**Результаты и обсуждение.** Наиболее характерные СЭМ-изображения поверхности образцов до и после испытаний и срезов после испытаний представлены на рис. 1.

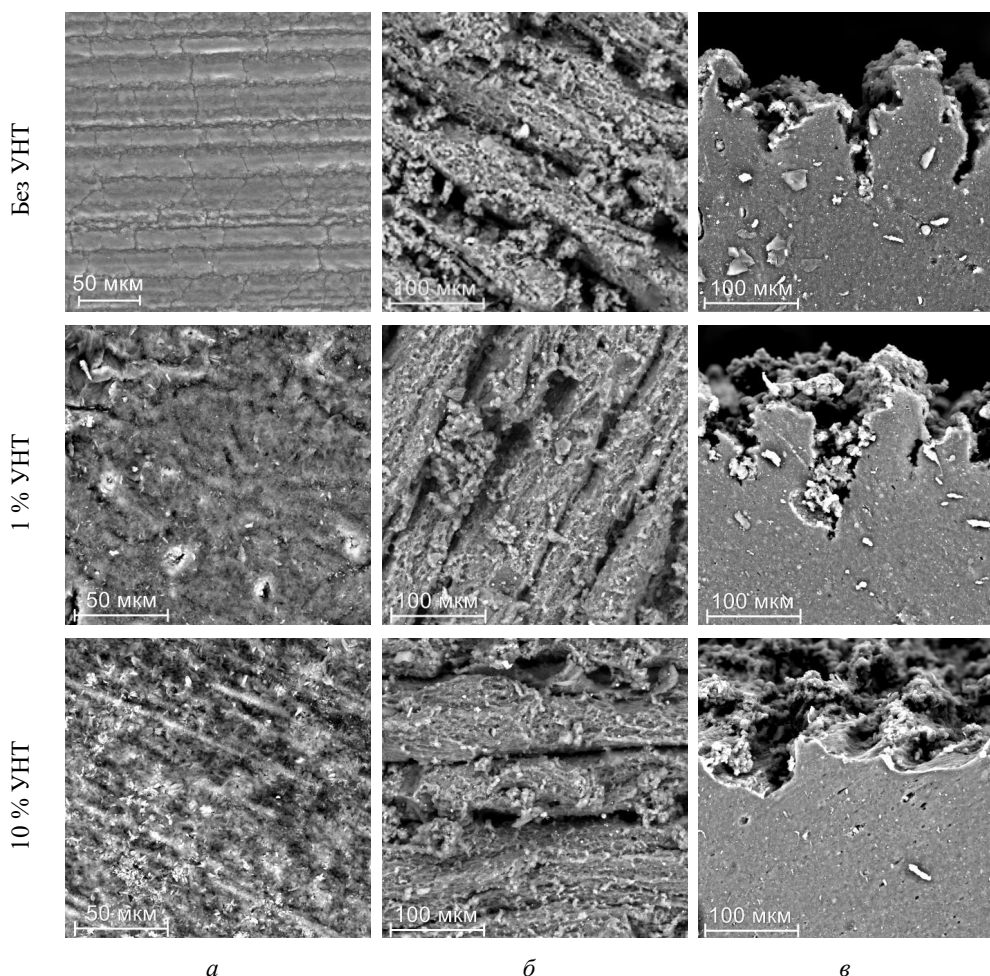


Рис. 1. СЭМ-изображения (в обратно отраженных электронах) поверхности образцов: *а* – исходная поверхность; *б* – поверхность после испытаний; *в* – срез после испытаний

Из рис. 1 видно, что исходная поверхность всех образцов достаточно однородная и гладкая. После испытаний она приобретает развитый рельеф, на ней появляются ярко выраженные борозды и частицы различной конфигурации и размеров. При этом на поверхности образцов без УНТ и с 1 % УНТ данные дефекты более выражены, а на их срезах четко выявляются глубокие трещины и вырывы. Поверхность образца, модифицированного 10 % УНТ, после испытаний менее развита, на срезе нет трещин, кромка среза более гладкая. В целом изображения демонстрируют значительные изменения поверхностного слоя образца, обусловленные экстремальными условиями испытаний.

Анализ изображений исходных поверхностей при малых увеличениях показал, что четкие различия морфологии заметны только между образцами без УНТ и образцами с большим количеством УНТ (10 %), в то время как образцы



с 1 % УНТ визуально мало отличаются от образцов без УНТ. Поэтому представляло интерес изучить поверхности при большем увеличении и сравнить полученные результаты. На рис. 2 приведены СЭМ-изображения исходной поверхности образцов при увеличении 10 000.

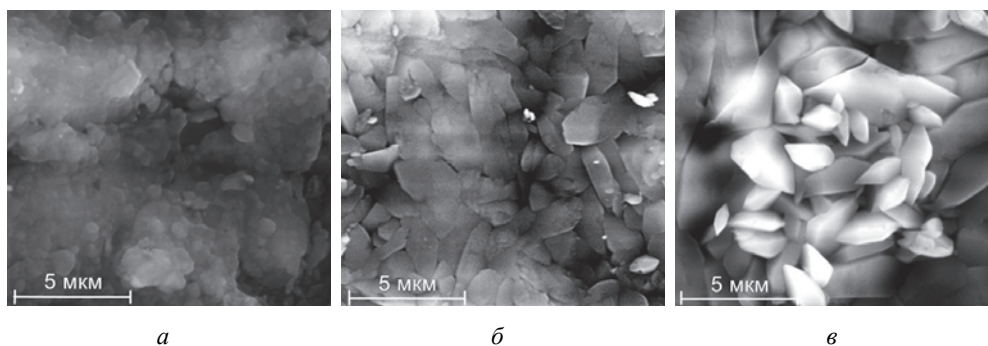


Рис. 2. СЭМ-изображения (во вторичных электронах) исходной поверхности образцов: *а* – без УНТ; *б* – с 1 % УНТ; *в* – с 10 % УНТ

Из рис. 2 видно, что при больших увеличениях четко выявляются различия между образцами без УНТ и образцами с УНТ. Таким образом, можно сделать вывод, что добавление УНТ приводит к закономерному изменению поверхности – структурные единицы (агломераты), меняют свою конфигурацию, приобретают «огранку». Исходя из представленных результатов, можно предположить, что образование эластомерных агломератов такой конфигурации способствует повышению износостойкости материала.

Методом СЗМ для всех образцов были получены изображения срезов после испытаний. Отметим, что для всех случаев рельеф поверхности был сильно развит. Выводы делались на основании анализа нескольких характерных областей. В качестве примера на рис. 3 (для образца с 10 % УНТ) приведены наиболее типичные изображения, полученные на различных участках среза (на краю среза и в области, удаленной от края на 100–200 мкм).

Видно, что морфология поверхности на краю образца и в объеме заметно различается. Поверхность у края среза более сглаженная, в объеме же на развитой поверхности обнаружены отдельные агломераты различных размеров. На поверхностях изучаемых срезов были измерены модули упругости – они имели достаточно большой разброс значений. Последнее, очевидно, связано с неоднородностью и развитым рельефом поверхности. Анализ полученных результатов не выявил сильного различия значений модуля упругости в областях у края среза и вдали от края. Например, для образца с 10 % УНТ эти значения лежат в пределах 30–40 МПа. Сравнение полученных данных для объема и поверхности образца показало, что при заметном различии топографии они имеют близкие значения упругих характеристик.

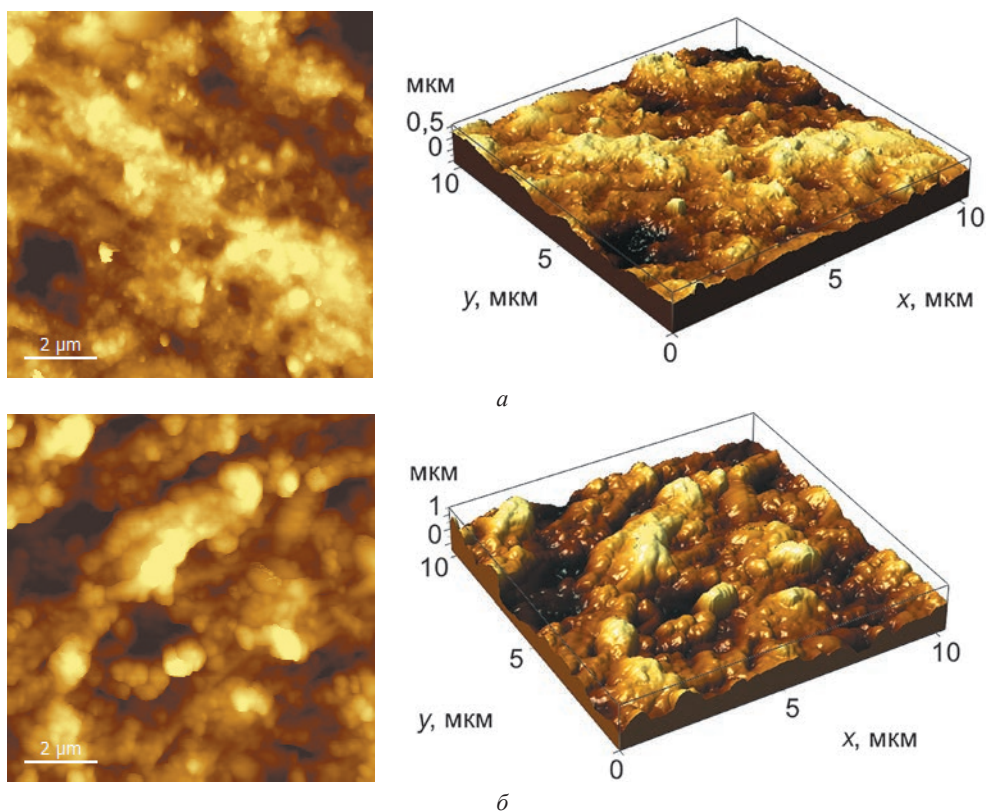


Рис. 3. СЗМ-изображения поверхности среза образца с 10 % УНТ:  
а – у края; б – в объеме (слева – 2D-, справа – 3D-изображение)

**Заключение.** Таким образом, показано, что введение функционализированных УНТ в состав резины изменяет ее структуру и приводит к большей однородности как по поверхности, так и в объеме. Изменяется морфология поверхности – повышается ее плотность и материал становится более стабильным. Это приводит к упрочнению и улучшению трибологических свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ 23-19-00484.*

*Авторы выражают благодарность Северо-Восточному федеральному университету им. М. К. Аммосова (г. Якутск) за предоставление образцов.*

### Литература

1. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / А. М. Чайкун, О. А. Елисеев, И. С. Наумов, М. А. Венедиктова // Труды ВИАМ. – 2013. – № 12. – С. 4.
2. Исследование низкотемпературных свойств и маслостойкости резин, предназначенных для арктического применения / И. А. Новаков, Д. В. Демидов, Р. А. Гаджимурадов [и др.] // Известия ВолГТУ. – 2016. – № 183. – С. 143–146.
3. Мухин, В. В. Климатическое старение резин на основе эпихлоргидринового каучука в нефти при низких температурах / В. В. Мухин, Н. Н. Петрова // Вестник СВФУ. – 2017. – № 6. – С. 62.



4. Исследование влияния антифрикционных модификаторов на свойства поверхности эластомеров на основе пропиленоксидного каучука / Т. И. Муравьева, Р. В. Гайнутдинов, А. В. Морозов [и др.] // Трение и износ. – 2017. – Т. 38, № 5. – С. 399–410.

5. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях : моногр. / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск : Бел. гос. технол. ун-т, 2014. – 232 с.

УДК 537.525

## MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Al–Cr–B–N COATINGS

V. A. Lapitskaya<sup>1</sup>, T. A. Kuznetsova<sup>1</sup>, B. Warcholinski<sup>2</sup>, A. Gilewicz<sup>2</sup>,  
A. V. Khabarava<sup>1</sup>, S. A. Chizhik<sup>1</sup>, T. V. Hamzeleva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science  
of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland

<sup>3</sup>O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus

*The microstructure, mechanical and microtribological properties of AlCrBN coatings were studied by the high-precision probe devices – atomic-force microscope and nanoindenter (using nanoindentation and nanoscratch testing methods). The changes in the coating's microstructure were established. The relationship between the microstructure, adhesion force and dissipation of the coatings surface with microtribological properties using atomic force microscopy has been established. The influence of deposition parameters and substrate type on mechanical and microtribological properties of AlCrBN coatings was established.*

**Keywords:** *cathode-arc Al–Cr–B–N coatings, surface micro- and nano-structure, substrate, mechanical and microtribological properties, high-precision probe methods.*

**Introduction.** The addition of a fourth element (creation of four-component systems) to AlCrN-based nitride systems expands their functional properties by changing the mechanics of the materials behavior under the influence of operational load. The change in mechanics occurs due to the structural rearrangement of multi-component coatings, which turn into nanocomposites, where both different types of crystal lattices and amorphous phases can be present [1–4].

The addition of boron in various concentrations leads to an increase in microhardness and wear resistance due to the formation of amorphous a-BN<sub>x</sub> [5, 6], and also reduces the coefficient of friction of the coating due to the formation of a continuous layer of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B(OH)<sub>3</sub> film on the coatings [5]. In addition to alloying with various elements and creating multicomponent systems, methods [7, 8], parameters of coating deposition, and also a substrate type [9, 10] play an important role, changing which makes it possible to control the microgeometry of the surface and

the coatings properties [11]. The methods of research are also important [1]. The use of the atomic force microscopy and nanoindentation allow to determine the structure and properties of coatings with high precision in microcontact [1, 11, 12]. Therefore, the purpose of this work was to study the influence of parameters of coating deposition and substrate type on the microstructure, micromechanical and microtribological properties of Al–Cr–(B)–N coatings using the high-precision contact probe methods.

**Materials and methods.** The Al–Cr–B–N coatings with a thickness of  $(4.4 \pm 0.1) \mu\text{m}$  were deposited using the cathodic arc evaporation method in a TINA 900 M setup [1, 13]. The martensitic stainless steel 4H13 (X39Cr13 – DIN standard) and HS6-5-2 steel were used as a substrates. A thin layer of chromium about 100 nm thick was deposited on the substrate for better adhesion of the coating to the substrate. The deposition temperature of Al–Cr–B–N coatings 350 °C. The Al–Cr–B–N coatings were deposited at:

the range of nitrogen pressure  $p_{\text{N}_2}$  from 2 Pa to 5 Pa at a constant arc current  $I_C = 80 \text{ A}$  and substrate bias voltage  $U_B = -100 \text{ V}$ ;

the range of substrate bias voltage  $U_B$  from –50 to –150 V at a constant arc current  $I_C = 80 \text{ A}$  and a constant nitrogen pressure  $p_{\text{N}_2} = 4 \text{ Pa}$ ;

changing the boron concentration (from 0 to 20 %) at a nitrogen pressure in the chamber of 4 Pa at a constant arc current  $I_C = 80 \text{ A}$  and 100 A, substrate bias voltage –100 V.

XRD analysis was performed with an Empryean PANalytical X-ray diffractometer using Cu-K $\alpha$  radiation in the  $2\theta$  range from 20° to 120° and glancing angle  $\omega = 3^\circ$ . The scanning step was 0.1° and the scanning speed was 20 s/step. The coating morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM, LV 5500, JEOL) and atomic force microscope Dimension FastScan (Bruker, USA). The SurfTest SJ-210 contact profilometer (Mitutoyo, Japan) was used to determine the surface microroughness. The micromechanical and microtribological properties were determined using a Hysitron 750Ubi (Bruker, USA) nanoindenter with a two-dimensional transducer for nanoscratch testing. A diamond conical indenter with a radius of curvature of 226 nm and an angle of 60° at the apex was used.

**Results and discussion.** Using atomic force microscopy and nanoindentation, studies of the microstructure, micromechanical and microtribological properties of Al–Cr–(B)–N coatings with different parameters of coating deposition (the substrate bias voltage, cathode current, nitrogen pressure and boron concentration) and substrate type were carried out [1]. XRD showed the presence of a cubic CrN phase (c-CrN) and a hexagonal AlN phase (h-AlN). SEM studies have shown that parameters of coating deposition and substrate type to the Al–Cr–(B)–N coating changes the number of microparticles on the surface of the coatings. Microstructure studies using atomic force microscopy showed a cellular structure of the coatings in areas where there are no microparticles [1]. The micromechanical properties of boron-free coatings are higher than those of boron-doped coatings [1]. Higher values of the modulus of elasticity and microhardness among coatings alloyed with boron

were obtained on the  $\text{Al}_{60}\text{Cr}_{30}\text{B}_{10}\text{N}$  coating at 100 A. The micromechanical properties increase with increase nitrogen pressure changing and the substrate bias voltage. The  $\text{CoF}_{\text{micro}}$  and the specific volumetric wear  $\omega_{\text{micro}}$  measured by the nanoscratch decrease with changes in the bias voltage on the substrate  $U_B$  and the nitrogen pressure  $p_{\text{N}_2}$ . On coatings deposited at 100 A and not alloyed with boron, the friction coefficient is higher. The  $\text{Al}_{50}\text{Cr}_{30}\text{B}_{20}\text{N}$  coating turned out to be the most stable coating under high-cycle microfriction, which is associated with low roughness. The lowest specific volumetric wear was obtained on a coating alloyed with 10 % boron and applied at 80 A:  $0.23 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  at 80 A [1].

**Conclusions.** Thus, this work briefly presents the results of the study of the structure and properties of AlCrBN coatings deposited by cathodic arc evaporation method with different parameters of coating deposition (substrate bias voltage, cathode current, nitrogen pressure and boron concentration) and substrate type.

*This research was support by the grant of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research No. T21MS-029. Publication partly financed by the National Centre for Research and Development, Poland, BIOSTRATEG3/344303/14/NCBR/2018.*

## References

1. Influence of the Cathode Current on the Structure, Mechanical and Microtribological Properties of Al–Cr–(B)–N Coatings / V. Lapitskaya, T. Kuznetsova, B. Warcholinski [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2025. – Vol. 34. – P. 9177–9186. – DOI: 10.1007/s11665-025-11026-7.
2. Investigation of the properties of Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N coatings prepared by cathodic arc evaporation / A. E. Reiter, V. H. Derflinger, B. Hanselmann [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, No. 7. – P. 2114–2122. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.043.
3. Franz, R. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review / R. Franz, C. Mitterer // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 228. – P. 1–13. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.034.
4. Voevodin, A. A. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review / A. A. Voevodin, C. Muratore, S. M. Aouadi // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 257. – P. 247–265. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.046.
5. Microstructure evolution and high-temperature tribological behavior of AlCrBN coatings with various B contents / F. Cai, J. Wang, Q. Zhou [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 430. – Art. 127994. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127994.
6. Tribological and mechanical properties of AlCrBN hard coating deposited using cathodic arc evaporation / Y. Y. Chang, C. H. Chung, Z. H. Tsai, J. M. Tsai // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 432. – Art. 128097. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128097.
7. Fotovvati, B. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review / B. Fotovvati, N. Namdari, A. Dehghanghadikolaei // Journal of Manufacturing Materials Processing. – 2019. – Vol. 3. – Art. 28. – DOI: 10.3390/JMMP3010028.
8. Jilani, A. Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating / A. Jilani, M. S. Abdelwahab, A. H. Hammad // Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings / Ed.: N. Nikitenkov [et al.]. – InTech., 2017 – Ch. 8. – P. 137–149. – DOI: 10.5772/65702.
9. Ul-Hamid, A. Microstructure, properties and applications of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings: a review / A. Ul-Hamid // Materials Advanced. – 2020. – Vol. 1. – P. 1012–1037. – DOI: 10.1039/d0ma00233j.

10. Al-Asadi, M. M. A review of tribological properties and deposition methods for selected hard protective coatings / M. M. Al-Asadi, H. A. Al-Tameemi // Tribology International. – 2022. – Vol. 176. – Art. 107919. – DOI: 10.1016/J.TRIBOINT.2022.107919.

11. Effect of Atmosphere During Deposition on the Morphology, Mechanical Properties and Microfriction of Zr-Based Coatings / T. A. Kuznetsova, V. A. Lapitskaya, S. A. Chizhik [et al.] // Advanced Materials Modelling for Mechanical, Medical and Biological Applications / ed. H. Altenbach [et al.]. – Cham : Springer, 2022. – P. 271–319. – (Advanced Structured Materials, vol. 155). – DOI: 10.1007/978-3-030-81705-3\_16.

12. Influence of the Chemical Composition of AlCrN Coatings on Their Mechanical, Tribological, and Corrosion Characteristics / A. Gilewicz, E. Dobruchowska, D. Murzynski [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2020. – Vol. 41, No. 5. – P. 383–392.

13. Effect of nitrogen pressure and substrate bias voltage on the properties of Al–Cr–B–N coatings deposited using cathodic arc evaporation / B. Warcholinski, A. Gilewicz, P. Myslinski [et al.] // Tribology International. – 2021. – Vol. 154. – Art. 106744. – DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106744.

УДК 620.186.4

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Т. И. Муравьева, О. О. Щербакова, А. Г. Шпенев

*Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия*

*Сканирующая электронная и зондовая микроскопии являются основными инструментами при изучении изменения поверхности материалов после трибологических испытаний. В настоящей работе данными методами исследованы образцы углерод-углеродных композитов фрикционного назначения на основе графитированных и карбонизованных волокон после проведения трибологических испытаний, моделирующих условия эксплуатации. Установлены особенности морфологии поверхности композитов. Показано, что отличия в температуре термообработки волокон вызывают различия как в структуре самих волокон, так и в структуре матрицы. Графитированные волокна лежат практически параллельно поверхности трения, в то время как более гибкие карбонизованные волокна могут лежать под небольшими углами к рабочей поверхности. Установлено, что разрушение обоих материалов происходит по механизму износа с разрушением поверхности и выкрашиванием включений.*

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, углеродные волокна, углерод-углеродные композиты, трибологические испытания.

**Введение.** Композиты на основе углеродной матрицы и углеродных волокон отличаются высокой механической прочностью, высокой термостойкостью, химической инертностью. Эти качества объясняют их широкое приме-

нение в качестве фрикционных материалов в узлах, где на поверхности трения имеют место экстремальные нагрузки и температуры (например, в авиационных тормозах, тормозных системах высокоскоростных поездов, специализированных автомобилей [1–3] и пр.). Данные композиты характеризуются разнообразием структуры, порождающим различные механизмы изнашивания в процессе трения на поверхности одного и того же образца. Теория изнашивания неоднородных (композитных) материалов предполагает различные механизмы изнашивания, к которым относятся однородный абразивный износ [4, 5] и износ с разрушением поверхности и выкрашиванием включений [6, 7]. В углеродных материалах возможны оба механизма разрушения. Для модификации композитов и улучшения их характеристик требуется изучение механизмов разрушения поверхности трения при эксплуатации. Одним из основных способов изучения механизмов разрушения является микроскопия, которая включает в себя различные методы. В данной работе для этих целей была использована комплексная методика микроскопических исследований, включающая электронную (СЭМ) и зондовую микроскопии (СЗМ).

*Целью работы* являлось изучение морфологии поверхности образцов углеродных композитов, структуры волокон и матрицы и их изменения после трибологических испытаний с целью определения механизмов разрушения поверхности при трении.

**Материалы и методы.** В работе было изучено два типа образцов углерод-углеродных композитов – на основе графитированных волокон (температура термообработки – 2800 °С) и на основе карбонизованных волокон (температура термообработки – 1400 °С), объединенных в жгуты. Углеродную матрицу для обоих образцов получали путем термического разложения углеводородного сырья. Образцы подвергали финишной термообработке при температуре 2000 °С. Основными методами исследования поверхности образцов после испытаний на машине трения ИМ-58 были электронная и зондовая микроскопии. Для электронно-микроскопических исследований использовали сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 650 с аналитическим оборудованием EDAX в режиме работы во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 25 кВ. Для исследования поверхности на микро- и наномасштабах применяли сканирующий зондовый микроскоп AIST-NT Smart SPM<sup>TM</sup>. Использовали кантилеверы марки fr N10 с силовой константой 5–20 Н/м и с радиусом закругления острия зонда около 20 нм. Работу проводили в режиме тейпинга (резонансная частота – 250 Гц).

**Результаты и обсуждение.** Проведенные трибологические испытания, моделирующие работу авиационных тормозов, показали, что материал на основе графитированных волокон более износостойкий по сравнению с карбонизованными. Поверхность образцов композитов после трибоиспытаний была изучена методами СЭМ и СЗМ. На рис. 1 приведены СЭМ-изображения образцов композитов.



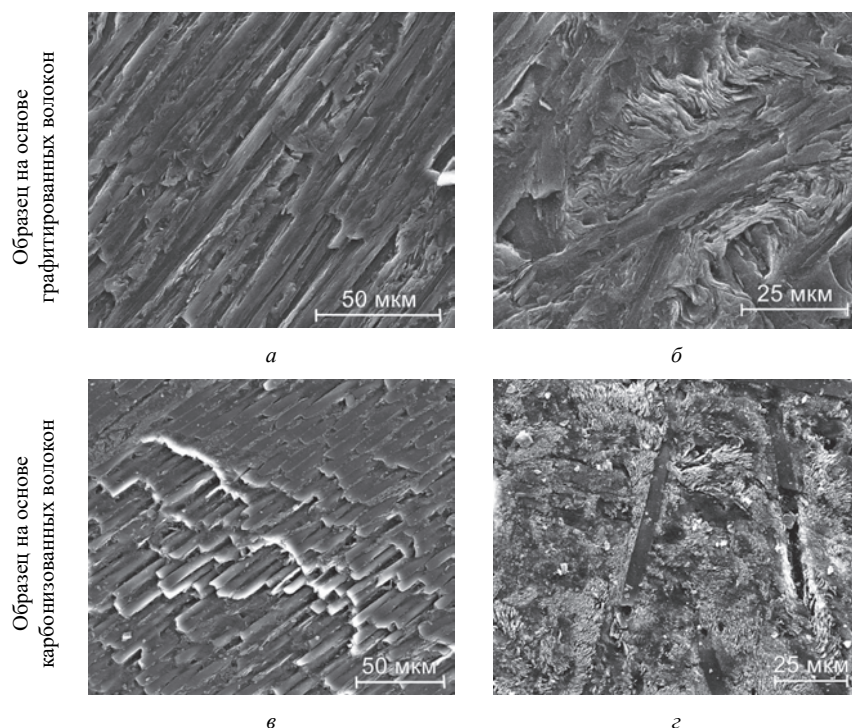


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов композитов:  
а, в – волокна в жгутах; б, г – матрица

Из полученных результатов видно, что в образце с графитированными волокнами жгуты волокон лежат практически параллельно поверхности, в то время как в образце с карбонизованными волокнами жгуты расположены как под некоторым углом к ней, так и параллельно. Особенности залегания волокон связаны с различием их свойств – графитированные волокна являются более хрупкими и ломкими, что в процессе аэродинамического формирования материала приводит к заполнению пространства между жгутами обломками волокон. Карбонизованные волокна являются более гибкими и эластичными, а пространство между жгутами волокон значительно отличается по своей структуре. В образце на основе графитированных волокон оно плотно армировано хаотично расположенными одиночными волокнами, в то время как в образце на основе карбонизованных волокон присутствуют лишь единичные волокна вне жгутов. Сама матрица также значительно отличается на микроуровне – в графитированном образце чешуйки углерода, составляющие массив матрицы, большего размера и более разветвленные по сравнению с карбонизованным образцом. Крупночешуйчатая морфология матрицы графитированного образца указывает на проявления твердосмазывающего эффекта графита в его составе, что обеспечивает его меньший износ.

Однако для изучения механизма изнашивания образцов одной информации о топографии поверхности, полученной методом СЭМ, недостаточно, поэтому



для получения расширенных данных о пространственной геометрии поверхности и для оценки параметров ее микрорельефа (матрицы и волокон) была применена сканирующая зондовая микроскопия. Полученные СЗМ-изображения и профили поверхностей образцов приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

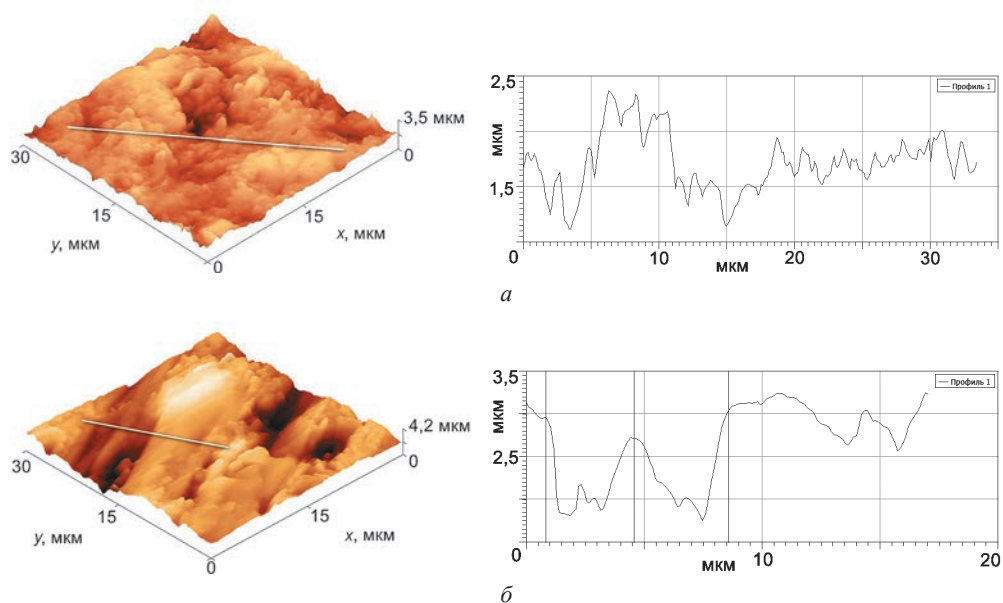


Рис. 2. СЗМ-изображения поверхности образца на основе графитированных волокон:  
а – матрица; б – волокна

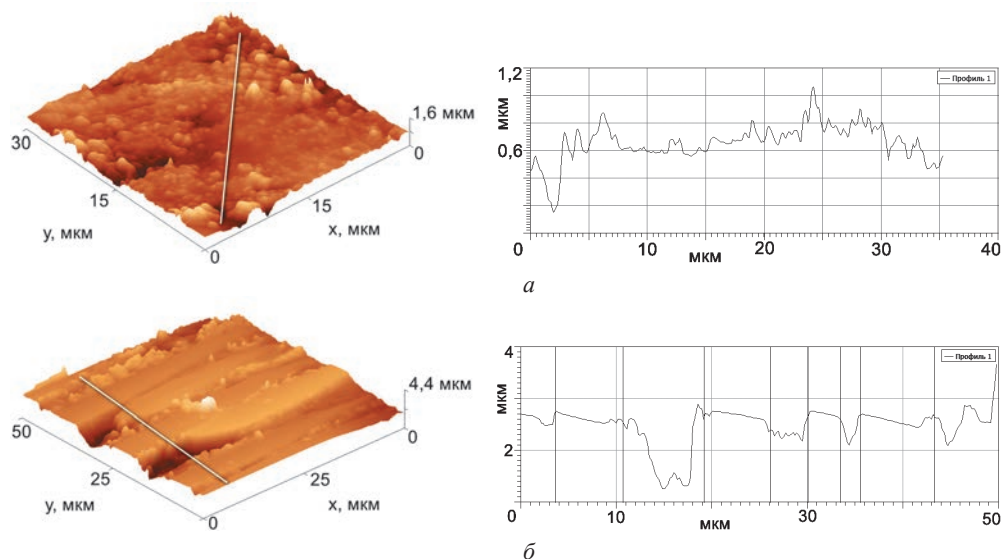


Рис. 3. СЗМ-изображения поверхности образца на основе карбонизованных волокон:  
а – матрица; б – волокна

Полученные результаты коррелируют с данными СЭМ и существенно дополняют их. Метод дает уникальную возможность оценить микрорельеф поверхности и особенности ее разрушения. На профилограммах видны как волокна, возвышающиеся над матрицей, так и волокна, находящиеся ниже поверхности трения. Графитированные волокна менее устойчивы к истиранию. Рис. 2 наглядно демонстрирует выкрашивание волокна из матрицы. В то же время карбонизованные волокна в матрице проявляют лучшую регулярность профиля, приобретая в процессе износа более сглаженную форму. При этом матрица графитированного образца обладает более шероховатой поверхностью, чем карбонизованного образца, что обусловлено ее более слоистой структурой, которая образуется за счет влияния боковой поверхности волокон на матрицу в процессе синтеза композита.

В целом изучение поверхности графитированных и карбонизованных образцов после трибологических испытаний показало сложный неравномерный характер повреждений как армирующих волокон, так и матрицы на обоих образцах.

**Заключение.** Проведенные исследования выявили различие в структуре и форме волокон – графитированные волокна (с более высокой температурой обработки) имеют высокую степень графитации и неправильную форму сечения. Карбонизованные волокна (с меньшей температурой обработки) не имеют графитоподобных структур, они круглые в сечении и отличаются более высокой жесткостью. Гибкость карбонизованных волокон позволяет жгутам волокон при прессовании образцов залегать под углом к поверхности трения, в то время как жгуты карбонизованных волокон практически параллельны поверхности трения. Структура волокон влияет на структуру матрицы, которая образуется вокруг них в процессе изготовления материалов. Более плотная матрица карбонизованного образца имеет меньшую шероховатость после трения, чем матрица графитированного образца. Различия в структуре волокон порождают различные механизмы изнашивания – графитированное волокно склонно к расслоению, в то время как карбонизованное истирается без разрушения, с периодичным скалыванием. Таким образом, разрушение обоих материалов происходит по механизму износа с разрушением поверхности и выкрашиванием включений. Материал на основе карбонизованного волокна дешевле и технологичнее в изготовлении, чем на основе графитированного. Увеличение его износостойкости является предметом дальнейших исследований. Одним из возможных путей для этого является улучшение твердосмазывающих свойств матрицы в межжгутовом пространстве материала.

*Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012500437-9).*

*Авторы выражают благодарность ПАО «Авиационная корпорация «Рубин» за предоставленные композитные материалы.*

## Литература

1. Cheng, H. The application and development of carbon/carbon composites in aircraft and high-speed train braking systems / H. Cheng, N. J. Xue, W. Q. Hou // Carbon. – 2020. – Vol. 184. – P. 30–33.

2. Structural transformation of carbon/carbon composites for aircraft brake pairs in the braking process / S. Wu, Y. Liu, Y. Ge [et al.] // Tribology International. – 2016. – Vol. 102. – P. 497–506.
3. Effect of fiber-types on the braking performances of carbon/carbon composites / M. Hao, R. Luo, Z. Hou [et al.] // Wear. – 2014. – Vol. 319, No. 1–2. – P. 145–149.
4. Khrushchov, M. M. Principles of abrasive wear / M. M. Khrushchov // Wear. – 1974. – Vol. 28. – P. 69–88.
5. Горячева, И. Г. Контактные задачи при наличии износа для тел с переменным по поверхности коэффициентом износостойкости / И. Г. Горячева, Е. В. Торская // Трение и износ. – 1992. – Т. 1, № 1. – С. 185–194.
6. A physically-based abrasive wear model for composite materials / Y. L. Gun, C. K. H. Dharan, R. O. Ritchie // Wear. – 2002. – Vol. 252. – P. 322–331.
7. Yen, B. A model for the abrasive wear of fiber-reinforced polymer composites / B. Yen, C. K. H. Dharan // Wear. – 1996. – Vol. 195. – P. 123–127.

УДК 53.098

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ AlN С РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. Л. Николаев<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>2</sup>, А. В. Хабарова<sup>2</sup>, С. С. Волков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*В настоящей работе охарактеризован ряд покрытий AlN, нанесенных методом магнетронного распыления, с точки зрения их стехиометрии, микрогеометрии и микроструктуры. Покрытия были получены при потоке азота 1 см<sup>3</sup>/мин, 2, 3, 4 см<sup>3</sup>/мин. Их толщина и микроструктура были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, а стехиометрия была получена с использованием энергодисперсионного рентгеновского анализа. Микрогеометрия покрытий была получена с помощью атомно-силовой микроскопии. Показаны устойчивые режимы получения покрытий AlN с содержанием азота от 6,31 до 25,48 ат.% со средней скоростью осаждения около 3,3 Å/с. Результаты показали почти линейную зависимость между составом покрытий и составом газовой смеси в процессе осаждения. Это наблюдение может быть использовано для прогнозирования необходимого состава газовой смеси при заданных параметрах процесса для получения покрытий AlN требуемой толщины и с требуемым элементным составом.*

**Ключевые слова:** магнетронное напыление, AlN, сканирующая электронная микроскопия, механические свойства, атомно-силовая микроскопия, стехиометрическое соотношение.

**Введение.** Нитрид алюминия (AlN) – это керамический материал, который находит разнообразное применение в современной медицине, науке и промышленности. Одним из инновационных способов использования AlN

является разработка биосенсоров. Такие устройства используются в приложениях, где требуется точное и селективное обнаружение целевых молекул [1]. Обнаружение осуществляется с помощью индивидуальных биомолекул, например антител, обычно в вязких средах [2]. Такие сенсоры также являются важными инструментами для аналитических исследований биомолекулярных взаимодействий с твердыми поверхностями. Например, такие биосенсоры могут быть интегрированы на внепросветной поверхности имплантатов для непрерывного мониторинга сосудистого трансплантата [3, 4], предоставляя важную информацию о гемодинамике кровотока в искусственном сосуде пациента.

Благодаря современным возможностям методов магнетронного распыления биосенсоры AlN могут быть миниатюрных размеров, что обеспечивает высокую степень манипуляции при создании имплантата. Более того, AlN обладает привлекательными физическими свойствами, такими как высокий пьезоэлектрический эффект, высокая скорость поверхностной акустической волны, отличная диэлектрическая проницаемость, высокая термическая стабильность, широкая запрещенная зона (6,2 эВ) и химическая инертность [5, 6].

Одним из возможных способов улучшения механических свойств покрытия AlN является управление его стехиометрическим составом в процессе напыления путем изменения объема азота в вакуумной камере [7]. В настоящей работе с использованием такого подхода был нанесен ряд покрытий AlN с последующей их характеризацией. Так, их толщина и микроструктура были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а стехиометрия – с помощью энергодисперсионного рентгеновского (EDX) анализа. Микрогеометрия покрытий была получена с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

**Результаты и обсуждение.** Образцы покрытий AlN были получены посредством реактивного магнетронного распыления чистой мишени Al (чистота – 99,99 %). Подложки устанавливались на держателе образцов в вакуумной камере, которая откачивалась до базового давления  $10^{-6}$  мбар. Поверхность мишени подвергалась травлению Ag при 150 Вт в течение 15 мин, чтобы избежать загрязнения перед осаждением. Во время осаждения  $N_2$  и Ag подавались в вакуумную камеру с помощью регуляторов массового расхода. Ag подавался с потоком, равным  $75 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Таким образом, покрытия были получены при четырех различных потоках  $N_2$  ( $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ , 2, 3,  $4 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Обозначим их как образцы 1, 2, 3, 4. Остальные параметры осаждения поддерживались квазипостоянными. Рабочее давление варьировалось от  $7,7 \cdot 10^{-3}$  до  $8,1 \cdot 10^{-3}$  мбар. Температура осаждения составляла  $100^\circ\text{C}$ . Мишень распылялась в режиме стабилизации мощности при 150 Вт. Расстояние от мишени до подложки составляло 8 см. Напряжение, подаваемое на магнетрон, изменялось от 450 до 700 В в процессе распыления. Время осаждения составляло 40 мин, 40, 32 и 44 мин для образцов 1, 2, 3 и 4 соответственно.

На рис. 1 показаны результаты измерений с помощью СЭМ на каждом из образцов. Полученные значения толщины покрытий составили 833,2 нм, 788,7, 725,3 и 732,3 нм для образцов 1, 2, 3 и 4 соответственно.

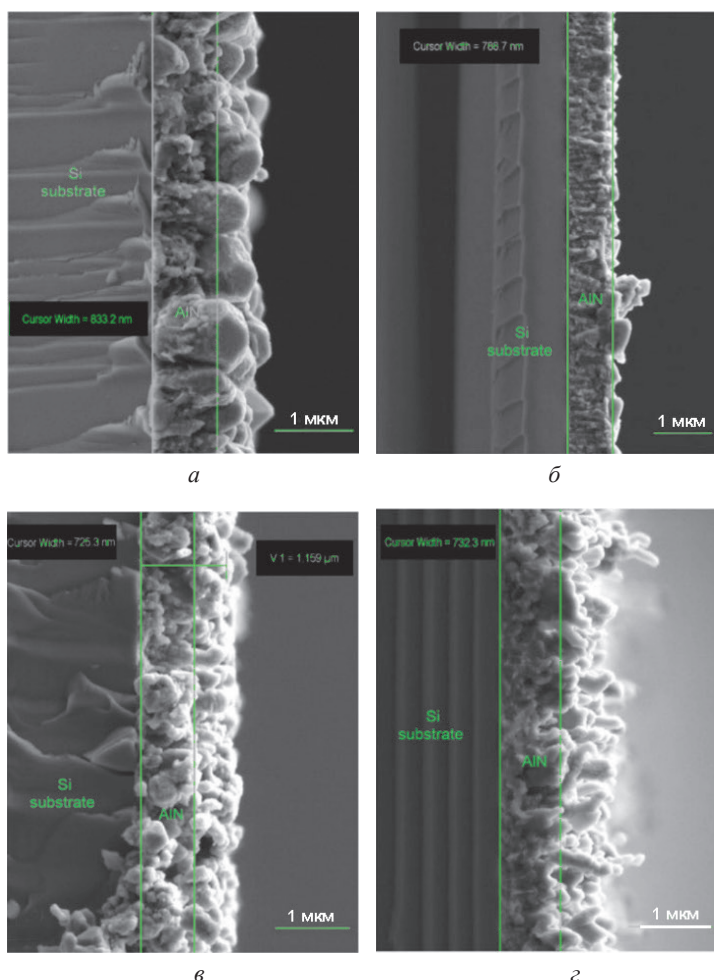


Рис. 1. Исследования СЭМ торцов сколов образцов: *а* – 1 ( $1 \text{ см}^3/\text{мин } \text{N}_2$ ); *б* – 2 ( $2 \text{ см}^3/\text{мин } \text{N}_2$ ); *в* – 3 ( $3 \text{ см}^3/\text{мин } \text{N}_2$ ); *г* – 4 ( $4 \text{ см}^3/\text{мин } \text{N}_2$ )

Микрогеометрические исследования показали, что для образца 1 поверхность образована частицами алюминия в виде трехмерных многогранников (рис. 1, *а*). В то же время поверхность образца 2 (рис. 1, *б*) состоит из редко расположенных частиц алюминия между вдавленными частицами AlN, тогда как поверхности образцов 3 (рис. 1, *в*) и 4 (рис. 1, *г*) состоят в основном из частиц AlN. Частицы имеют вытянутую форму, напоминающую микростолбики. Более того, согласно исследованию торцов сколов можно сделать вывод, что эти микростолбики выше у образца 4.

Топография поверхностей образцов 1–4, полученная с помощью АСМ, представлена на рис. 2. Микрогеометрические характеристики (средняя шероховатость  $Ra$  и средняя максимальная высота шероховатости  $Rz$ ) были получены



для каждого образца по 20 профилям: 5 – в горизонтальном направлении, 5 – в вертикальном направлении, 10 – в диагональном направлении. Кроме того, каждый профиль был усреднен по 10 ближайшим профилям. Таким образом, для исследования было проанализировано 200 профилей (см. таблицу). Максимальная высота шероховатости  $Rt$  была измерена для всего изображения. Обратите внимание, что наименьшие значения  $Ra$ ,  $Rz$  и  $Rt$  наблюдались для образца 1. Анализ результатов выявил монотонное увеличение средней максимальной высоты шероховатости от образца 1 к образцу 4. Резкое увеличение микрогеометрических параметров от образца 1 к образцу 2 объясняется характером рельефа поверхности – редкими углублениями между высокими пиками отдельно стоящих частиц алюминия, отчетливо видимыми как на СЭМ- (рис. 1, б), так и на АСМ-изображениях (рис. 2, б). Уменьшение  $Ra$  от образца 3 к образцу 4 можно объяснить близким расположением элементов рельефа в виде микростолбиков друг к другу, что не позволяет кончику зонда пройти к их основанию.

Микрогеометрические характеристики образцов 1–4

Номер образца	$Ra$ , нм	Стандартное отклонение, нм	$Rz$ , нм	Стандартное отклонение, нм	$Rt$ , нм
1	65,7	18,7	257,8	61,9	920,0
2	105,1	41,2	395,1	181,4	980,0
3	104,0	17,3	406,6	86,3	1100,0
4	93,9	14,2	424,8	77,6	1000,0

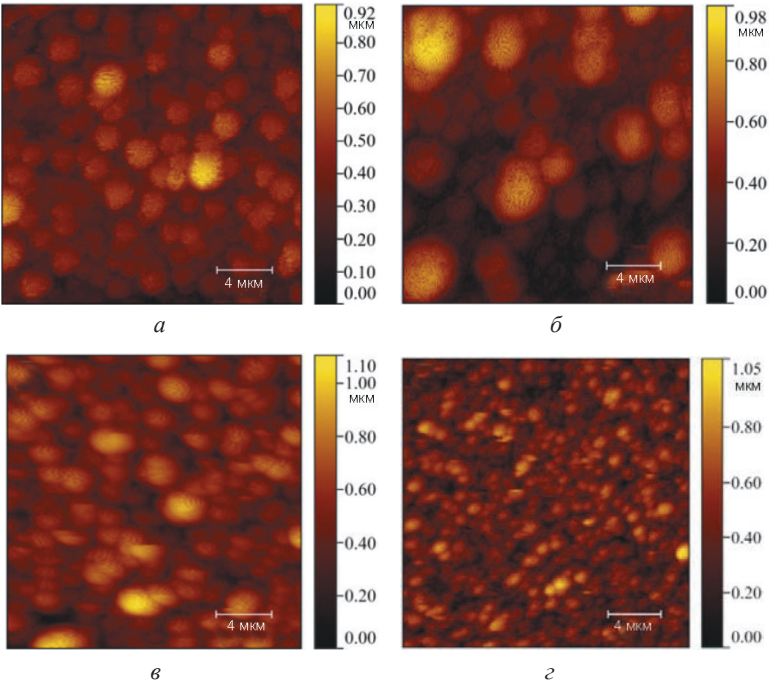


Рис. 2. Исследования АСМ образцов: а – 1 (1 см<sup>3</sup>/мин N<sub>2</sub>); б – 2 (2 см<sup>3</sup>/мин N<sub>2</sub>); в – 3 (3 см<sup>3</sup>/мин N<sub>2</sub>); г – 4 (4 см<sup>3</sup>/мин N<sub>2</sub>)



Анализ спектров EDS показал элементный состав покрытий. Анализ результатов EDS выявил практически линейную зависимость элементного состава покрытий от расхода азота в процессе осаждения. Отметим, что такое поведение материала нетипично для реактивного магнетронного распыления.

**Заключение.** В данной работе исследован набор покрытий AlN, нанесенных с различным содержанием азота. Изучено влияние этого фактора на элементный состав покрытий и микроструктуру покрытий. Продемонстрированы устойчивые режимы получения покрытий AlN с содержанием азота от 6,31 до 25,48 ат.% со средней скоростью осаждения около 3,3 Å/с. Результаты показывают практически линейную зависимость между составом покрытий и составом газовой смеси в процессе осаждения. Этот факт может быть использован для прогнозирования необходимого состава газовой смеси при заданных параметрах процесса для получения покрытий AlN требуемой толщины и с требуемым элементным составом. Данное исследование помогло разработать технологию получения функционально-градиентных покрытий с плавным изменением свойств по глубине.

*А. Л. Николаев и С. С. Волков поддержаны грантом Российского научного фонда № 23-49-10062. В. А. Лапицкая и А. В. Хабарова поддержаны грантом Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ) № T23РНФ-132.*

## Литература

1. Wingqvist, G. AlN-based sputter-deposited shear mode thin film bulk acoustic resonator (FBAR) for biosensor applications a review / G. Wingqvist // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205, No. 5, – P. 1279–1286. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.109.
2. Shear mode AlN thin film electroacoustic resonant sensor operation in viscous media / G. Wingqvist, J. Bjurström, L. Liljeholm [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – Vol. 123, No. 1. – P. 466–473. – DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.028.
3. Soft and flexible piezoelectric smart patch for vascular graft monitoring based on aluminum nitride thin film / L. Natta, V. M. Mastronardi, F. Guido [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, No. 1. – P. 1–10. – DOI: 10.1038/s41598-019-44784-1.
4. Mishra, S. Functionality of flexible pressure sensors in cardiovascular health monitoring: a review / S. Mishra, S. Mohanty, A. Ramadoss // *ACS Sensors*. – 2022. – Vol. 7, No. 9. – P. 2495–2520. – DOI: 10.1021/acssensors.2c00942.
5. Mwema, F. M. A systematic review of magnetron sputtering of AlN thin films for extreme condition sensing / F. M. Mwema, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 26. – P. 1546–1550. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.317.
6. The composition and interfacial properties of annealed AlN films deposited on 4H-SiC by atomic layer deposition / J. Chen, B. Lv, F. Zhang [et al.] // *Materials Science Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 94. – P. 107–115. – DOI: 10.1016/j.mssp.2019.01.045.
7. Comparative investigations of AlCrN coatings formed by cathodic arc evaporation under different nitrogen pressure or arc current / A. Gilewicz, T. Kuznetsova, S. Aizikovich [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, No. 2. – Art. 304. – DOI: 10.3390/ma14020304.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН ПОСЛЕ ТРАВЛЕНИЯ МЕТОДАМИ СЭМ И СЗМ

О. О. Щербакова, Т. И. Муравьева

*Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия*

*Методами электронной и зондовой микроскопии было проведено исследование топографии и пространственной геометрии кремниевых образцов после травления в среде кислот с различным временем их воздействия. Установлены параметры шероховатости поверхностей и отобраны образцы с регулярной шероховатостью для дальнейшего изучения их адгезионных свойств.*

**Ключевые слова:** кремниевые пластины, сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, шероховатость.

**Введение.** Кремниевые пластины находят широкое применение в микроэлектронике, в том числе при создании микросхем и микроконтактов при изготовлении микроэлектромеханических систем (МЭМС) [1–4]. Поэтому исследование поверхностных сил притяжения и отталкивания, которые становятся доминирующими на микро- и наноуровнях, а также факторов, влияющих на эти силы, является весьма актуальной задачей. Одним из таких важных факторов является шероховатость, которая оказывает непосредственное влияние на адгезию контактирующих поверхностей. В зависимости от типа соединения деталей адгезия может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на работу устройства (например, явление «залипания» является частой причиной отказа МЭМС [5–7]). Также известно [8, 9], что шероховатость может как уменьшать, так и увеличивать адгезионное взаимодействие поверхностей, в частности силу отрыва. Учитывая данный факт, для управления силами адгезии можно создавать различную регулярную топографию на контактирующих поверхностях. Одним из способов получения таких поверхностей является их травление различными кислотами.

*Целью* данной работы являлась оценка состояния поверхностей кремниевых пластин после различных режимов травления и выбор образцов с регулярной шероховатостью для дальнейшего изучения их адгезионных свойств.

**Материалы и методы.** Были изучены поверхности образцов кремниевых пластин с исходной шероховатостью  $Ra \approx (0,020 \pm 0,005)$  мкм, которые подвергали травлению в среде кислот  $KO + KOH + KNO_3$ , отличающейся соотношением составляющих и временем воздействия, при одинаковой для всех образцов температуре 85 °С (табл. 1).

Для изучения поверхностей образцов была применена комплексная методика микроскопических исследований. Для качественной оценки влияния

Таблица 1. Режимы травления кремниевых образцов

Образец	Время травления, мин	Соотношение кислот в среде, %		
		KOH	KNO <sub>3</sub>	KO
№ 1	15	20	10	40
№ 2	30			
№ 3	50			
№ 4	20	10	5	
№ 5	30			
№ 6	55			

травителя и времени его действия на исходную поверхность образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) FEI Quanta 650. Исследования проводили в высоком вакууме с ускоряющим напряжением 25 кВ в режиме вторичных электронов. Изучение поверхности на микро- и наноразмере проводили на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Smart SPM<sup>TM</sup>. Был применен режим тейпинга (полуконтактный режим «обстукивания» с резонансной частотой 250 кГц) с использованием кантилевера fpN10 с радиусом кривизны острия 20 нм.

**Результаты и их обсуждение.** Сканирующая электронная микроскопия позволила качественно оценить влияние травителя и времени его воздействия на исходную поверхность образцов. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения всех образцов после травления.

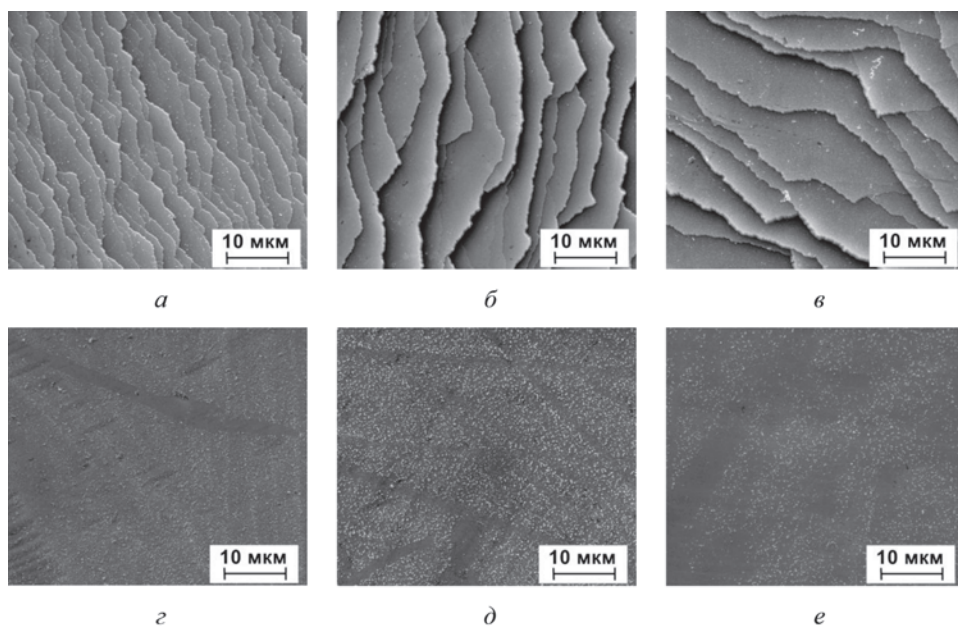


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхностей исследуемых образцов:  
а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4; д – № 5; е – № 6

На данном этапе исследования было обнаружено, что режимы травления, применяемые для образцов № 4, 5 и 6, не дали ожидаемых результатов. В отличие от них, режимы травления для образцов № 1, 2 и 3 показали положительный результат. Вместе с тем было установлено, что увеличение времени травления приводит к увеличению шероховатости поверхности. Полученные изображения показывают, что травленая поверхность образцов имеет чешуйчатое строение. Программными средствами электронного микроскопа были измерены расстояния между соседними вершинами чешуек. Для образцов № 1, 2 и 3 средний шаг между ними составил 3,6, 5,7 и 7,7 мкм соответственно.

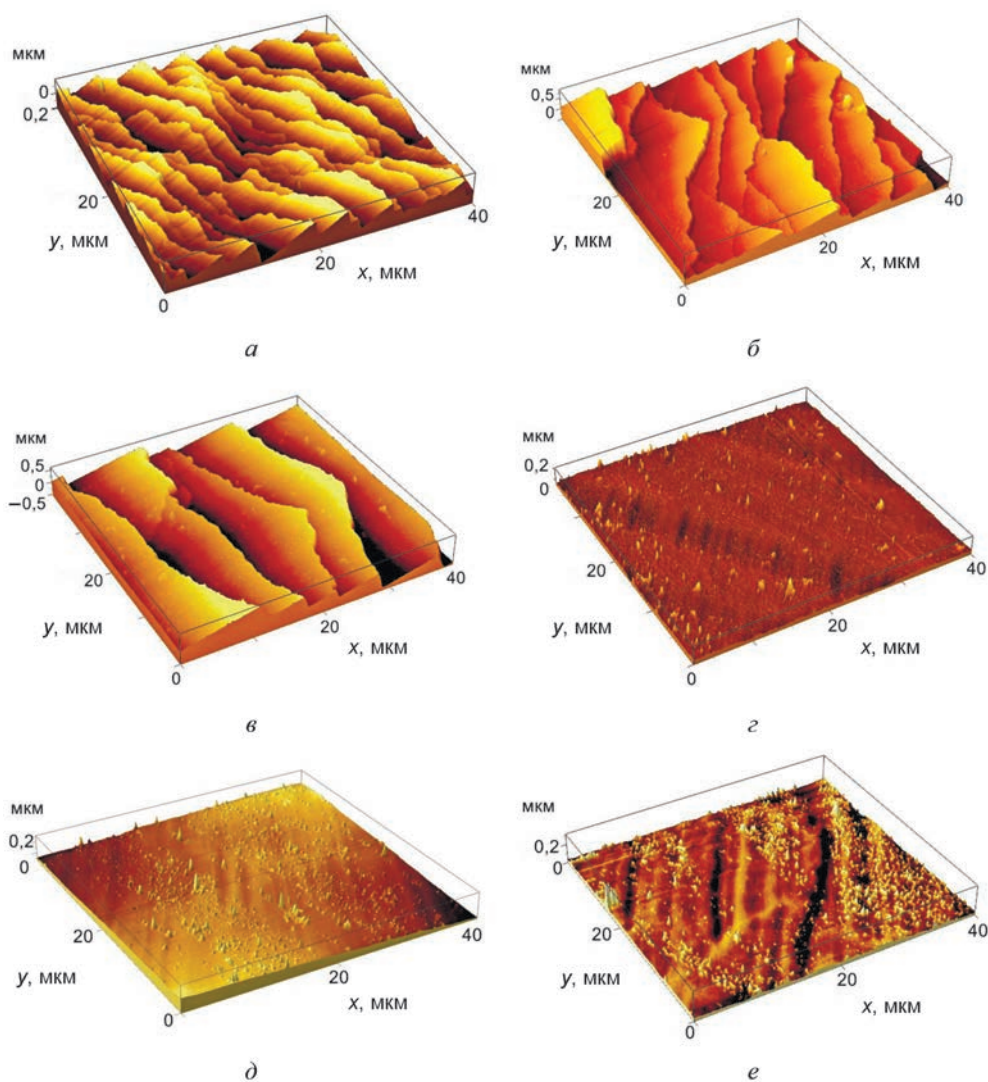


Рис. 2. СЗМ-изображения поверхностей исследуемых образцов:  
*a* – № 1; *б* – № 2; *в* – № 3; *г* – № 4; *д* – № 5; *е* – № 6

Для получения более расширенной информации о состоянии поверхности кремниевых образцов был использован метод сканирующей зондовой микроскопии. Это позволило получить высокое разрешение профилей и определить параметры шероховатости поверхностей. На рис. 2 представлены СЗМ-изображения поверхностей образцов на поле сканирования  $40 \times 40$  мкм.

Для оценки параметров шероховатости поверхности керамических образцов были проведены серии секущих линий и определены значения на максимально возможной для данного прибора площади сканирования –  $100 \times 100$  мкм. Полученные среднестатистические результаты представлены в табл. 2.

*Таблица 2. Параметры шероховатости исследуемых образцов*

Номер образца	$Ra$ , нм	$R_{\max}$ , нм	$Rz$ , нм
№ 1	46	253	220
№ 2	54	458	434
№ 3	69	476	441
№ 4	12	141	105
№ 5	11	90	65
№ 6	7	60	62

Полученные данные показывают, что шероховатость образцов № 1, 2 и 3 увеличивается в 2,0–3,5 раза в зависимости от времени травления образца по сравнению с исходной шероховатостью кремниевой пластины. У каждого последующего образца среднеарифметическое отклонение профиля ( $Ra$ ) больше предыдущего в 1,2 и 1,3 раза соответственно. У образцов № 4, 5 и 6 (на которых не сформировался регулярный рельеф), наоборот, с увеличением времени травления шероховатость уменьшается.

**Закключение.** Проведено исследование морфологии поверхности образцов после травления в среде кислот при различном времени воздействия. На основании исследований, проведенных методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии для образцов № 1, 2 и 3 с регулярной шероховатостью, установлены различия в морфологии поверхности на микро- и наноровне. Установлено, что режимы травления, выбранные для образцов № 4, 5 и 6, не способствуют формированию регулярной шероховатости на поверхности. Используемые методы исследования выявили чешуйчатое строение поверхности образцов № 1, 2 и 3 и позволили оценить размеры чешуек. Методом зондовой микроскопии определены параметры микрошероховатости поверхностей. Таким образом, на основании данного исследования были отобраны образцы с регулярной шероховатостью для дальнейшего изучения адгезионного взаимодействия при множественном контакте неровностей.

*Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012500437-9).*

*Авторы выражают благодарность кандидату технических наук И. Н. Ковалевой (Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси) за предоставление образцов.*



## Литература

1. Белов, Л. МЭМС-компоненты и узлы радиочастотной аппаратуры / Л. Белов // Электроника: Наука, технология, бизнес. – 2008. – № 2. – С. 20–29.
2. Verma, G. Si-based MEMS resonant sensor: A review from microfabrication perspective / G. Verma, K. Mondal, A. Gupta // Microelectronics Journal. – 2021. – Vol. 118. – Art. 105210.
3. Невлюдов, И. Ш. Анализ современных средств автоматизированного проектирования микроэлектромеханических систем / И. Ш. Невлюдов, В. В. Евсеев, В. О. Бортникова // Технология приборостроения. – 2014. – № 1. – С. 3–8.
4. Wet oxidation of 3C-SiC on Si for MEMS processing and use in harsh environments: Effects of the film thicknesses, crystalline orientations, and growth temperatures / A. P. Tuan, L. Hold, A. Klacopi [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – Vol. 317. – Art. 112474.
5. Zhuang, Y. X. On the stiction of MEMS materials / Y. X. Zhuang, A. Menon // Tribology Letters. – 2005. – Vol. 19, No. 2. – P. 111–117.
6. Global consequences of a local Casimir force: Adhered cantilever / V. B. Svetovoy, A. E. Melenev, M. V. Lokhanin, G. Palasantzas // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 111, No. 1. – Art. 011603.
7. Wu, L. A micro-model for elasto-plastic adhesive-contact in micro-switches: application to cyclic loading / L. Wu, J.-C. Golinval, L. Noels. // Tribology International. – 2013. – Vol. 57. – P. 137–146.
8. Briggs, G. A. D. The effect of surface topography on the adhesion of elastic solids / G. A. D. Briggs, B. J. Briscoe // Journal of Physics. D: Applied Physics. – 1977. – Vol. 10. – P. 2453–2466.
9. Guduru, P. R. Detachment of a rigid solid from an elastic wavy surface: experiments / P. R. Guduru, C. Bull // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2007. – Vol. 55. – P. 473–488.

УДК 539.92;681.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ МЕТОДАМИ СЗМ И ОПТИЧЕСКОЙ ПРОФИЛОМЕТРИИ

П. О. Буковский<sup>1</sup>, Д. В. Демченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*В настоящем исследовании изучаются поверхности графитовой фольги (ГФ) плотностью 1,0, 1,3 и 1,6 г/см<sup>3</sup>, полученной из очищенного природного графита с размерами частиц 40–80 мкм. Шероховатость поверхности измеряли после холодной прокатки и испытаний на трение в статических (0,001 мм/с) и динамических условиях (0,1 и 1 Гц). Результаты показали, что испытания на статическое трение дали аналогичные значения шероховатости с параметрами, полученными на исходных поверхностях ( $S_a \approx 0,5–0,7$  мкм) при всех плотностях. Испытания на динамический коэффициент выявили повышенную шероховатость поверхности всех исследуемых образцов ГФ. Коэффициенты трения снижались при увеличении скорости скольжения в диапазоне от 0,17 до 0,13.*

**Ключевые слова:** оптическая профилометрия, терморасширенный графит, трибология, коэффициент трения, шероховатость.

**Введение.** Графитовая фольга благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая теплопроводность, низкий коэффициент трения и устойчивость к химическим воздействиям, находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Она используется в качестве смазочных материалов, уплотнителей, электродов, а также в системах теплоотвода [1, 2]. Особенно актуально использование графитовой фольги в трибологических узлах, где она обеспечивает снижение трения, износа и повышение срока службы сопряженных деталей. Понимание процессов, происходящих на поверхности графитовой фольги в процессе трения, является критически важным для оптимизации ее эксплуатационных характеристик и разработки новых, более эффективных материалов [2, 3].

В рамках трибологических исследований анализ топографии поверхности графитовой фольги до и после испытаний является необходимым инструментом для понимания механизмов износа и изменения поверхности. Именно здесь на помощь приходят методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [4] и оптической профилометрии [5]. СЗМ, в частности атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяет получать изображения поверхности с нанометровым разрешением, что обеспечивает возможность изучать тонкие изменения рельефа, вызванные трением, такие как образование микротрещин, деформации и наночастицы. Оптическая профилометрия, использующая методы интерферометрии или конфокальной микроскопии, обеспечивает бесконтактное измерение высоты поверхности с высокой точностью, что позволяет количественно оценить износ и шероховатость поверхности.

*Цель работы* – исследование поверхности графитовой фольги в процессе трибологических испытаний с применением методов СЗМ и оптической профилометрии.

**Материалы и методы исследования.** Объектом исследования являлась графитовая фольга (с различной плотностью: 1,0; 1,3; и 1,6 г/см<sup>3</sup>), сформированная на основе природного графита с фракционным составом 40–80 мкм.

Трибологические испытания проводились на трибометре UMT-3MT (Cetr, США) по схеме полного контакта ( $K_{вз} = 1$ ) с целью определения статического и динамического коэффициентов трения. Статический коэффициент трения определялся путем регистрации момента перехода от состояния покоя в состояние скольжения взаимодействующих поверхностей испытываемых материалов при минимальной скорости скольжения (не более  $V = 1$  мкм/с) посредством шагового линейного привода. Динамический коэффициент трения измерялся в установившемся режиме при возвратно-поступательном движении образца относительно стального контртела при частотах  $\omega = 0,1$  и 1 Гц и амплитуде 12,5 мм. Нормальная нагрузка во всех испытаниях составляла  $F = 500$  Н.

Исследования топографии поверхности образцов ГФ проводились при помощи бесконтактного 3D-профилометра S Neox (Sensofar, Испания), оснащенного моторизованным X-Y столиком и объективами с различным увеличе-

нием. Область единичного сканирования для объектива с увеличением  $\times 10$  составляла  $1,7 \times 1,4$  мм с разрешением  $1224 \times 1024$  пикселей. Сшивание 136 рядом стоящих сканов позволило получить изображение поверхности образца размерами  $25 \times 8$  мм, которое наглядно демонстрирует ее шероховатость. Оценка параметров шероховатости осуществлялась по стандарту ISO 25178, который позволяет определить трехмерные (по площади) высотные и гибридные параметры рельефа. Для изучения шероховатости поверхности на микро- и нано-уровне использовался сканирующий зондовый микроскоп AIST-NT (Россия). Область исследования поверхности составляла  $20 \times 20$  мкм, а скорость сканирования составляла 5 мкм/с.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Первоначально был проведен анализ качества поверхности исходной ГФ с построением 3D-профилограмм (рис. 1). При обработке данных было исключено влияние краевых эффектов, возникающих при подготовке образцов. Дополнительно было проведено СЗМ-исследование малых участков исходных поверхностей (рис. 2) всех образцов ГФ.

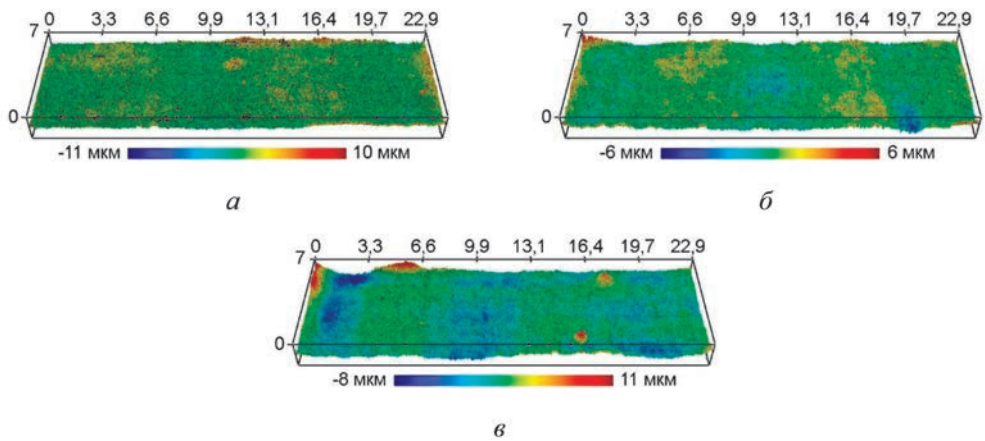


Рис. 1. Топография исходных поверхностей ГФ с различной плотностью:  
*a* –  $1,0 \text{ г/см}^3$ ; *б* –  $1,3 \text{ г/см}^3$ ; *в* –  $1,6 \text{ г/см}^3$

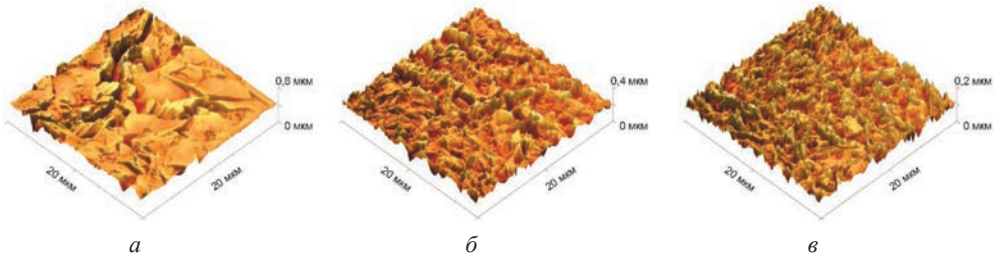


Рис. 2. СЗМ-изображения исходных поверхностей ГФ с различной плотностью:  
*a* –  $1,0 \text{ г/см}^3$ ; *б* –  $1,3 \text{ г/см}^3$ ; *в* –  $1,6 \text{ г/см}^3$

На исходных поверхностях (рис. 1) ГФ наблюдались следы от прокатки, выраженные в локальных пиках на поверхности. Анализ СЗМ-изображений исходной поверхности ГФ демонстрирует корреляцию между плотностью материала и топографией поверхности. Увеличение плотности от  $1,0 \text{ г/см}^3$  до  $1,6 \text{ г/см}^3$  приводит к изменению морфологии поверхности. Данное структурное изменение, вероятно, обусловлено уплотнением графитовых слоев, приводящим к образованию более выраженных межслоевых взаимодействий и, как следствие, формированию более сложного микрорельефа.

На рис. 3 приведены 3D-профилограммы поверхности испытываемых образцов ГФ после трибологических экспериментов по исследованию динамического коэффициента трения. После проведения испытаний на статическое трение наблюдалось сохранение исходной морфологии поверхности (рис. 1).

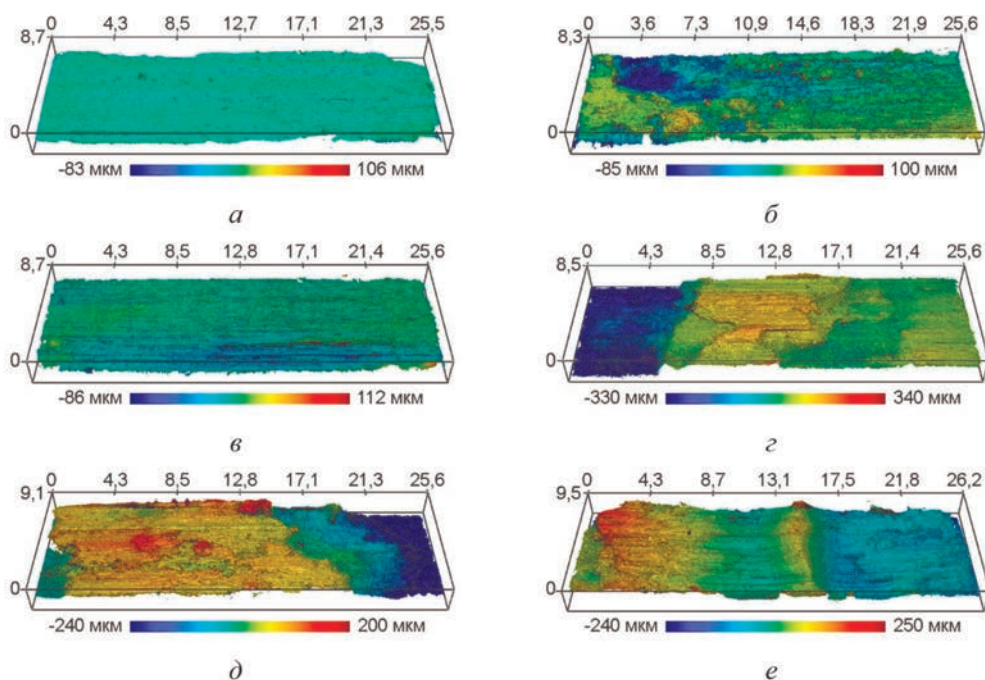


Рис. 3. Топография поверхностей ГФ для плотности  $1,0 \text{ г/см}^3$  (а, б),  $1,3 \text{ г/см}^3$  (в, г),  $1,6 \text{ г/см}^3$  (д, е) после экспериментальных исследований при частоте 0,1 Гц (а, в, д), 1 Гц (б, г, е)

На рис. 4, а приведены зависимости среднеарифметической ( $Sa$ ) шероховатости от плотности ГФ, а на рис. 4, б приведены результаты испытаний образцов ГФ, демонстрирующие, как влияет увеличение плотности образцов на коэффициент трения (статический и динамический).

После испытаний на динамический коэффициент трения поверхность ГФ стала более развитой, что особенно заметно при частоте возвратно-поступательного движения 1 Гц. Дополнительно наблюдаются следы частичного (рис. 3, г)

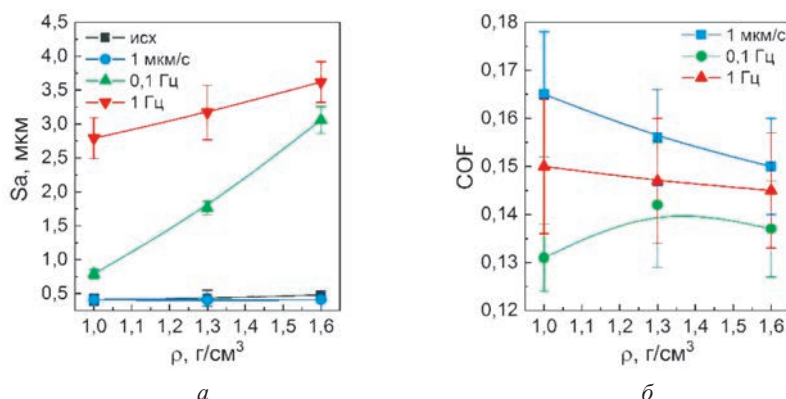


Рис. 4. Зависимости среднеарифметической шероховатости  $Sa$  (а) и коэффициентов трения (б) от плотности ГФ

или полного (рис. 3, е) расслоения ГФ для плотностей 1,3–1,6 г/см<sup>3</sup>. Образцы с более низкой плотностью деформируются не так значительно, что видно и по параметру шероховатости (см. рис. 4, а).

Плотность ГФ незначительно влияет на исходную шероховатость. Анализ результатов измерений параметров шероховатости (рис. 4, а) показал, что при испытании при малых скоростях скольжения (статический коэффициент трения) высотные параметры шероховатости незначительно отличаются от исходных значений (рис. 4, а, черные линии). При повышении частоты колебаний возвратно-поступательного привода увеличились и значения шероховатости, в силу больших поверхностных изменений, вызванных отслоениями графита и/или деформациями вследствие сильного абразивного разрушения.

Анализ данных рис. 4, б показывает, что статический коэффициент трения уменьшается при повышении плотности образцов ГФ, это связано с его более хрупким поведением в касательном направлении. От плотности ГФ динамический коэффициент трения слабо зависит, преобладающим фактором в данных экспериментах является частота возвратно-поступательного привода.

Различия в коэффициентах трения для ГФ с различной плотностью указывают на значительное влияние несовершенств поверхности на трибологические характеристики. При взаимодействии ГФ с твердой поверхностью преобладают деформации сдвига, являющиеся определяющим фактором трения [6]. Формирование «третьего тела» между скользящими поверхностями, состоящего, как правило, из раздробленных частиц графита, оказывает существенное влияние на процесс трения [7].

**Закключение.** Из анализа трибологических свойств исследованных образцов ГФ следует, что при увеличении плотности от 1,0 до 1,6 г/см<sup>3</sup> исходного и после страгивания материала не изменяются значения шероховатости поверхности:  $Sa \approx 0,5–0,7$  мкм. Из этого следует, что возникающее при холодной прокатке трение одинаково воздействовало на структурные изменения образ-



цов ГФ, при этом слабые нагрузки для определения момента страгивания не вызывают сильных дефектов поверхности. Для образцов ГФ, подвергшихся динамическому испытанию на трение, наблюдается рост шероховатости ( $Sa$  возрастает от 0,7 до 3,5 мкм) при увеличении плотности от 1,0 до 1,6 г/см<sup>3</sup>. Коэффициент трения ГФ незначительно зависит от плотности материала, больший эффект на него оказывает скорость скольжения контртела. Статический коэффициент трения лежит в диапазоне 0,15–0,17, а динамический – в пределах 0,13–0,15.

*Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ 25-11-00350. Авторы благодарны О. О. Щербаковой и Т. И. Муравьевой за проведение СЗМ-исследований.*

## Литература

- 1 Dowell, M. B. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils / M. B. Dowell, R. A. Howard // Carbon. – 1986. – Vol. 24, No. 3. – P. 311–323.
2. Tribology of graphene: A review / O. Penkov, H.-J. Kim, H.-J. Kim, D.-E. Kim // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. – 2014. – Vol. 15, No. 3. – P. 577–585.
3. Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy / L.-Y. Lin, D.-E. Kim, W.-K. Kim, S.-C. Jun // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205, No. 20. – P. 4864–4869.
4. Comparison of fractal and profilometric methods for surface topography characterization / S. Mahovic Poljacek, D. Risovic, K. Furic, M. Gojo // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254, No. 11. – P. 3449–3458.
5. Bryant, P. J. A study of mechanisms of graphite friction and wear / P. J. Bryant, P. L. Gutshall, L. H. Taylor // Wear. – 1964. – Vol. 7, No. 1. – P. 118–126.
6. Warburton, C. Surface Roughness of Graphite and Its Effect on Friction Factor / C. Warburton // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H. – 1974. – Vol. 188. – P. 457–460.
7. Langlade, C. Characterization of graphite superficial thin films achieved during friction / C. Langlade, S. Fayeulle, R. Olier // Applied Surface Science. – 1993. – Vol. 65–66. – P. 83–89.

УДК 620.3

## СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА, ВОССТАНОВЛЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**С. И. Бабенко<sup>1</sup>, А. С. Брылева<sup>1</sup>, К. В. Канаев<sup>1</sup>, О. А. Кудрявцев<sup>1</sup>,  
Р. Р. Нигаматуллина<sup>1</sup>, К. А. Раянова<sup>1</sup>, А. Д. Судакова<sup>1</sup>, И. А. Комаров<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*Развитие альтернативной кремниевой электроники, в частности гибких и органических устройств для гибкой и органической электроники, требует создания новых материалов. Из всего разнообразия материалов, включающих органические полупроводники, нанотрубки и фуллерены, но*

не исчерпывающихся ими, одним из наиболее перспективных является оксид графена. В зависимости от метода и параметров дальнейшего восстановления, пленки оксида графена могут выступать в качестве полупроводника или проводника в электронных устройствах. В настоящей работе пленки оксида графена, нанесенные методом спин-коатинга и восстановленные лазерным излучением, использовались для формирования электронных устройств. В качестве устройства рассматривался транзистор в конфигурации с нижним затвором и электродами поверх полупроводникового слоя. Полученные транзисторы *n*-типа обладают подвижностью  $2\text{--}8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** угол смачивания, оксид графена, восстановленный оксид графена, тонкие пленки, транзистор.

**Введение.** С начала 2000-х годов осуществляются активные поиски новых материалов, призванных заменить кремний в различных электронных устройствах. Особенно это актуально для устройств гибкой и органической электроники. Из всего разнообразия материалов одними из наиболее перспективных представляются оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ) [1] в связи с широкими возможностями по управлению электрофизическими свойствами и связыванию с различными биомолекулами, что актуально для задач создания устройств типа «лаборатория на чипе». Как правило, управление свойствами оксида графена достигается за счет частичного или полного его восстановления, среди которых лазерное восстановление является одним из наиболее перспективных в связи с возможностью локализации воздействия а также реализацией различных эффектов квантовой химии [2].

Нанесение пленок оксида графена чаще всего осуществляется методами нанесения из растворов, в связи с чем одной из важных задач является обеспечение хорошего смачивания подложки наносимой суспензией ОГ. Исходя из литературных данных [3–5], существует ограниченный набор возможных дополнительных органических растворителей, определяемый параметром Гильдебранда ( $\delta T$ ), который должен быть близок или выше, чем у оксида графена ( $\delta T = 25,4 \text{ МПа}^{1/2}$ ). В частности, в работе использовались *n*-метилпирролидон (*n*-МП,  $\delta T = 23 \text{ МПа}^{1/2}$ ), диметилацетамид (ДМА,  $\delta T = 22,5 \text{ МПа}^{1/2}$ ) и два типа разбавителей для эмалевой краски (ЭР), включая один с компонентами для замедления высыхания (ЭРр) ( $\delta T = 33 \text{ МПа}^{1/2}$ , основной компонент – этиленгликоль), смешанные с исходной водной суспензией ОГ в различных соотношениях.

В данной работе использовался набор дополнительных растворителей с  $\delta T$ , близкими к таковому у ОГ. В результате показано, что за счет использования дополнительных компонентов можно улучшить смачивание подложек из полиэтилентерефталата (ПЭТ), повысив тем самым равномерность нанесения пленок ОГ методом центрифугирования. За счет лазерной обработки удалось сформировать каналы транзисторов с получением устройств *n*-типа и под-

вижностью примерно от  $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ , что можно использовать для создания устройств гибкой и органической электроники.

**Результаты и обсуждение.** Для определения состава суспензии, обеспечивающей хорошие показатели угла смачивания, а также достаточно быстрое время высыхания, были проведены измерения угла смачивания методом сидячей капли (рис. 1, а), а также определено характерное время высыхания капель для каждого из рассмотренных дополнительных органических растворителей (рис. 1, б). Из использованных растворителей оптимальными параметрами обладает многокомпонентная суспензия, содержащая растворитель для эмалевых красок в качестве дополнительного компонента. При этом в целом наблюдается увеличение углов смачивания с ростом концентрации ОГ, что в целом характерно для суспензий, содержащих наночастицы [6].

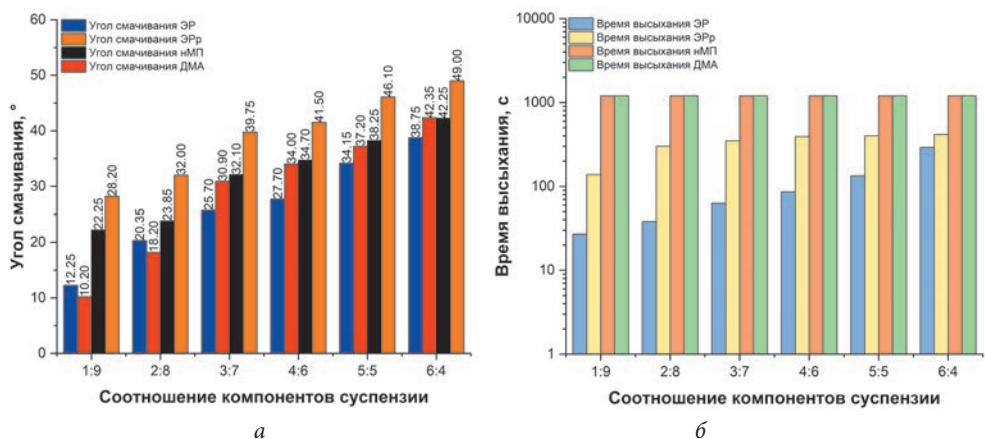


Рис. 1. Результаты измерения: а – угла смачивания многокомпонентных суспензий; б – времени высыхания капель многокомпонентных суспензий

Для нанесения пленок оксида графена с целью последующего формирования транзисторов была выбрана многокомпонентная суспензия ОГ с растворителем эмалевых красок в качестве дополнительного компонента с концентрацией ОГ 0,93 мг/мл. Суспензия объемом 100 мкл наносилась на подложки методом центрифугирования при скорости 1000 об/мин. После нанесения пленки подвергались сушке при температуре 110 °С в течение 30 мин. Морфология сформированных пленок исследовалась с помощью оптического и атомно-силового микроскопов (рис. 2). Полученные пленки покрывают всю подложку и имеют среднюю толщину порядка 65 нм. Для определения толщины и сплошности на полученных пленках ОГ делались царапины торцом другой ПЭТ-подложки.

Для исследования электрических свойств были сформированы транзисторы в конфигурации с нижним затвором и электродами сток-исток поверх слоя восстановленного оксида графена. Восстановление оксида графена проводилось

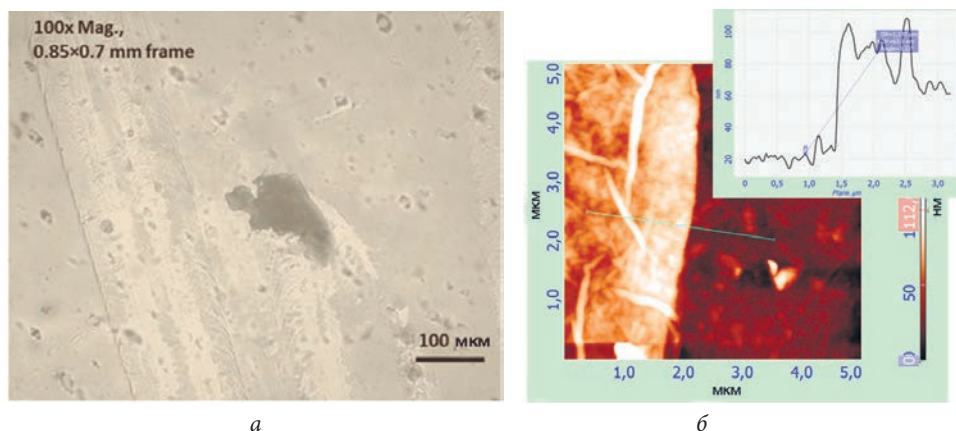


Рис. 2. Оптические (а) и АСМ-изображения (б) пленки оксида графена, осажденной из суспензии 0,93 мг/мл

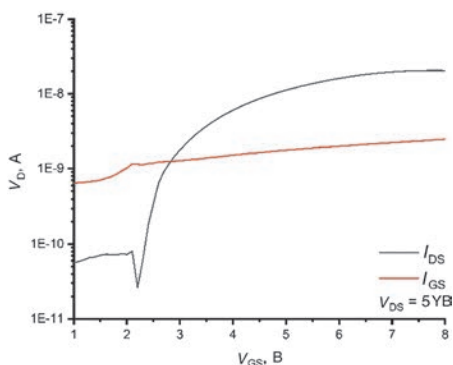


Рис. 3. Проходная ВАХ транзистора на основе ВОГ

с помощью лазерного излучения (самодельная лабораторная установка с длиной волны лазера 445 нм) при флюенсе  $\sim 35\text{--}37$  мДж/см<sup>2</sup> в потоке азота.

Сформированные транзисторы являются транзисторами n-типа, что подтверждается измерением проходных вольтамперных характеристик (рис. 3).

Подвижность носителей заряда была рассчитана из проходных вольтамперных характеристик и находится в пределах  $2\text{--}8 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В·с<sup>-1</sup>, что, с одной стороны, ниже лучших значений для ВОГ [7–9], а с другой – близко к полученным

в работе [10]. Предполагается, что относительно низкая подвижность связана с неполным восстановлением пленки ОГ. С другой стороны, частичное восстановление ОГ с некоторой проводимостью и наличием карбоксильных функциональных групп важно для таких приложений, как биосенсоры, из-за возможности иммобилизации чувствительных биомолекул через связь с карбоксильными группами [11].

**Заключение.** В работе успешно продемонстрирована возможность улучшения смачивания ПЭТ-подложек за счет добавления в исходную водную суспензию оксида графена дополнительных компонентов. Также продемонстрировано формирование тонких макроразмерных пленок оксида графена, равномерно покрывающих всю подложку при использовании многокомпонентной суспензии ОГ, содержащей растворитель для эмалевых красок с концентрацией ОГ 0,93 мг/мл. Продemonстрирована возможность локального лазерного

восстановления оксида графена с формированием полупроводникового слоя ВОГ n-типа, обеспечивающего управление транзистором при подвижности носителей заряда в пределах  $2\text{--}8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ .

## Литература

1. Advances in graphene-based flexible and wearable strain sensors / H. Chen, F. Zhuo, J. Zhou [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 464. – Art. 142576.
2. Graphene Oxide Membranes: Controlled Laser Reduction for Sensing Applications / A. Rowley, Y. Stehle, L. Kilby, C. Bashant // *Journal of Carbon Research*. – 2023. – Vol. 9. – Art. 74.
3. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents / J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – P. 10560–10564.
4. Performance of graphene dispersion by using mixed surfactants / F. Bei-Bei, W. Zhao-Hui, S. Wen-Hua [et al.] // *Materials Research Express*. – 2020. – Vol. 7. – Art. 095009.
5. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide / D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 430. – P. 108–112.
6. Measurements of the contact angle of nanofluids and development of a new correlation / J. Chinnam, D. Das, R. Vajjha, J. Satti // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – 2015. – Vol. 62. – P. 1–12.
7. Flexibility of Key Electronic and Optical Properties of Reduced Graphene Oxide Through Its Controlled Synthesis / R. Narzary, P. Phukan, S. Das, P. P. Sahu // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2022. – Vol. 69. – P. 6400–6407.
8. Reduced graphene oxide-based field effect transistors for the detection of E7 protein of human papillomavirus in saliva / P. Aspermair, V. Mishyn, B. Bintinger [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 413. – P. 779–787.
9. Electrochemical tuning of reduced graphene oxide in printed electrolyte-gated transistors. Impact on charge transport properties / S. Vasilijevic, G. Mattana, G. Anquetin [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 371. – Art. 137819.
10. Characterization and Modeling of Reduced-Graphene Oxide Ambipolar Thin-Film Transistors / N. Lago, M. Buonomo, R.H. Cintra [et al.] // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2022. – Vol. 69, No. 6. – P. 3192–3198.
11. Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. / S. Shahriari, M. Sastry, S. Panjkar, R. K. Singh Raman // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2021. – Vol. 16. – P. 197–220.



## ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ

В. А. Анофриев<sup>1</sup>, А. С. Антонов<sup>1</sup>, Н. Б. Кузьмин<sup>1</sup>, М. С. Афанасьев<sup>2,3</sup>,  
Е. М. Семенова<sup>1</sup>, Н. Ю. Сдобняков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Фрязинский филиал ФГБУН «Институт радиотехники и электроники  
имени В. А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

*В данной обзорной статье рассматриваются результаты фрактального анализа поверхностей пленок платины, титана, железа и молибдена. Показана вариабельность величины фрактальной размерности поверхности тонких пленок в зависимости от выбора металла и метода получения тонких пленок.*

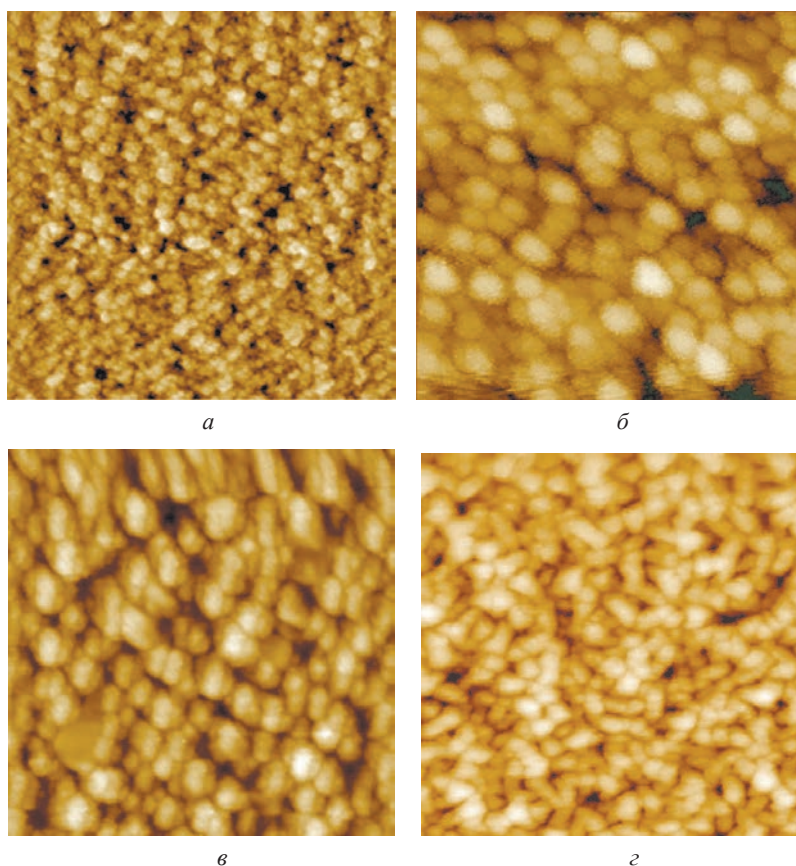
**Ключевые слова:** *фрактальная размерность, тонкие металлические пленки, железо, молибден, титан, платина, атомно-силовая микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия.*

**Введение.** Исследование фрактальных свойств тонких металлических пленок представляет значительный интерес для современного материаловедения, поскольку их структурные особенности напрямую влияют на функциональные характеристики. В последние годы методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) стали ключевыми инструментами для анализа морфологии наноразмерных систем, позволяя количественно оценивать фрактальную размерность (ФР) – параметр, отражающий сложность и самоподобие поверхностных структур. Целью данного исследования, как и ранее в [1], является дальнейшая систематизация результатов по оценке ФР тонких пленок различных металлов, выделение общих закономерностей и специфических особенностей, обусловленных как химической природой этих металлов, так и методами получения тонкопленочных структур. Такой анализ позволит расширить понимание взаимосвязи между технологическими параметрами синтеза и структурной сложностью рельефа металлических нанопокровов.

**Результаты и обсуждение.** В качестве объектов исследования были выбраны четыре различных металла – платина, титан, железо и молибден. В работе [2] нами проводилось комплексное исследование морфологии рельефа наноразмерных пленок платины (см. рисунок, а), полученных методом магнеторного напыления (МН) на поверхности слюды. Для анализа использовались атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) наряду с оптическим интерференционным профилометром. По данным,

полученным с использованием АСМ, ФР пленок платины находилась в диапазоне 2,28–2,35, что свидетельствует о достаточно сложном и неоднородном рельефе поверхности. Результаты, полученные с применением СТМ, оказались несколько ниже – значения варьировались от 2,12 до 2,26, что может быть связано с повышенной чувствительностью данного метода к микроструктурным особенностям поверхности. Кроме того, результаты исследования подтверждают, что параметры осаждения, состояние подложки и технологические условия (например, температура и схема напыления) существенно влияют на морфологию пленок. Эти выводы открывают перспективы для дальнейшей оптимизации процесса синтеза, позволяя создавать пленки с заданными фрактальными характеристиками, что имеет важное значение для разработки функциональных наноматериалов.

В [3] нами была изучена морфология рельефа наноразмерных титановых пленок (см. рисунок, б), осажденных на поверхности слюды, с использованием СЗМ при различных масштабах. Анализ поверхности позволил охарактере-



Изображения поверхности тонких пленок металлов: а – платины; б – титана; в – железа; г – молибдена. Размер области сканирования – 500 нм

ризовать не только традиционные параметры морфологии, но и выявить фрактальные свойства рельефа. Полученные значения ФР, находящиеся в диапазоне 2,44–2,55, демонстрируют наличие сложной неоднородной структуры на наноуровне. Тонкие пленки титана были получены методом электронно-лучевого осаждения (ЭЛО). Предварительные исследования указывают на то, что ФР имеет тенденцию к незначительному увеличению с ростом толщины пленки. Это наблюдение связывают с увеличением времени осаждения, которое активирует процессы растекания и спонтанной коалесценции, способствующие формированию более развитых фрактальных структур. При этом отмечается, что изменение одного лишь параметра – времени осаждения (и, соответственно, толщины пленки) – приводит лишь к умеренному изменению ФР, что свидетельствует о необходимости дополнительных внешних воздействий (таких как изменение температуры, плотности пучка, добавление стабилизирующих примесей) для формирования более сложного рельефа.

В работе [4] нами была исследована морфология поверхности железных пленок (см. рисунок, в), полученных методом МН, с использованием двух альтернативных методов – АСМ и СТМ. Основное внимание уделялось анализу зависимости ФР от толщины пленки, условий осаждения и последующей цифровой обработки изображений. Анализ показал, что морфология поверхности и ФР зависят не только от толщины пленки, но и от условий осаждения. Применение различных методик (АСМ и СТМ) позволило получить дополнительные сведения о структурных особенностях поверхности. Так, СТМ продемонстрировала возможность более детального изучения микроструктуры, в то время как АСМ обеспечивала целостное представление о макроструктуре поверхности. Особое внимание уделялось влиянию присутствия оксидов железа на морфологию пленок. Выдвинутая гипотеза свидетельствует о том, что оксиды способствуют формированию сложного рельефа за счет агрегации частиц, что приводит к наблюдению широкого диапазона значений ФР – от 2,49 до 2,94. Такой эффект особенно ярко проявляется при выделении агломератов, когда значения ФР увеличиваются за счет более выраженной структурной неоднородности. Таким образом, при анализе наноразмерных пленок железа необходимо учитывать не только геометрические параметры, но и химический состав поверхности, в частности наличие оксидов, которые играют ключевую роль в формировании высокоразвитого рельефа.

Далее нами были исследованы пленки молибдена [5], что позволило расширить представление о влиянии синтеза и методов анализа на фрактальные характеристики поверхностей (см. рисунок, г). В данном исследовании использовались, как и при изучении предыдущего металла, АСМ и СТМ для получения изображений поверхности, на которых оценивалась ФР агломератов. Исследование показало, что ФР для пленок молибдена варьируется в широком диапазоне – от 2,33 до 2,84, что обусловлено как выбором метода получения изображения (АСМ или СТМ), так и масштабом анализа. Полученные результаты подтверждают возможность создания тонких молибденовых пле-

нок с выраженным фрактальным рельефом и свидетельствуют о том, что комбинация синтеза и методов цифровой обработки изображений может дать глубокое представление о корреляциях между фрактальными и физическими свойствами пленок. Эти выводы создают перспективы для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию синтеза и анализа структурных особенностей наноматериалов.

**Сравнительный анализ методов осаждения и значений ФР для тонких пленок титана, железа, молибдена и платины**

Металл	Метод осаждения	Диапазон ФР	Металл	Метод осаждения	Диапазон ФР
Платина	МН	2,12–2,35	Железо	МН	2,28–2,94
Титан	ЭЛО	2,44–2,55	Молибден	МН	2,33–2,84

В данном исследовании выполнен сравнительный анализ морфологии поверхности и ФР наноразмерных пленок четырех металлов: платины, титана, железа и молибдена (см. таблицу). Титановые пленки синтезированы методом ЭЛО, в то время как для железа, молибдена и платины применялся метод МН. Для титана получены значения ФР в узком диапазоне (2,44–2,55), что свидетельствует о стабильном формировании рельефа с умеренным увеличением сложности при росте толщины пленки. Пленки платины, синтезированные методом МН, характеризуются значениями ФР, определенными по данным АСМ в диапазоне 2,28–2,35 и по данным СТМ – от 2,12 до 2,26. В случае железных пленок значение ФР варьируется в более широком диапазоне (от 2,28 до 2,94), что обусловлено влиянием условий осаждения, наличием оксидов на поверхности и процессами агломерации, особенно при выделении отдельных структурных элементов с использованием методов АСМ и СТМ. Молибденовые пленки демонстрируют ФР в диапазоне 2,33–2,84. Полученные значения зависят от выбранной методики измерения (например, «ограничивающих рамок» или «морфологических конвертов») и масштаба исследования, при этом СТМ показывает более стабильные результаты, а АСМ – большую чувствительность к изменениям толщины пленки при анализе на наноуровне.

**Заключение.** Таким образом, сравнение результатов по исследуемым в данной работе металлам позволяет сделать вывод, что выбор метода осаждения, а также особенности технологического процесса (например, наличие оксидов, агломерация, цифровая обработка изображений) существенно влияют на значения ФР и, соответственно, на морфологию поверхности пленок. Эти результаты подчеркивают важность оптимизации синтеза и методов анализа для разработки материалов с заданными функциональными характеристиками. В частности, метод МН на примере пленок молибдена и железа показал возможность создания более сложного фрактального рельефа, а на примере пленок платины, наоборот, получены самые низкие значения ФР.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

## Литература

1. Сдобняков, Н. Ю. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях : моногр. / Н. Ю. Сдобняков, А. С. Антонов, Д. В. Иванов. – Тверь : Твер. гос. ун-т, 2019. – 168 с.
2. Получение наноразмерных пленок платины, обладающих фрактальными свойствами / Д. В. Иванов, А. С. Антонов, Е. М. Семенова [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 73–88.
3. Determination of the fractal size of titanium films at different scales / D. V. Ivanov, A. S. Antonov, E. M. Semenova [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1758. – P. 012013-1–012013-6.
4. Комплексный подход к изучению фрактальных структур на поверхности железа / А. С. Антонов, Н. Ю. Сдобняков, В. А. Анофриев [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 7–23.
5. Fractal relief on the surface of molybdenum films / V. A. Anofriev, N. Yu. Sdobnyakov, A. S. Antonov [et al.] // Proceedings of the 2025 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, St. Petersburg, 28–30 Jan. 2025 / St. Petersburg : Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, 2025. – P. 958–963.

УДК 538.971

### ФТОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ Cu(111) ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛ C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> И CaF<sub>2</sub>

В. О. Суров

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*Обнаружен рост двух типов F-индуцированных структур с тришестиугольной симметрией на поверхности Cu(111) после напыления молекул фторфуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>. Экспериментально полученные данные были подтверждены с использованием вычислений на основе теории функционала плотности.*

**Ключевые слова:** поверхность, медь, фторирование, фторфуллерены.

**Введение.** В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных адсорбции галогенов (Cl [1], Br [2], I [3]) на поверхностях металлов, в то время как структурные изменения, вызванные наиболее активным галогеном (F), начали изучаться сравнительно недавно [4], что связано с токсичностью фтора, его негативным влиянием на сверхвысоковакуумные системы и сложностью получения в микроскопических дозах. Первое сообщение о синтезе CuF в структуре сфалерита было опубликовано в 1933 г. [5], однако последующего экспериментального подтверждения данная работа не получила, из-за чего споры о существовании устойчивого соединения CuF продолжают до сих пор. В работе [6] было предсказано существование кристалла CuF с гексагональной симметрией. Поэтому в качестве подложки для роста фторо-



вых пленок логично выбрать поверхность Cu(111), имеющую аналогичную симметрию. Практический интерес к F-индуцированным структурам обусловлен возможностью создания фторидных компактных батарей с высокой плотностью энергии, работающих путем фторирования и дефторирования активных материалов [7].

**Экспериментальная установка.** Чистая поверхность монокристалла Cu(111) была получена в условиях сверхвысокого вакуума циклами бомбардировок ионами аргона  $\text{Ar}^+$  с энергией 1 кэВ и отжига при температуре 923 К в течение 2–3 ч.

В качестве транспортных молекул для напыления фтора на поверхность платины были выбраны молекулы фторфуллеренов  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ , так как они не обладают высокой токсичностью и высокой коррозионной активностью по сравнению с молекулами  $\text{F}_2$ . Осаждение молекул фторфуллеренов производилось при помощи ячейки Кнудсена на чистую поверхность Cu(111) при комнатной температуре. В ходе осаждения давление в системе не превышало  $1,8 \cdot 10^{-10}$  мбар. Скорость осаждения была выбрана равной 0,03 МС/мин (МС – монослой).

Исследование поверхности производилось методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре.

**Результаты и обсуждение.** При нанесении молекул фторфуллеренов на поверхность Cu(111) со степенью покрытия 0,3 МС методом сканирующей туннельной микроскопии было показано, что спустя некоторое время после адсорбции молекулы  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  начинают терять атомы фтора. Атомы фтора, отсоединяясь от углеродного каркаса фуллерепа, начинают диффундировать по поверхности платины, образуя двумерный газ. С течением времени этот двумерный газ конденсируется, взаимодействуя с поверхностью Cu(111) и образуя фтор-индуцированные структуры (рис. 1).

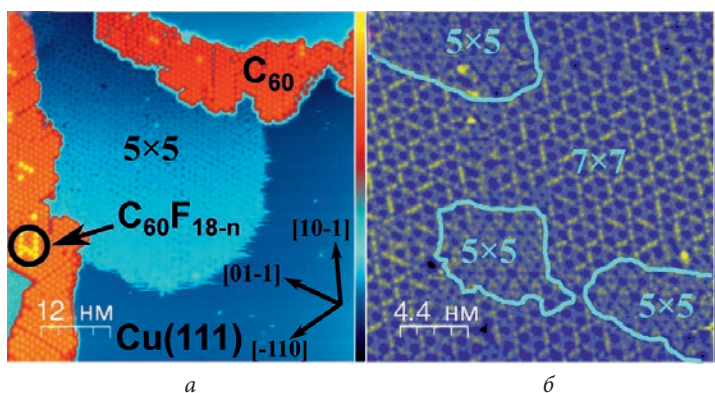


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности Cu(111), островков с молекулами  $\text{C}_{60}$  (а) и  $\text{C}_{60}\text{F}_{18-n}$  (яркие пятна) и F-индуцированной сверхструктурой  $5 \times 5$ ;  $U_t = -1,8$  В,  $I_t = 19$  пА (а). СТМ-изображение, показывающее сосуществование F-индуцированных сверхструктур  $5 \times 5$  и  $7 \times 7$  на поверхности Cu(111);  $U_t = -300$  мВ,  $I_t = 250$  пА (б)

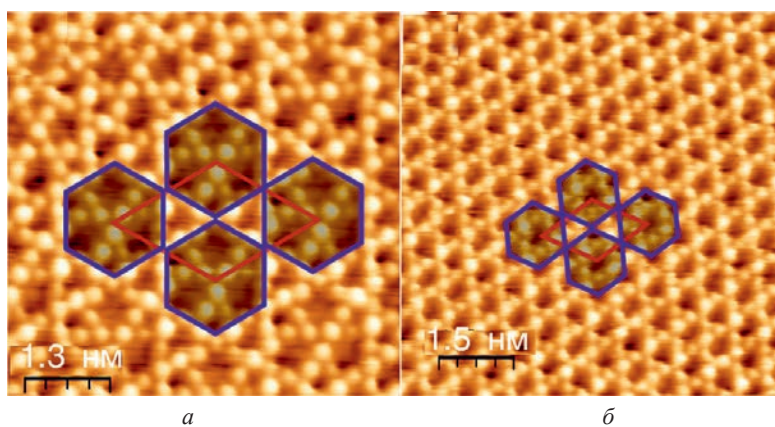


Рис. 2. СТМ-изображения через 28 ч после нанесения: *a* – Cu(111)-(7×7)-F,  $U_t = -100$  мВ,  $I_t = 100$  пА; *б* – Cu(111)-(5×5)-F,  $U_t = -200$  мВ,  $I_t = 30$  пА. Элементарные ячейки для обеих структур отмечены красными ромбами. Синим цветом отмечены соты тришестиугольной решетки

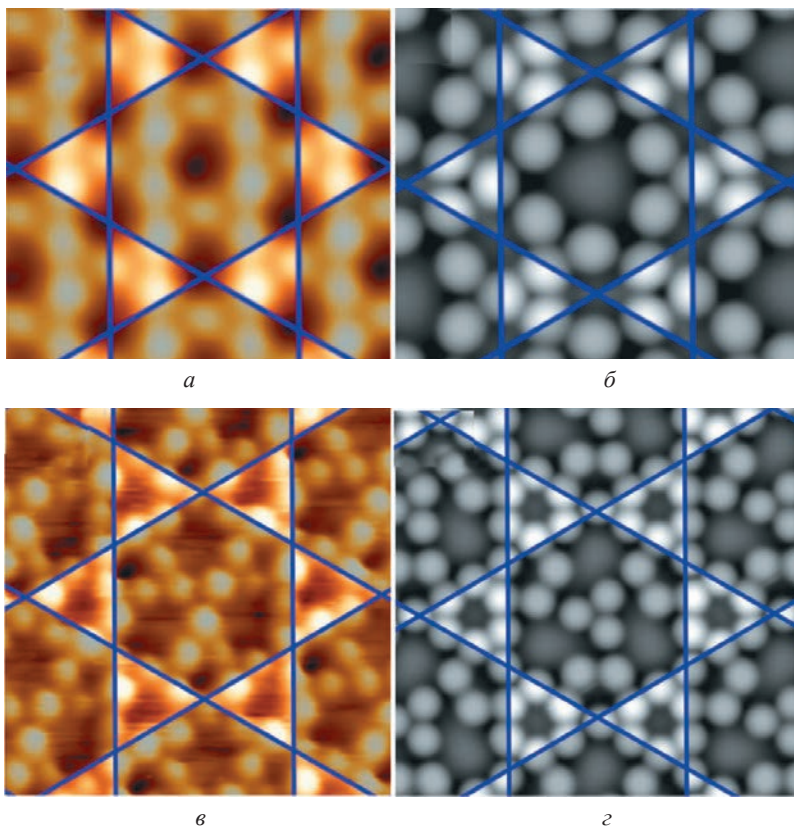


Рис. 3. *a, в* – СТМ-изображения Cu(111)-(5×5)-F ( $U_t = -200$  мВ;  $I_t = 400$  пА) и Cu(111)-(7×7)-F ( $U_t = -400$  мВ;  $I_t = 500$  пА); *б, г* – смоделированные изображения поверхностей Cu(111)-(5×5)-F и Cu(111)-(7×7)-F

Детальное изучение СТМ-изображений выявило два типа сосуществующих структур: Cu(111)-(7×7)-F и Cu(111)-(5×5)-F с периодами  $(17,5 \pm 0,5)$  Å и  $(12,9 \pm 0,5)$  Å соответственно (рис. 1, б). Несмотря на тот факт, что выросшие структуры с хорошей точностью повторяют периодичность поверхности Cu(111), их вращательная симметрия соответствует тришестиугольной решетке с p-3 симметрией (рис. 2). Полученные структуры оказались устойчивыми: СТМ-изображение структур с атомарным разрешением наблюдалось и через 10 дней.

Для подтверждения расположения атомов фтора на поверхности Cu(111) были проведены вычисления с использованием метода теории функционала плотности (*DFT*). Численные расчеты показали, что для одиночного атома фтора положение *fcc* с  $E_{ads} = -4,250$  эВ является приоритетным для адсорбции. Моделирование сверхрешетки с начальным расположением атомов в виде тришестиугольной решетки соответствует СТМ-изображениям (рис. 3). Также численные расчеты показали, что энергия адсорбции, приходящаяся на один атом фтора для поверхностей Cu(111)-(7×7)-F и Cu(111)-(5×5)-F, отличается на 0,011 эВ, что объясняет одновременное наблюдение этих структур в СТМ-экспериментах.

**Закключение.** Таким образом, было показано, что при осаждении молекул фторфуллеренов на поверхность Cu(111) при комнатной температуре происходит отсоединение атомов фтора от углеродного каркаса с образованием на ней тришестиугольных структур Cu(111)-(7×7)-F и Cu(111)-(5×5)-F. Численное моделирование методом *DFT* подтверждает данные, полученные в эксперименте.

Несмотря на удобство использования молекул фторфуллеренов для фторирования поверхности металлов, они обладают существенным недостатком – невозможностью рассмотрения процесса с большой степенью покрытия поверхности из-за того, что молекулы фуллеренов легко присоединяются к поверхности металла и не позволяют исследовать F-индуцированные структуры со степенью покрытия, близкой к монослойной. Следующим логическим шагом в исследовании данного процесса является создание источника для напыления фтора на поверхность, который не использует промежуточные молекулы для осуществления транспорта атомов фтора на поверхность. Перспективным источником, у которого отсутствуют описанные выше недостатки, представляется источник, основанный на электролизе молекул  $\text{CaF}_2$ . Данный источник уже сконструирован в лаборатории и проходит тестовые испытания.

*Автор является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики «Базис».*

## Литература

1. Structural transformations of Cu(110) surface induced by adsorption of molecular chlorine / B. V. Andryushechkin, V. V. Cherkez, T. V. Pavlova [et al.] // Surface Science. – 2013. – Vol. 608. – P. 135–145.
2. Voltammetry, Charge Displacement Experiments, and Scanning Tunneling Microscopy of the Pt(100)–Br System / J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu [et al.] // Langmuir. – 1997. – Vol. 13, No. 11. – P. 3016–3023.

3. Andryushechkin, B. V. Atomic structure of chemisorbed iodine layer on Cu(110) / B. V. Andryushechkin, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga // Surface science. – 2002. – Vol. 584, No. 2–3. – P. 278–286.
4. Fluorinated Fullerene Molecule on Cu(001) Surface as a Controllable Source of Fluorine Atoms / A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, No. 42. – P. 24454–24458.
5. Ebert, F. Kristallstrukturen von Fluoriden. II. HgF, HgF<sub>2</sub>, CuF und CuF<sub>2</sub> / F. Ebert, H. Woitinek // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1933. – Vol. 210, iss. 3. – P. 269–272.
6. Evolutionary Algorithm-Based Crystal Structure Prediction for Copper (I) Fluoride / M. S. Kuklin, L. Maschio, D. Usvyat [et al.] // Chemistry–A European Journal. – 2019. – Vol. 25, No. 49. – P. 11528–11537.
7. Fluoride-ion shuttle battery with high volumetric energy density / H. Nakano, T. Matsunaga, T. Mori [et al.] // Chemistry of Materials. – 2020. – Vol. 33, No. 1. – P. 459–466.

УДК 666.7:66.083;535.8;535.24

## МОДИФИКАЦИЯ КАНТИЛЕВЕРА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА БОР-УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ

**А. А. Быков, С. Ю. Краснобородько, О. В. Польщикова,  
Д. А. Журавлёв, А. А. Корнеева, Ю. Е. Высоких**

*Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва, Россия*

*Атомно-силовая микроскопия широко применяется в различных областях промышленности, электроники, а также при исследовании биообъектов. Ключевым элементом атомно-силовых устройств является кантилевер (зонд), представляющий собой кремниевую консоль с острой иглой на незакрепленном конце. Представленная работа направлена на исследование перспективных материалов, позволяющих расширять возможности атомно-силовой микроскопии за счет повышения износостойкости и увеличения проводимости покрытий зондов. Перспективным покрытием, имеющим высокую твердость и проводимость, является покрытие, полученное из соединений бора и углерода при их различных концентрациях. В работе проведена модификация зонда атомно-силового микроскопа нанесением защитного покрытия, имеющего алмазоподобные свойства и достаточно хорошую вольтамперную характеристику. Зонды с алмазоподобным покрытием, полученным в данной работе, сопоставимы по своим свойствам с характеристиками зондов, имеющих покрытие из карбида вольфрама.*

**Ключевые слова:** алмазоподобные пленки, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** В атомно-силовой микроскопии (АСМ) существует актуальная задача продления срока службы иглы, взаимодействующей с поверхностью измеряемого образца. Применение методов АСМ в промышленности для ис-



следования морфологии поверхности, определения механических свойств требует высокой износостойкости кантилеверов. Для областей электроники и нанотехнологий наиболее важным фактором является проводимость зондов атомно-силовых микроскопов. Для исследований биообъектов в таких областях, как вирусология, микробиология, цитология и других, важна повторяемость экспериментов и, следовательно, постоянство характеристик кантилеверов на протяжении длительного времени. К наиболее распространенным покрытиям зондов относится платина (Pt), карбид вольфрама ( $W_2C$ ), золото (Au), нитрид титана (TiN) и реже оксид титана (TiO), вольфрам (W) и хром (Cr). Однако алмазоподобные покрытия могут быть и проводящими [1–6]. К преимуществам таких покрытий также можно отнести их высокую чувствительность за счет улучшения упругих свойств зонда вне зависимости от их геометрии по сравнению с кремниевыми зондами [7].

Для создания алмазоподобных электропроводящих пленок применяются неорганические соединения углерода, легированные азотом либо бором. Гетероалмазные соединения углерода и бора при различных концентрациях могут образовывать пленку с количеством  $sp^3$ -связей, достаточным для получения покрытия, близкого по своим свойствам к алмазу. К таким свойствам относятся высокая теплопроводность, твердость, электрическая проводимость. Проводимость возникает в результате легирования алмазной кристаллической решетки ионами бора или азота, благодаря чему покрытия по своим свойствам становятся схожи с полупроводниками p-типа.

Пленки на рабочую поверхность кантилевера наносят различными способами, такими как напыление наночастиц источником ионных кластеров, химическое осаждение из газовой фазы, а также вакуумное лазерное напыление. Последний метод является наиболее простым из упомянутых с точки зрения подготовки процесса и самого напыления.

**Материалы и методы исследования.** Эксперимент с напылением пленки на кантилевер проводился в вакуумной камере при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  Па методом лазерного напыления. Смесь бора и углерода ( $BC_3$ ) прессовалась в мишень диаметром 6 мм и толщиной 4 мм. Испарение материала мишени производилось при помощи лазерного импульсного излучения с длиной волны 532 нм, пятно лазера перемещалось по поверхности мишени для обеспечения равномерности покрытия. Материал  $BC_3$  осаждался на рабочую поверхность кантилевера, образуя защитный электропроводящий слой. Для улучшения адгезии модифицируемый зонд дополнительно подогревался инфракрасным радиационным методом.

Принадлежность пленок к алмазоподобным проверялась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния путем детектирования алмазоподобных графитовых фаз по характерным спектральным пикам. Исследование полученных покрытий зондов производилось путем одновременного напыления покрытия на зонд и на подложку из стекла, что упрощало исследование пленки и контроль ее толщины. Сканирование поверхности контрольных об-



разцов проводилось на атомно-силовом микроскопе (Ntegra Prima, ООО «НТ-МДТ») с использованием контактного зонда модели HA\_NC с проводящим покрытием из карбида дивольфрама ( $W_2C$ ), широко применяемого в атомно-силовой микроскопии, и кремниевого зонда, модифицированного пленкой  $BC_3$ . Оптические свойства пленки определены при помощи цифровой голографической микроскопии (ЦГМ). Подробное описание использованной схемы ЦГМ, методики измерения и алгоритма цифровой обработки изображений представлено в работе [8]. В эксперименте использовалось низкокогерентное излучение генератора суперконтинуума (SCLS-PS-VIS, ООО «Солитон Фото-никс»), которое пропусклось через акустооптический фильтр (АОФ, НТЦ УП РАН) с целью выделения узкой спектральной полосы ( $\Delta\lambda = 3,1$  нм) с центральной длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм.

**Результаты и обсуждение.** Спектры регистрировались напрямую с рабочей поверхности зонда из кремния. При обработке результатов сигнал от кремния был математически вычтен. Спектр (рис. 1, *а*) полученной в ходе работы пленки обладает двумя выраженными экстремумами: *D*-пиком  $1325\text{ см}^{-1}$  и *G*-пиком  $1554\text{ см}^{-1}$ , также присутствует пик в области  $1441\text{ см}^{-1}$  в неявном виде, что говорит о наличии графитовой фазы. Пик в области  $1325\text{ см}^{-1}$  говорит о присутствии в составе пленки алмазоподобной фазы с высоким содержанием  $sp^3$ -связей, и его положение сильно зависит от содержания бора. Высокоэнергетический *G*-пик  $1554\text{ см}^{-1}$  аналогичен пику графена и имеет слабую зависимость от содержания бора.

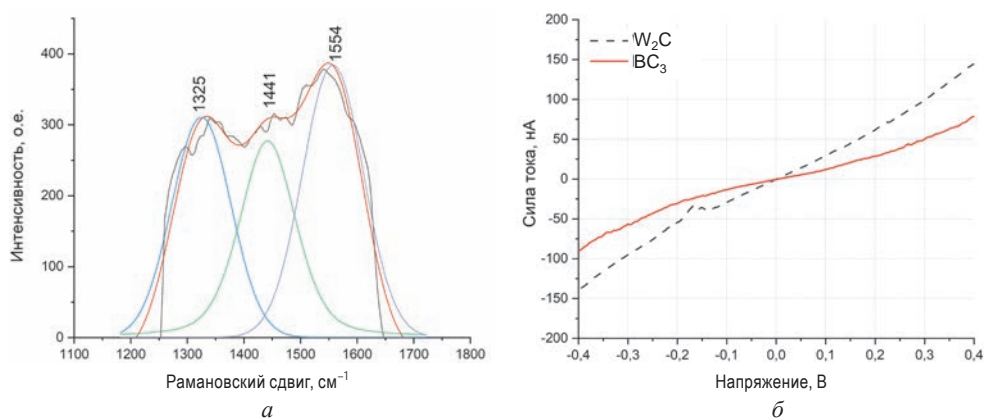


Рис. 1. *а* – спектр комбинационного рассеяния пленки  $BC_3$ ; *б* – кривые ВАХ для образца высокоориентированного пиролитического графита и пленки  $BC_3$

Для регистрации проводимости пленки (рис. 1, *б*) использовалась методика картирования сопротивления растекания с подачей на образец напряжения смещения 0,5 В и измерением тока через образец в каждой точке сканирования одновременно с получением данных о рельефе поверхности. В качестве эталонного электропроводящего образца использовался высокоориентированный

пиролитический графит (ВОПГ), обладающий атомарно-гладкой поверхностью с известным показателем проводимости. Получены графики вольт-амперной характеристики (ВАХ) для зондов с защитным покрытием  $W_2C$  и пленкой  $BC_3$  (рис. 1, б). Согласно полученным значениям, сопротивление пленки  $BC_3$  составило 5,21 МОм, а сопротивление  $W_2C$  – 2,94 МОм.

Толщина покрытия  $h$ , напыленного на оптическое стекло марки КУ-1, была измерена с помощью АСМ на небольшом выделенном участке (рис. 2, а). Этот же участок исследовался с помощью ЦГМ для определения фазовой задержки  $\Delta\phi$ , внесенной покрытием в световую волну относительно участка без покрытия (рис. 2, б).

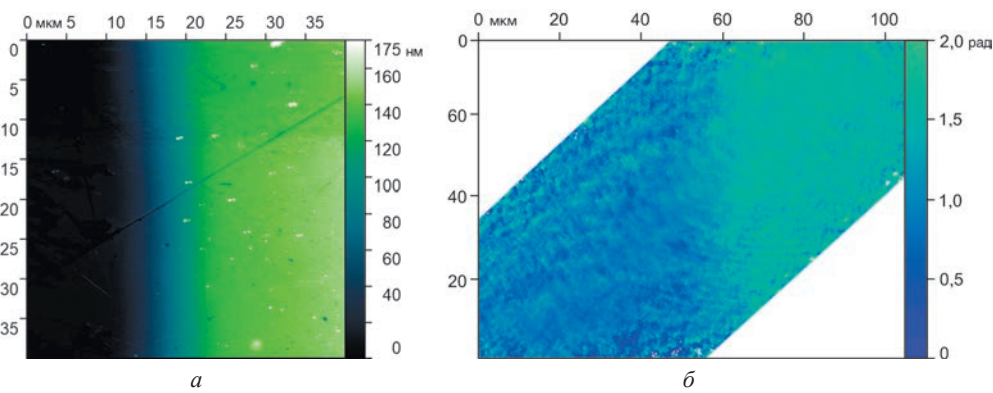


Рис. 2. а – карта толщины покрытия (АСМ); б – карта фазовой задержки (ЦГМ)

Фазовая задержка пропорциональна оптической длине пути света в образце и рассчитывается по формуле [8]:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} h(n_{\text{п}} - n_{\text{с}}), \tag{1}$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $n_{\text{п}}$  и  $n_{\text{с}}$  – показатели преломления покрытия и окружающей среды соответственно (для воздуха  $n_{\text{с}} = 1$ ). По данным измерения толщины  $h$  и фазовой задержки  $\Delta\phi$  с помощью формулы (1) вычислялся показатель преломления покрытия  $n_{\text{п}}$ . Результаты расчета средних значений толщины и фазовой задержки, среднеквадратических отклонений (СКО) и показателя преломления представлены в таблице для трех различных образцов.

Результаты измерений покрытия  $BC_3$  с помощью АСМ и ЦГМ

№ образца	Толщина $h_{\text{ср}}$ , нм (АСМ)	СКО толщины, нм	Фазовая задержка $\Delta\phi_{\text{ср}}$ , рад (ЦГМ)	СКО фазовой задержки, рад	Показатель преломления $n_{\text{п}}$
1	79,6	4,17	0,66	0,06	1,83
2	111,18	7,31	0,96	0,09	1,87
3	156,75	4,73	1,15	0,11	1,74

Рассчитанный показатель преломления может быть интересен для поиска сфер применения покрытия данного типа в оптическом приборостроении. Вариация значения показателя преломления покрытия может быть обусловлена непостоянством условий напыления, например изменением рабочей температуры мишени и ее неоднородности.

**Закключение.** Проведено исследование свойств бор-углеродного состава, осаждаемого при помощи лазерного излучения из твердой мишени на подложку из кремния. Полученная пленка прозрачна, что позволило определить ее коэффициент преломления. Определено, что ее сопротивление ниже, чем у зонда с покрытием  $W_2C$ . Незначительное отличие проводимости пленки  $BC_3$  от  $W_2C$  обусловлено недостаточной степенью легирования углеродного соединения бором. Несмотря на это, в спектральном составе данной пленки выражен  $D$ -пик ( $1325\text{ см}^{-1}$ ), что говорит о наличии алмазоподобной структуры, а проводящие свойства делают перспективным применение таких пленок в качестве защитных проводящих покрытий зондов в АСМ.

*Исследование проведено в рамках работ по Государственному заданию Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН «Разработка импульсных лазерных методов для получения новых наноматериалов в экстремальных условиях и изучения их физических свойств» (FFNS-2025-0007).*

## Литература

1. Lowther, J. E. Potential super-hard phases and the stability of diamond-like boron-carbon structures / J. E. Lowther // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 17, No. 21. – P. 3221–3230.
2. Brazhkin, V. Harder than diamond: Dreams and reality / V. Brazhkin, A. Lyapin, R. Hemley // Philosophical Magazine A. – 2002. – Vol. 82, No. 2. – P. 231–253.
3. Synthesis and characterization of boron-substituted carbons / T. Shirasaki, A. Derre, M. Menetrier [et al.] // Carbon. – 2000. – Vol. 38, No. 10 – P. 1461–1467.
4.  $\sigma$ -states contribution to the conductivity of  $BC_3$  / R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, S. G. Louie, D. Tománek // Solid State Communications. – 1988. – Vol. 67, No. 5. – P. 515–518.
5. Kraft, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material / A. Kraft // International Journal of Electrochemical Science. – 2007. – Vol. 2, No. 5. – P. 355–385.
6. Fecko, D. L. The Formation and Oxidation of  $BC_3$ , a New Graphitelike Material / D. L. Fecko, L. E. Jones, P. A. Thrower // Carbon. – 1993. – Vol. 31, No. 4. – P. 637–644.
7. Comparing silicon and diamond microcantilevers based sensors for detection of added mass and stiffness changes / M. Possas, L. Rousseau, F. Ghassemi [et al.] // Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 120 – P. 1115–1119.
8. Multi-wavelength off-axis digital holographic microscopy with broadly tunable low-coherent sources: theory, performance and limitations / A. V. Gorevoy, O. Polschikova, A. Machikhin, E. Stoykova // Journal of Optics. – 2022. – Vol. 24, No. 11. – Art. 115701.

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ – СЕЛЕН

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

*Методами атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности и механические свойства пленок фуллерит – селен с разной атомной долей Se. При конденсации в вакууме на подложках из монокристаллического кремния формируются однородные наноразмерные пленки со средней арифметической шероховатостью от 1,6 до 3,5 нм в зависимости от атомной доли металла, при этом латеральный размер структурных элементов уменьшается с 38 до 28 нм при увеличении атомной доли селена в пленках от 4 до 8 %. Методом прыжковой атомно-силовой микроскопии установлена зависимость модуля упругости и коэффициента жесткости пленок фуллерит – селен от атомной доли селена.*

**Ключевые слова:** пленки фуллерит – селен, прыжковая атомно-силовая микроскопия, модуль упругости.

**Введение.** Изучение взаимодействия атомов различных химических элементов с молекулами фуллеренов вызывает научный и практический интерес. Благодаря большому параметру кристаллической решетки (1,402 нм) в междоузлия фуллерита могут внедриться атомы многих металлов и полупроводников, образуя новые соединения с интересными свойствами. Диаметр атома селена составляет 0,206 нм, а диаметр октаэдрических и тетраэдрических полостей в решетке фуллерита  $C_{60}$  составляют 0,4142 и 0,2247 нм соответственно [1].

Целью настоящей работы является исследование методами атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности и механических свойств пленок фуллерит – селен с разной атомной долей металла.

**Результаты и обсуждение.** Пленки фуллерит – селен получены методом резистивного испарения в вакууме на установке ВУП-5М. Из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов селена и молекул  $C_{60}$  пленки осаждались на окисленные монокристаллические кремниевые пластины с ориентацией поверхности (100). Для напыления использовался фуллеритовый порошок чистоты 99,9 % и химически чистый селен. Получены пленки фуллерит – селен с атомной долей Se 4, 6, 8 %. Толщина пленок составила 400 нм. Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NEXT II в амплитудно-модуляционном режиме методом постоянной силы. Использовались бесконтактные кантилеверы висцерного типа с радиусом закругления зонда 3 нм. Для определения механических свойств

### Механические свойства пленок C<sub>60</sub>-Se

Атомная доля Se в пленках C <sub>60</sub> -Se, ат.%	Средняя арифметическая шероховатость, нм	Средний модуль Юнга, МПа	Средняя величина сигнала, пропорционального коэффициенту жесткости пленки, нА/нм
4	1,6	923,6 ± 95,3	54,2 ± 1,3
6	1,9	605,6 ± 89,5	52,9 ± 2,6
8	3,5	426,7 ± 43,2	48,3 ± 3,2

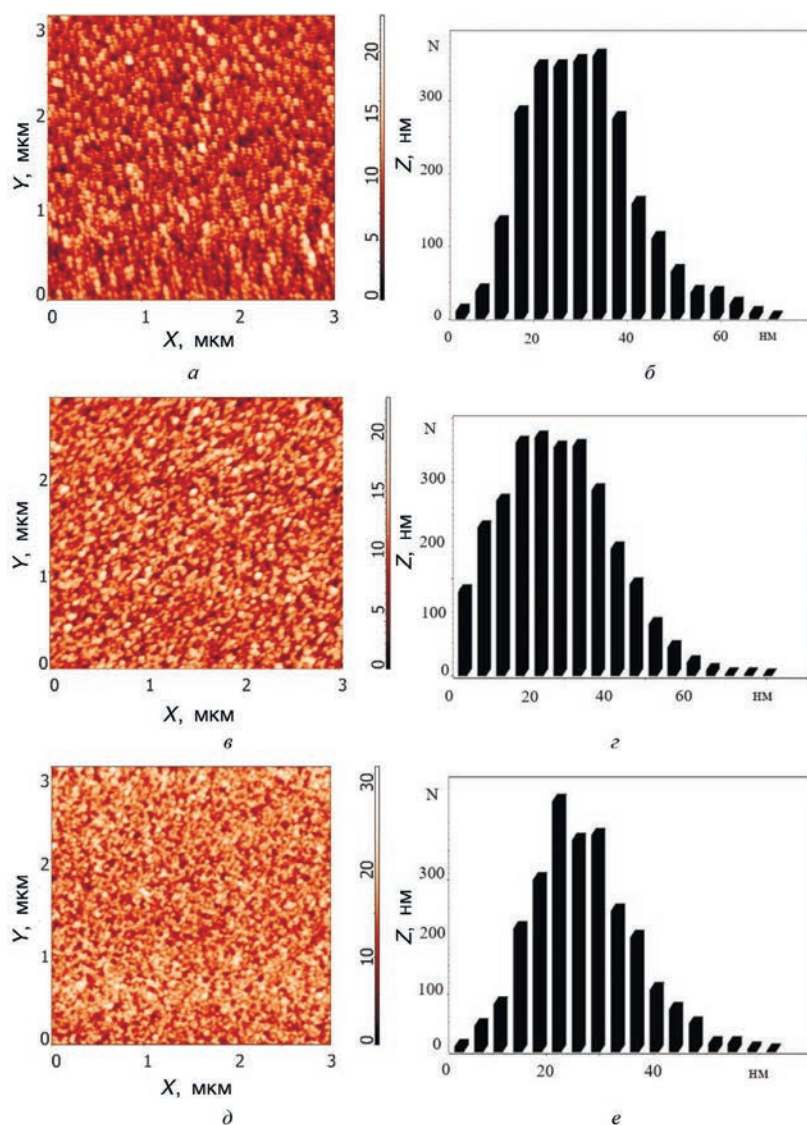


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности (а, в, д) и гистограммы латерального диаметра частиц (б, з, е) пленок фуллерит – селен с разной атомной долей Se: а, б – 4 %; в, з – 6 %; д, е – 8 %



пленок (модуля упругости и коэффициента жесткости) использовалась прыжковая АСМ [2, 3]. Принцип работы прыжковой АСМ заключается в последовательном снятии и обработке силовых кривых в каждой точке измерения в процессе сканирования. Для этого расстояние зонд – образец при сканировании изменяется по квазигармоническому закону с частотой порядка кГц. Таким образом, зонд испытывает силовое взаимодействие с образцом тысячи раз в секунду. Анализ кривых сила – расстояние позволяет отображать карты морфологических и наномеханических свойств образца с высоким пространственным разрешением и минимизированными латеральными силами.

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении на кремниевую подложку формируется однородная нанокристаллическая структура пленок фуллерит – селен (рис. 1), при этом средняя арифметическая шероховатость увеличивается от 1,6 нм до 3,5 нм при увеличении атомной доли Se от 4 до 8 ат.% соответственно (см. таблицу). Латеральный размер частиц составляет 38, 35 и 28 нм в пленках фуллерита с атомной долей селена 4, 6 и 8 % соответственно. Уменьшение размера частиц при увеличении атомной доли селена в пленках обусловлено ограничением диффузионной подвижности

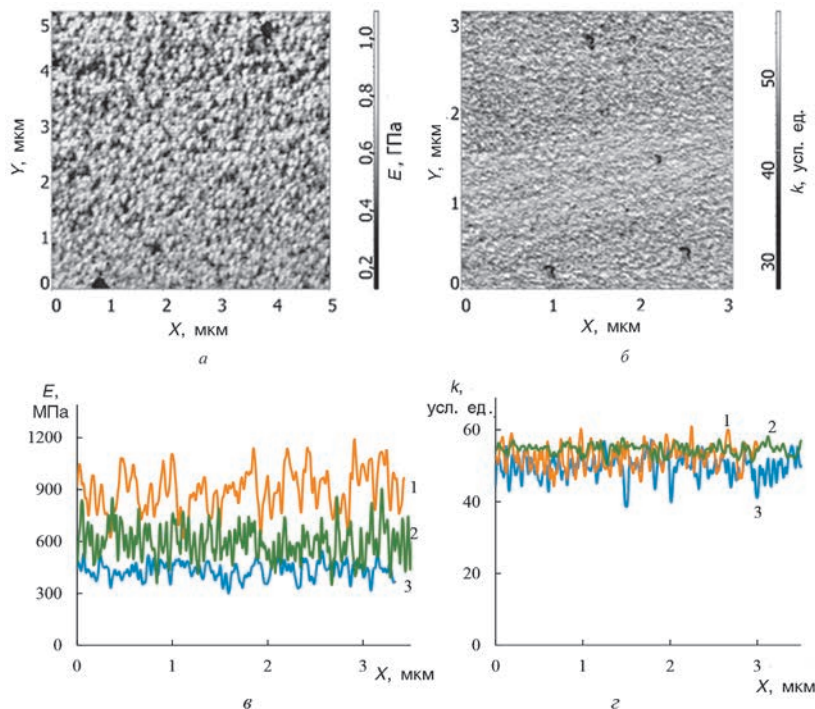


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок фуллерит – селен с разной атомной долей Se: а – модуль упругости; б – сигнал, пропорциональный коэффициенту жесткости; в, г – профили сечения соответственно модуля упругости и коэффициента жесткости вдоль произвольно заданной линии; а, б – 6 % Se; в, г: график 1 – 4 % Se; график 2 – 6 % Se; график 3 – 8 % Se

молекул фуллерена атомами Se. Эффект уменьшения размера структурных элементов с ростом доли легирующего элемента наблюдался ранее в системах  $C_{60}$ -Al,  $C_{60}$ -Sn,  $C_{60}$ -Bi [4–6].

Методом прыжковой АСМ проведено картирование и определение средних значений (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм) модуля упругости и сигнала, пропорционального коэффициенту жесткости, пленок фуллерит – селен с разной атомной долей Se. Установлено, что селен приводит к снижению модуля упругости композитных пленок при увеличении атомной доли (рис. 2, в), при этом коэффициент жесткости изменяется в пределах погрешности эксперимента (см. таблицу).

**Закключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока Se и  $C_{60}$  на окисленные кремниевые подложки пленки фуллерит – селен с атомной долей металла 4, 6 и 8 % имеют однородную нанокристаллическую структуру с латеральным размером 38, 36 и 28 нм соответственно, при этом модуль упругости пленок уменьшается при увеличении атомной доли селена.

## Литература

1. Местечкин, М. М. Заполнение тригональных вакансий и пространственное строение суперфуллеридов / М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман // Журнал структурной химии. – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 1122–1129.
2. Сканирующая прыжковая микроскопия для исследования электромеханических свойств мягких объектов / В. В. Атепалихин, А. С. Калинин, С. И. Леесмент [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81, № 12. – С. 1715–1719.
3. Minimizing tip-sample forces in jumping mode atomic force microscopy in liquid / A. Ortega-Esteban, I. Horcas, M. Hernando-Pérez [et al.] // Ultramicroscopy. – 2012. – Vol. 114. – P. 56–61.
4. Baran, L. V. The Influence of the Atomic Part of Metal on the Surface Roughness and Electrical Resistance of Fullerite-Bismuth Films / L. V. Baran // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2022. – Vol. 58, No. 1. – P. 28–34.
5. Баран, Л. В. Структурно-фазовое состояние и локальные механические свойства пленок фуллерит – алюминий с разной атомной долей металла / Л. В. Баран // Перспективные материалы. – 2014. – № 12. – С. 51–58.
6. Баран, Л. В. Структурно-фазовое состояние пленок фуллерит – олово с различной атомной долей металла / Л. В. Баран // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 260–268.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiN и AlN

А. В. Хабарова<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, А. Л. Николаев<sup>2</sup>,  
Е. В. Садырин<sup>2</sup>, С. С. Волков<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

*Исследованы структура и физико-механические свойства покрытий TiN и AlN, осажженных магнетронным методом при различных технологических режимах. Увеличение потока азота существенно влияет на формирование типа структуры, размера зерен и шероховатости поверхности покрытий. Определено оптимальное сочетание параметров осаждения покрытий TiN и AlN для достижения низкой шероховатости поверхности и высоких физико-механических свойств.*

**Ключевые слова:** покрытие TiN, покрытие AlN, магнетронное распыление, шероховатость, модуль упругости, микротвердость.

**Введение.** Создание функциональных покрытий, обладающих высокой твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью и оптимальными физико-механическими характеристиками, становится важным условием для повышения надежности и долговечности различных изделий [1]. Такие материалы, как нитрид титана (TiN) и нитрид алюминия (AlN), сочетают в себе уникальные свойства для решения различных задач в машиностроении, электронике и микроэлектронике. TiN имеет низкое удельное сопротивление, высокий коэффициент пропускания в видимой части спектра, высокий коэффициент отражения в инфракрасной части спектра, высокую твердость и износостойкость, хорошую химическую инертность, а также устойчивость к коррозии [2]. AlN, обладая высокой теплопроводностью, стабильностью при высоких температурах и диэлектрическими свойствами, находит применение в системах охлаждения, электронных компонентах и термически управляемых устройствах [3]. Исследование их физико-механических и трибологических характеристик позволяет выявить оптимальные режимы осаждения и создать покрытия с улучшенным комплексом свойств [4]. Магнетронное осаждение как метод нанесения тонких покрытий обеспечивает высокую однородность покрытия, точный контроль формируемой микроструктуры и возможность создания многослойных систем [5]. Изучение влияния технологических параметров данного метода на характеристики TiN и AlN является важным этапом в разработке современных материалов с заданными эксплуатационными параметрами.

**Материалы и методы.** Тонкие покрытия TiN и AlN осаждали вакуумно-магнетронным методом с использованием системы VSM 100 (ROBVAC, Россия) при постоянном давлении в камере 0,78 Па за 40 мин. В качестве подложки использованы кремниевые пластины ориентации (100). Мощность распыления для покрытий AlN составляла 100 и 150 Вт, температура – 20 °С и 100 °С. Поток азота варьировался для первой группы от 1 до 5 см<sup>3</sup>/мин с шагом 1 см<sup>3</sup>/мин, а для второй группы – от 0,75 до 3,75 см<sup>3</sup>/мин с шагом 0,75 см<sup>3</sup>/мин. При напылении покрытий TiN поддерживалась постоянная температура 200 °С. Для первой группы покрытий TiN поток азота составил 1 см<sup>3</sup>/мин, 3, 10, 15 см<sup>3</sup>/мин при мощности 465 Вт, для второй группы поток азота изменялся от 1 до 2 см<sup>3</sup>/мин с шагом 0,5 см<sup>3</sup>/мин при мощности 300 и 465 Вт, для третьей группы – поток азота 1 и 2 см<sup>3</sup>/мин при мощности 200 Вт.

Исследование особенностей микроструктуры проведено на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce QNM с использованием кремниевых кантилеверов.

Определение физико-механических свойств тонких покрытий TiN и AlN проведено на наноинденторе модели 750 Ubi (Hysitron, США). Использовался алмазный индентор конической формы с радиусом закругления острия 226 нм. Индентирование проводили по 9 точек на каждом покрытии. Максимальная глубина отпечатка индентирования не превышала 10 % от толщины покрытия [6].

**Результаты и обсуждение.** Исследования поверхности методом АСМ показали различия структуры и шероховатости образцов с покрытиями AlN, осажденных при различных технологических параметрах [7]. Структура образцов в первой группе состоит из многогранных кристаллитов, размер которых уменьшается при повышении потока азота от 1 до 2 см<sup>3</sup>/мин. На покрытии AlN, осажденном при потоке азота 1 см<sup>3</sup>/мин, преобладают кристаллиты размером 0,7–1,0 мкм. На покрытии, осажденном при 2 см<sup>3</sup>/мин, их количество значительно уменьшается и распределение по поверхности происходит равномерно, их размер составляет 50–250 нм. Дальнейшее увеличение потока азота до 3–5 см<sup>3</sup>/мин приводит к изменению структуры поверхности с кристаллитной на зернистую, что влияет на снижение значений шероховатости. Покрытия AlN, осажденные при потоке азота 2 и 3 см<sup>3</sup>/мин, имеют незначительное количество кристаллитов на поверхности. Во второй группе покрытия AlN, осажденные при потоке азота 0,75 и 2 см<sup>3</sup>/мин, имеют структуру, представленную кристаллитами размером от 500 нм и менее. На поверхности образца с покрытием AlN, осажденном при 1,50 см<sup>3</sup>/мин, присутствуют кристаллиты вытянутой ромбовидной формы размером от 20 до 300 нм. С увеличением потока азота до 3 см<sup>3</sup>/мин структура меняется на мелкозернистую (размер 10–30 нм) с присутствием кристаллитов (размер 50–200 нм) многогранной, ромбовидной и треугольной формы. Покрытия AlN группы 2 имеют схожие значения шероховатости [7].

Поверхность покрытия TiN первой группы, нанесенного при потоке азота  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ , состоит из пластин с острыми краями. Увеличение потока азота до  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$  приводит к формированию «хлопьевидной» структуры поверхности, а дальнейший рост потока азота в камере  $7\text{--}15 \text{ см}^3/\text{мин}$  позволяет сформировать кристаллиты треугольной формы, размер которых снижается с  $100\text{--}135 \text{ нм}$  до  $82\text{--}121 \text{ нм}$ . Уменьшение мощности распыления с  $465$  до  $300 \text{ Вт}$  при осаждении покрытий TiN второй группы позволило получить структуру, отличающуюся от группы 1. Изменение потока азота на  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$  и снижение мощности до  $300 \text{ Вт}$  приводит к снижению шероховатости практически в  $2,5$  раза – покрытие имеет зернистую структуру, при этом зерна размером  $50\text{--}100 \text{ нм}$  собраны в большие конгломераты, имеющие общий размер  $300\text{--}600 \text{ нм}$ . Увеличение потока азота до  $1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$  образовало на поверхности структуру в виде пластин, грани которых имеют прямоугольную форму. Поток азота в камере  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$  образует мелкозернистую структуру (размер зерна –  $20\text{--}70 \text{ нм}$ ) с включенными кристаллитами ромбовидной формы размером до  $300 \text{ нм}$ . Размер треугольных кристаллитов на покрытии TiN третьей группы, нанесенном при потоке азота  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ , составляет  $80\text{--}100 \text{ нм}$ . Повышение шероховатости связано с наличием на поверхности пластинчатых структур размером до  $500 \text{ нм}$  [8].

При проведении индентирования покрытий AlN с постоянной нагрузкой  $100 \text{ мкН}$  установлено, что для первой группы покрытий AlN модуль упругости возрастает от  $56$  до  $65 \text{ ГПа}$ , а микротвердость  $H$  равна  $(1,1 \pm 0,3) \text{ ГПа}$  при увеличении потока азота в камере до  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ . У второй группы покрытий  $E$  возрастает до  $65 \text{ ГПа}$ , а микротвердость – до  $1,2 \text{ ГПа}$ . Дальнейшее увеличение потока азота до  $3,75 \text{ см}^3/\text{мин}$  приводит к резкому снижению физико-механических свойств первой группы покрытий AlN – модуль упругости снижается до  $21 \text{ ГПа}$  и микротвердость – до  $0,3 \text{ ГПа}$ . Во второй группе покрытий изменение свойств проявилось менее кардинально – прослеживается снижение до  $49 \text{ ГПа}$  и  $1,2 \text{ ГПа}$  соответственно. Увеличение потока азота в камере до  $5 \text{ см}^3/\text{мин}$  во время нанесения первой группы покрытий AlN приводит к существенному изменению физико-механических свойств из-за перемены структуры поверхности (с кристаллитной на зернистую) –  $E = (18 \pm 8) \text{ ГПа}$  и  $H = (0,3 \pm 0,1) \text{ ГПа}$  [7, 9].

Физико-механические свойства покрытий TiN показали зависимость от технологических режимов осаждения. Для покрытия TiN первой группы, нанесенного при потоке азота  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $E$  и  $H$  составляют  $(135 \pm 9) \text{ ГПа}$  и  $(8,1 \pm 0,9) \text{ ГПа}$  соответственно. Увеличение потока азота от  $1$  до  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$  привело к росту  $E$  до  $(184 \pm 11) \text{ ГПа}$  и  $H$  – до  $(15,7 \pm 1,3) \text{ ГПа}$ . Повышение потока азота в диапазоне  $7\text{--}15 \text{ см}^3/\text{мин}$  влияет на снижение физико-механических свойств – покрытие, нанесенное при максимальном потоке азота  $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ , имеет  $E = (101 \pm 4) \text{ ГПа}$  и  $H = (4,5 \pm 0,1) \text{ ГПа}$ . Во второй группе модуль упругости и микротвердость увеличиваются с ростом потока азота – у покрытия TiN, нанесенного при потоке  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ , модуль упругости составил  $(94 \pm 8) \text{ ГПа}$ , а микротвердость –  $(4,7 \pm 0,4) \text{ ГПа}$ . При дальнейшем увеличении до  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$   $E$  и  $H$  увеличились



в 2 и 2,5 раза соответственно, что связано с уменьшением структурных элементов покрытия – зерен и кристаллитов. Покрытие TiN, осажденное при потоке  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$  и 200 Вт (третья группа), имеет значения  $E$  и  $H$ , близкие к значениям покрытия TiN, осажденного при  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$  и 465 Вт (первая группа), и составляют  $(183 \pm 8) \text{ ГПа}$  и  $(13,3 \pm 1,4) \text{ ГПа}$ . Как структура, так и физико-механические свойства покрытия TiN при потоке азота  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$  в третьей группе покрытий схожи с образцами, полученными при  $7\text{--}15 \text{ см}^3/\text{мин}$  в первой группе покрытий, и составляют  $E = (112 \pm 4) \text{ ГПа}$  и  $H = (4,9 \pm 0,2) \text{ ГПа}$  [8, 9].

**Закключение.** Согласно проведенным исследованиям структуры и физико-механических свойств покрытий TiN и AlN, осажденных при различных технологических режимах, установлены комплексы наиболее оптимальных параметров нанесения для достижения высоких значений модуля упругости и микротвердости покрытий. Покрытие TiN, имеющее  $E = (181 \pm 14) \text{ ГПа}$ ,  $H = (11,6 \pm 1,5) \text{ ГПа}$ , нанесено при потоке азота в камере  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ , мощности распыления 300 Вт, температуре  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Покрытие AlN, имеющее  $E = (64,79 \pm 9,37) \text{ ГПа}$ ,  $H = (1,21 \pm 0,2) \text{ ГПа}$ , нанесено при потоке азота в камере  $1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ , мощности распыления 100 Вт, температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T23РНФ-132) и Российского научного фонда (грант № 23-49-10062).*

## Литература

1. Micro-tribo-mechanical properties of nanocrystalline TiN thin films for small scale device applications / D. D. Kumar, R. Jayavel, S. Kalaiselvam [et al.] // Tribology International. – 2015. – Vol. 88. – P. 25–30.
2. Кинетические свойства тонких пленок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления / М. Н. Солован, В. В. Брус, П. Д. Марьянчук [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 11. – С. 2123–2127.
3. Epitaxial growth of AlN films on sapphire via a multilayer structure adopting a low-and high-temperature alternation technique / X. Zhang, F. J. Xu, J. M. Wang [et al.] // CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17, iss. 39. – P. 7496–7499.
4. Comparison of mechanical properties and composition of magnetron sputter and plasma enhanced atomic layer deposition aluminum nitride films / P. Sippola, A. Pyumaki Perros, H. Lipsanen [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2018. – Vol. 36, No. 5. – Art. 051508.
5. Принципы формирования и технологии нанесения износостойких покрытий режущего инструмента : учеб. пособие / В. П. Табаков, А. С. Верещака, С. Н. Григорьев, А. А. Верещака. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ульяновск : Ульян. гос. техн. ун-т, 2023. – 227 с.
6. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М. : Техносфера, 2011. – 752 с.
7. Effect of temperature and deposition power on microstructure and properties of magnetron sputtered thin AlN coatings / V. Lapitskaya, A. Nikolaev, A. Khabarava [et al.] // Journal of Advanced Dielectrics. – 2025. – Vol. 15, No. 4. – Art. 2540004. – DOI: 10.1142/s2010135x25400041.
8. The Influence of Nitrogen Flow on the Stoichiometric Composition, Structure, Mechanical, and Microtribological Properties of TiN Coatings / V. Lapitskaya, A. Nikolaev, A. Khabarava [et al.] // Materials. – 2024. – Vol. 17, No. 1. – Art. 120.

9. Структура и свойства покрытий TiN и AlN, нанесенных магнетронным методом, при изменении потока азота в камере / А. В. Хабарова, В. А. Лапицкая, А. Л. Николаев [и др.] // Вакуумная техника и технологии – 2023 : тр. 30-й Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 20–22 июня 2023 г. / Всерос. науч.-исследоват. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург. гос. электротехн. ун-т «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) [и др.] ; редкол.: Р. А. Тетерук [и др.]. – СПб. : ЛЭТИ, 2023. – С. 203–206.

УДК 541.6;54.057

## МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

М. Д. Сушкевич<sup>1,2</sup>, Е. Г. Петрова<sup>1</sup>, А. А. Рогачев<sup>1</sup>,  
Д. А. Данилова<sup>3</sup>, А. М. Михалко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз  
Республики Беларусь, Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

*Покрытия из полипиррола получены путем полимеризации из газовой фазы в присутствии хлорида железа (III) при комнатной температуре и атмосферном давлении. С помощью методов сканирующей зондовой (СЗМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология и проводимость слоев, полученных при различных концентрациях окислителя. Предложенный метод является перспективным для получения функциональных тонкопленочных электропроводящих покрытий.*

**Ключевые слова:** полипиррол, сканирующая зондовая микроскопия, химическое осаждение из газовой фазы.

**Введение.** В последние годы значительный интерес представляют электропроводящие полимеры (полипиррол, политиофен, полианилин и др.), характеризующиеся уникальными электрофизическими свойствами и низкой токсичностью [1]. Среди данных полимеров особый научно-практический интерес вызывает полипиррол, что связано с его высокой электропроводностью и относительной простотой синтеза. Полипиррол и композиты на его основе находят применение в различных областях, таких как электроника [2], фотокатализ [3], солнечные [4], топливные [5] и сенсорные элементы [1].

Для получения полипиррола, как правило, используются растворные методы синтеза: химическая или электрохимическая полимеризация. Альтернативой им является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Преимуществом CVD является возможность получения конформных покрытий на подложках со сложной геометрией, а также высокая скорость формирования покрытия.

Однако в этом случае требуются достаточно сложные технические средства, обеспечивающие напуск прекурсора и вакуумирование реакционного объема, что снижает доступность данного метода.

*Цель* данной работы – предложить простой в аппаратной реализации способ получения полипиррола путем осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении, а также оценить электропроводность и морфологию получаемых покрытий на микро- и наноуровне.

**Материалы и методы.** Перевод пиррола в паровую фазу осуществляли за счет естественного испарения при 20 °С и атмосферном давлении в герметичном сосуде объемом 720 мл. На кремниевые подложки наносили 100 мкл растворов хлорида железа (III) в этаноле с различными концентрациями (от  $7,5 \cdot 10^{-3}$  до  $50,0 \cdot 10^{-3}$  М) и высушивали, после чего выдерживали 30 мин в сосуде, содержащем насыщенные пары пиррола. Морфологию полипиррольных покрытий исследовали методом СЭМ на растровом электронном микроскопе JCM-6000PLUS Neoscope, а также методом СЗМ на микроскопе Solver P47 PRO (NT-MDT, Russia). Сканирование проводили одновременно в контактном режиме и режиме сопротивления растеканию тока зондом серии CSG01 с проводящим золотым покрытием. В этом случае получали данные о локальной проводимости путем измерения величины тока между образцом и зондом при фиксированном напряжении между ними. Определение средних размеров и поверхностной плотности островков полипиррола на подложках определялось при помощи встроенного пакета функций программы Gwyddion.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 показана типичная морфология покрытий полипиррола, полученных при атмосферном давлении в течение 30 мин. Данные покрытия имеют сплошную складчатую структуру, на которой заметны отдельные частицы с размерами  $\sim 0,5$ – $1,5$  мкм. На рис. 2 (а, б) представлены изображения указанной структуры, полученные методом СЗМ с использованием различных режимов сканирования.

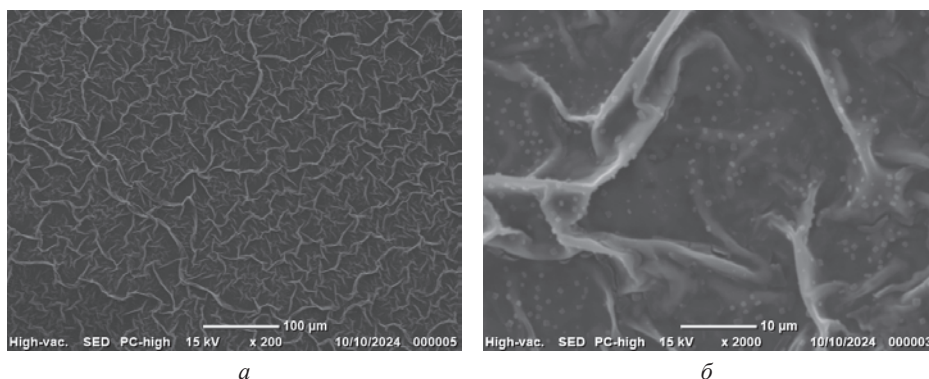


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытия полипиррола, полученного химическим осаждением из газовой фазы при комнатной температуре и атмосферном давлении:  
а – увеличение  $\times 200$ ; б – увеличение  $\times 2000$ . Концентрация хлорида железа –  $7,5 \cdot 10^{-3}$  М

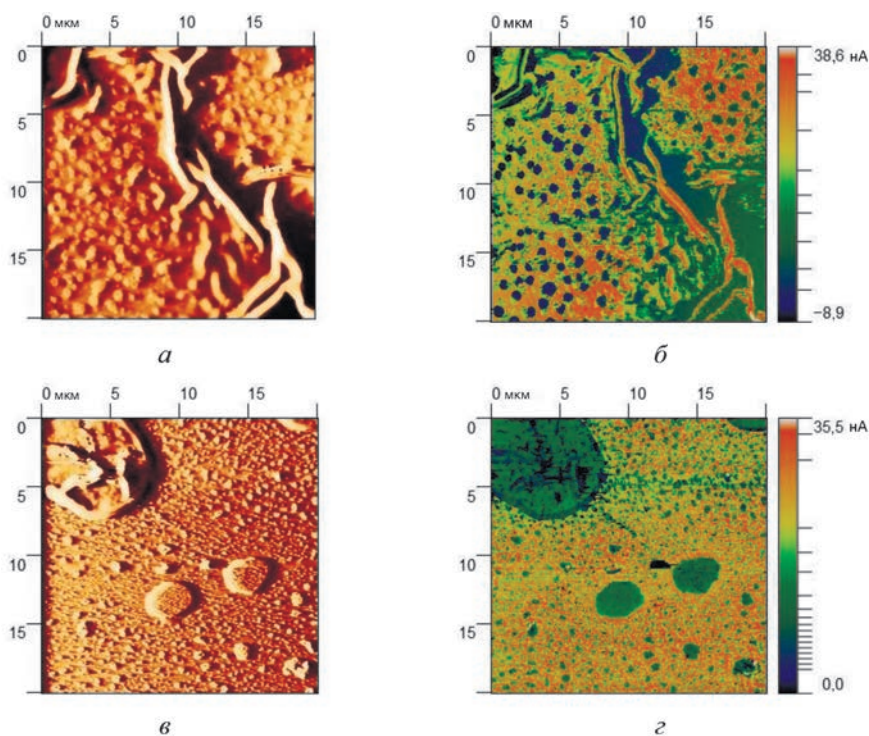


Рис. 2. Морфология и профили распределения значений тока для образцов полипиррола на кремниевых подложках: *а, б* – без маски; *в, г* – под маской ( $C_{\text{FeCl}_3} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ )

Как видно из рис. 2, *б*, наилучшей проводимостью обладает более гладкий сплошной слой полипиррола, на поверхности которого выделяются образования с пониженной проводимостью. Они по размерам соответствуют частицам, ранее отмеченным на СЭМ-снимках, и представляют собой зародыши полипиррола высотой  $\sim 0,1\text{--}0,2 \text{ мкм}$ . Для более детального изучения механизма осаждения покрытий сканирование также проводили на участке подложки, при нанесении раствора окислителя закрытом маской, что соответствует понижению концентрации окислителя на несколько порядков и позволяет отследить начальные стадии формирования покрытия (рис. 2, *в, г*).

Согласно рис. 2, *г*, на начальной стадии процесса образуется высокая плотность зародышей новой фазы в точках, соответствующих активным окислительным центрам. По мере протекания полимеризации наблюдается латеральный рост зародышей и их срастание в более крупные островки без существенного изменения высоты ( $0,1\text{--}0,2 \text{ мкм}$ ). Одновременно на поверхности островков возникают новые зародыши, характеризующиеся сниженной по сравнению с исходным слоем проводимостью. При этом за счет захвата и полимеризации мономера из газовой фазы на наиболее активных зародышах протекают и процессы структурообразования вне влияния поверхности подложки, что приводит к формированию складчатых образований. С увеличением концентрации

$\text{FeCl}_3$  на поверхности подложки и, следовательно, доступности реакционных центров увеличивается поверхностная плотность и снижается средняя площадь зародышей новой фазы (см. таблицу).

**Параметры покрытий, полученных при различных концентрациях  $\text{FeCl}_3$**

$C_{\text{FeCl}_3}, \text{M}$	Кол-во зародышей на $100 \text{ мкм}^2$ , шт	Средняя площадь зародыша, $\text{мкм}^2 \cdot 10^3$	Доля занимаемой поверхности, %
0,0075	22	955	21,01
0,0100	26	468	11,94
0,0500	180	135	24,27

**Заключение.** Полипиррольные покрытия были получены методом осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении и комнатной температуре с использованием  $\text{FeCl}_3$  в качестве окислителя. Установлено, что на начальных стадиях процесса реализуется рост зародышей преимущественно в плоскости подложки, при этом с ростом концентрации окислителя поверхностная плотность зародышей увеличивается, а их площадь снижается. На поздних стадиях роста, вследствие захвата мономера из газовой фазы и одновременного протекания процессов структурообразования полимеризованных фрагментов, наблюдается формирование складчатых образований, имеющих более высокую удельную поверхность, но меньшую проводимость. Образующиеся зародыши на сформированном слое полипиррола также имеют меньшую межслоевую проводимость. Предложенный способ синтеза тонкопленочных электропроводящих покрытий на основе полипиррола является простым с точки зрения аппаратного обеспечения.

## Литература

1. Functional Conducting Polymers in the Application of SPR Biosensors / R. Janmanee, S. Chueka-chang, S. Sriwichai [et al.] // Journal of Nanotechnology. – 2012. – No. 1. – Art. 620309.
2. Conducting polymer composite film incorporated with aligned carbon nanotubes for transparent, flexible and efficient supercapacitor / H. Lin, L. Li, J. Ren [et al.] // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3, No. 1. – Art. 1353.
3. Polypyrrole-bismuth tungstate/polypyrrole core-shell for optoelectronic devices exhibiting Schottky photodiode behavior / A. B. G. Trabelsi, M. Rabia, F. H. Alkallas [et al.] // Scientific Reports. – 2024. – Vol. 14. – Art. 27651.
4. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from High Catalytic Ability of Polypyrrole@Platinum Counter Electrode / X. Ma, G. Yue, J. Wu [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10. – P. 1–5.
5. Ye, S. Polypyrrole@NiCo hybrid nanotube arrays as high performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / S. Ye, G. Li // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2018. – Vol. 12. – P. 473–480.



## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОЛИУРЕТАНА, ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛИАНИЛИНА И ОЛИГОМЕРОВ ОКТАДЕЦИЛТРИХЛОРСИЛАНА

А. В. Калютник<sup>1</sup>, А. Е. Соломянский<sup>1</sup>, Т. А. Походина<sup>2</sup>,  
Ю. В. Матвеев<sup>1</sup>, Нгуен Тхан Дуонг<sup>3</sup>, Тхай Тху Туй<sup>3</sup>, Гиа Ву Пам<sup>3</sup>,  
Ву Ке Оанх<sup>3</sup>, Гран Даи Лам<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий,  
Ханой, Вьетнам

*Изучены морфология, смачиваемость и трибологические свойства би-  
слойного покрытия из полиуретана, допированного наночастицами окси-  
да цинка с полианилином (ПУ–ZnO–ПАНИ), и олигомеров октадецил-  
трихлорсилана (о-ОТС), полученного на поверхности углеродистой стали  
методом центрифугирования. Установлено, что формирование слоя о-ОТС  
на поверхности покрытия ПУ–ZnO–ПАНИ увеличивает его значение кра-  
евого угла смачивания водой с  $76,3^\circ \pm 1,4^\circ$  до  $95,3^\circ \pm 0,9^\circ$ .*

**Ключевые слова:** композиционные покрытия, полиуретан, октадецил-  
трихлорсилан, гидрофобность, атомно-силовая микроскопия, морфология.

**Введение.** Одним из наиболее эффективных способов антикоррозионной защиты является применение защитных покрытий на основе полиуретана, которые характеризуются атмосферо-, водо-, химической, абразиво-, морозо- и термостойкостью [1–3]. В качестве противокоррозионных компонентов полиуретановых покрытий актуально использование электропроводящих полимеров, в частности полианилина (ПАНИ) [3], противокоррозионное действие которого обусловлено наличием высокого положительного электродного потенциала, что в комплексе с его каталитической редокс-активностью определяет возможность анодной пассивации стали [1, 3]. Оксид цинка может значительно улучшить функциональные свойства полиуретановой матрицы с ПАНИ благодаря увеличению электропроводности проводящего полимера, а также повышает химическую стойкость и механические свойства полиуретанового слоя [1]. Однако полимеризованные композиционные полиуретановые покрытия гидрофильны, что ограничивает их использование [1, 2]. Использование кремнийорганических соединений, например органоалкоксисиланов, для формирования слоев на поверхности позволяет увеличить гидрофобность полиуретанового покрытия [2].

*Цель работы – создание композиционных покрытий из полиуретана, оксида цинка, полианилина и олигомеров октадецилтрихлорсилана, исследование их морфологии и смачиваемости.*

**Экспериментальная часть.** Покрытия из полиуретана (ПУ) толщиной  $(30 \pm 3)$  мкм формировали на стальных пластинах прямоугольной формы площадью  $24 \text{ см}^2$  (марка стали – 35) из гидроксилсодержащего полиакрилата и алифатического полиизоцианата (Nippon Polyurethane Industry, Япония) методом центрифугирования при 350 об/мин. Частицы ZnO размером менее 100 нм синтезировали, используя раствор нитрата цинка  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 0,25 \text{ моль/л})$  и раствор гидроксида натрия (0,5 моль/л). Наноккомпозиты ZnO–ПАНИ получали методом химической окислительной полимеризации: раствор персульфата аммония (2 моль/л) добавляли по каплям к смеси, содержащей 0,1 моль анилина, 1 ммоль додецилсульфата натрия и 0,01 моль ZnO в 100 мл деионизированной воды. Температура реакции поддерживалась в пределах 2–4 °C в течение 12 ч. Затем темно-зеленый осадок эмеральдиновой соли полианилина промывали деионизированной водой и этанолом и высушивали в печи при температуре около 50 °C в течение 24 ч. Покрытия ПУ с ZnO–ПАНИ формировали аналогично слоям ПУ, предварительно диспергируя 0,1 мас.% наноккомпозита ZnO–ПАНИ в полиизоцианате. Толщина полученных покрытий ПУ с ZnO–ПАНИ также составляла  $(30 \pm 3)$  мкм.

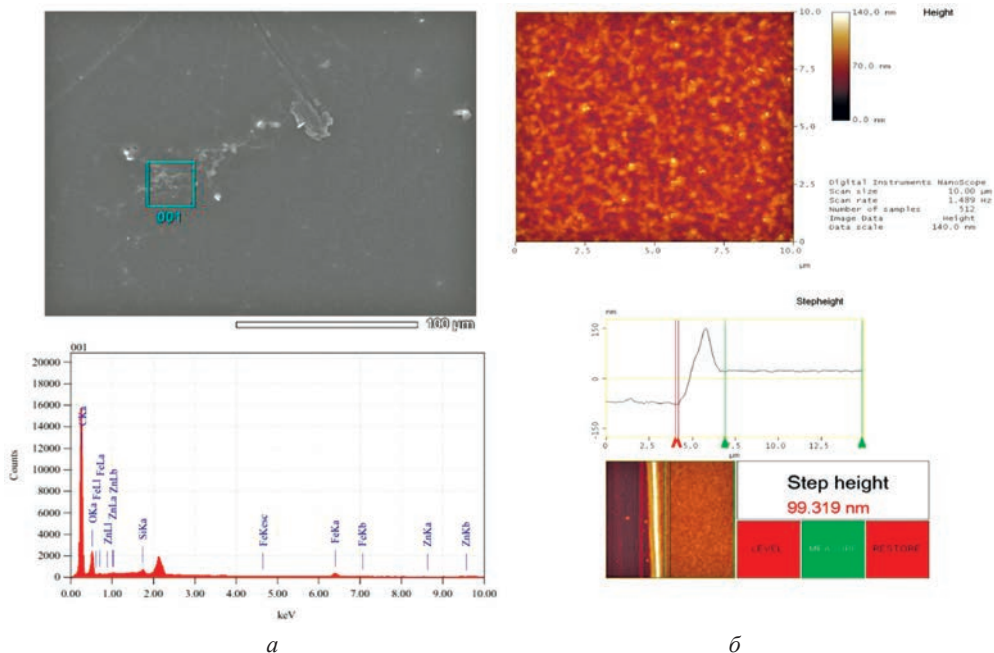
Для придания покрытиям ПУ–ZnO–ПАНИ гидрофобных свойств на их поверхность наносили олигомеры октадецилтрихлорсилана (о-ОТС), которые получали гидролизом ОТС эквимолярным количеством воды. В грушевидную колбу на 50 мл добавляли 4 мл гексана, 0,4 мл ОТС и 0,091 мл н-бутанола, закрывали колбу дефлегматором и оставляли систему при постоянном перемешивании на 1 ч. После добавляли 0,06 мл метилтрихлорсилана и по истечению 10 мин перемешивания при нагреве поэтапно добавляли 8 мл этанола в течение часа. Затем оставляли систему еще на 2 ч при постоянном перемешивании и нагреве. Полученные о-ОТС сушили на ротаторном испарителе (10 мм рт. ст., 30 мин) и растворяли фракцию димеров и тримеров ОТС в гексане. Данный раствор с концентрациями 25, 12,5 и 10 мг/мл наносили на подложки, вращающиеся со скоростью 3000 об/мин, при помощи высокоскоростной центрифуги (НПО «Центр», Беларусь) и останавливали их вращение через 1 мин. Масса нанесенного вещества при концентрациях 10, 12,5 и 25 мг/мл, оцененная гравиметрическим методом, составила 0,017, 0,021 и 0,054 мг/см<sup>2</sup> соответственно. Слои о-ОТС наносили аналогичным способом также на кремниевые подложки прямоугольной формы площадью  $\sim 1,5 \text{ см}^2$  для оценки их толщины.

Морфологию образцов бислойных покрытий ПУ–ZnO–ПАНИ/ОТС изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM6000 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением электронов 15 кВ после напыления Au на образцы для предотвращения их зарядки электронным лучом. Для анализа элементного состава покрытий использовали спектрометр EX-230\*\*BU. Морфологию слоев о-ОТС на кремниевой поверхности исследовали методом атомно-силовой спектроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа MultiMode III (Veeco, США) в режиме прерывистого контакта.

Условия сканирования: АСМ-зонд из нитрида кремния NSC11 (Микромаш) с константой жесткости 3 Н/м, резонансной частотой 60 Гц и радиусом кривизны иглы 10 нм. Анализ данных проводился с использованием программного обеспечения NanoScope 5.31r1. Толщину слоев ОТС на кремнии оценивали через искусственно созданный дефект в структуре покрытия.

Краевой угол смачивания (КУС) водой образцов измеряли методом «неподвижной» капли. Изображения капли дистиллированной воды объемом 3 мкл на поверхности покрытий получали с помощью микрокамеры DigiMicroscope и определяли КУС с использованием программного обеспечения ImageJ, содержащего плагин определения КУС по профилю.

**Результаты и их обсуждение.** Покрытия ПУ–ZnO–ПАНИ содержат в своей структуре агломераты частиц оксида цинка. По этой причине значения КУС стали с таким покрытием уменьшается с  $86,7^\circ \pm 1,3^\circ$  до  $76,3^\circ \pm 1,4^\circ$ . Формирование слоя ОТС на поверхности покрытия ПУ–ZnO–ПАНИ из раствора ОТС с концентрацией 12,5 мг/мл позволяет увеличить его КУС от  $76,3^\circ \pm 1,4^\circ$  до  $95,3^\circ \pm 0,9^\circ$ . Следует отметить, что ОТС не оказывают существенного влияния на морфологию полиуретанового покрытия с ZnO и ПАНИ (см. рисунок, а). Дальнейшее увеличение массы ОТС на поверхности ПУ–ZnO–ПАНИ приводит к уменьшению его КУС с  $95,3^\circ \pm 0,9^\circ$  до  $93,7^\circ \pm 0,9^\circ$ . При этом слой ОТС на ПУ–ZnO–ПАНИ, полученный из раствора с концентрацией 10 мг/мл, увеличивает его КУС до  $94,3^\circ \pm 0,9^\circ$ .



СЭМ-изображение и элементный анализ покрытия ПУ–ZnO–ПАНИ/о-ОТС на стали марки 35 (а) и АСМ-изображение слоя о-ОТС на кремнии (б)

Толщина слоя, полученного из раствора ОТС с концентрацией ~ 12,5 мг/мл, сформированного на кремнии при 3000 об/мин, составляет ~ 99 нм (см. рисунок, б).

**Заключение.** Установлено, что получение на поверхности ПУ–ZnO–ПАНИ центрифугированием слоев олигомеров октадецилтрихлорсилана увеличивает его гидрофобность. Разработанные гидрофобные покрытия могут быть использованы для защиты прецизионных узлов трения и металлических изделий различного функционального назначения от коррозии и изнашивания.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, договор № X24BA-003.*

## Литература

1. Jakhmola, S. Emerging research trends in the field of polyurethane and its nanocomposites: Chemistry, Synthesis, Characterization, Application in coatings and Future perspectives / S. Jakhmola, S. Das, K. Dutta // Journal of Coatings Technology and Research. – 2024. – Vol. 2, No. 1. – P. 137–172.
2. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review / H. M. C. C. Somarathna, S. N. Raman, D. Mohotti [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 190. – P. 995–1014.
3. Preparation and anticorrosion performance of nano polyaniline/polyurethane interpenetrating network composite coating / Z. Xu, H. Yu, T. Fang [et al.] // Polymer International. – 2024. – Vol. 73, No. 2 – P. 130–140.

УДК 539.23+577.114+546.57

## УЛЬТРАТОНКИЕ «УМНЫЕ» МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**М. А. Белявская, Д. В. Чикуёнок, К. С. Гилевская,  
В. В. Николайчук, Е. В. Хаинская**

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

*В работе приведены результаты формирования ультратонких многослойных покрытий на основе производных пектина и хитозана с заданными свойствами (морфология, толщина, гидрофильность, устойчивость к стерилизации), пригодных для модификации полипропиленовых сетчатых имплантов.*

**Ключевые слова:** хитозан, пектин, полипропилен, модификация, атомно-силовая микроскопия, метод кварцевого микровзвешивания, сетчатый имплант, послойное осаждение.

**Введение.** С каждым годом количество полимерных материалов, находящихся применение в медицине, постоянно возрастает. В настоящее время из полимеров изготавливается более 3000 различных видов медицинских изделий. Ультратонкие пленки на основе полисахаридов активно изучаются в связи

с возможностью их использования в биомедицине, фармакологии, клеточной инженерии и других областях. Материалами для создания таких покрытий могут служить природные и синтетические полимеры, наночастицы и др. Среди природных полимеров наиболее перспективны такие полисахариды, как пектин и хитозан, а также их производные, например конъюгаты с фрагментами фенольных кислот [1].

Целью работы является получение ультратонких многослойных покрытий на основе производных пектина и хитозана с заданными свойствами (толщина, гидрофильность, устойчивость к стерилизации и т. д.), пригодных для модификации изделий медицинского назначения.

**Результаты и обсуждение.** В работе использовали хитозан (Chit30, 30 кДа, степень деацетилирования – 85 %), нанокомпозит пектин с серебром (ClassicAg) [2], конъюгат хитозан – галловая кислота (ChitGal, степень пришивки –  $(30,9 \pm 1,5)$  %). Получены и охарактеризованы мультислойные покрытия (Chit30/ClassicAg)<sub>10</sub> и (ChitGal/ClassicAg)<sub>10</sub>. Тонкие пленки получали методом послойного осаждения полиэлектролитов (Layer-by-Layer assembly, LbL) на стеклянных, кремниевых подложках и сетчатых имплантах, в качестве поликатиона использовали Chit30 и конъюгат ChitGal, в качестве полианиона – нанокомпозит ClassicAg25, растворитель – дистиллированная вода с pH 5,5 и 0,15 М NaCl. Закономерности чередующейся адсорбции компонентов изучали *in situ* методом кварцевого микровзвешивания (QCM-D, Biolin Scientific). Морфологию поверхности и шероховатость (RMS) полученных пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (Nanoscope IIIA, Veeco). Краевой угол смачивания (KУС,  $\Theta$ ) определяли методом лежащей капли.

Методика формирования покрытий в динамическом режиме обеспечивает формирование равномерных покрытий на стекле и кремниевых подложках. Масса пленки и ее вязкоэластичные свойства в значительной степени определяются типом поликатиона, входящего в состав покрытия, и ионной силой раствора. Так, при адсорбции из водных растворов с увеличением числа бислоев масса покрытий возрастает линейно (рис. 1, а). Анализ зависимости частоты колебаний резонатора от диссипации энергии (*D*) свидетельствует о формировании вязкоэластичных слоев (рис. 1, б). Оцененное значение толщины мультислойного покрытия (Chit30/ClassicAg)<sub>10</sub> составляет  $(15,74 \pm 1,79)$  нм. Введение в состав пленок модифицированного фрагментом галловой кислоты хитозана приводит к формированию покрытий с большей в 2 раза толщиной –  $(37,36 \pm 6,93)$  нм. Сформированные покрытия имеют бездефектную поверхность и однородную гладкую морфологию поверхности: показатель шероховатости не превышает 3 нм (рис. 2, таблица).

Покрытия являются гидрофильными, краевой угол смачиваемости – менее 60°. Стерилизация обработкой 70%-м этиловым спиртом приводит к увеличению значений KУС на 17,7 % и 15,4 % для образцов (Chit30/ClassicAg)<sub>10</sub> и (ChitGal/ClassicAg)<sub>10</sub> соответственно (см. таблицу).



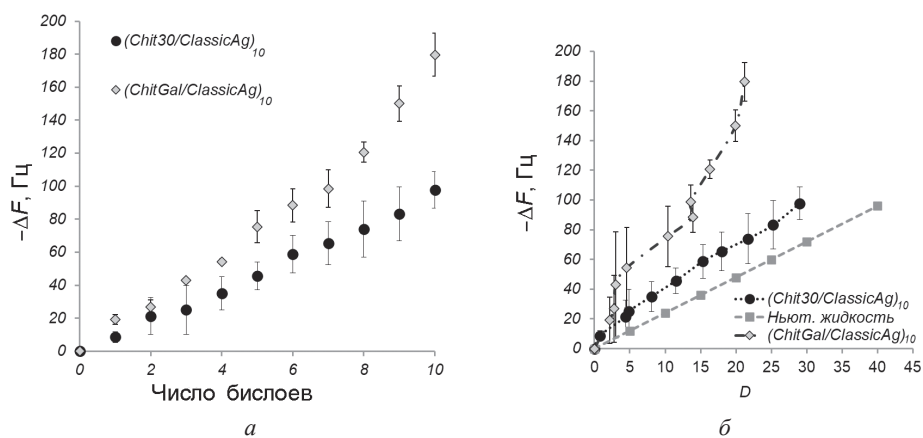


Рис. 1. Зависимость частоты колебаний ( $F$ ) кварцевого резонатора от числа бислоев ( $a$ ) и  $D$  ( $b$ ) при формировании пленок

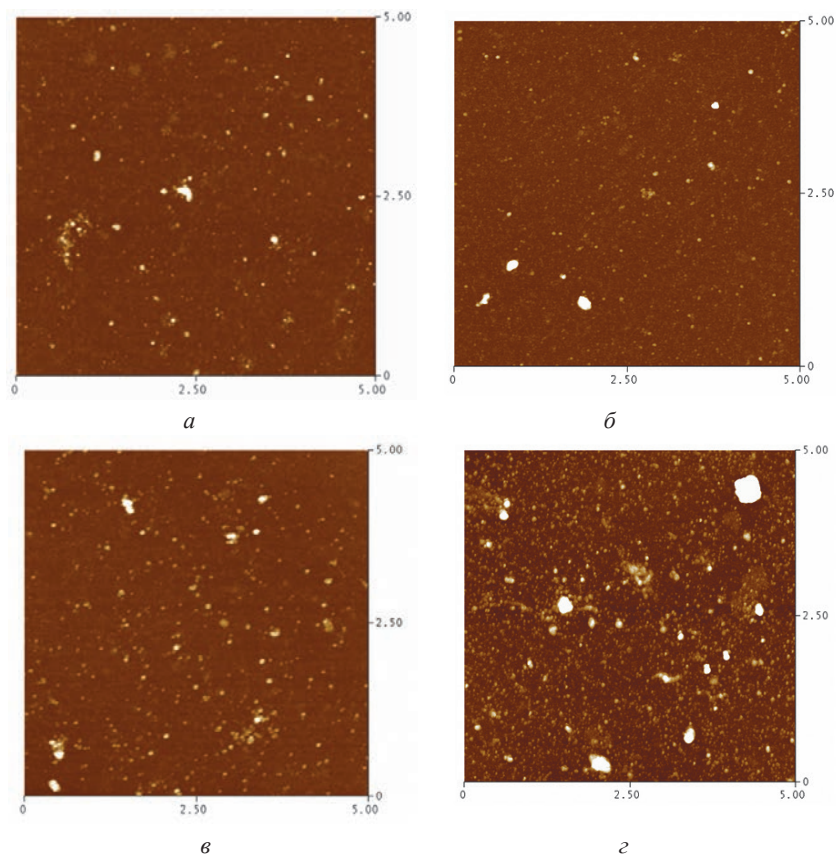


Рис. 2. АСМ-изображения  $(\text{Chit30/ClassicAg})_{10}$  и  $(\text{ChitGal/ClassicAg})_{10}$  до и после стерилизации:  $a$  –  $(\text{Chit30/ClassicAg})_{10}$  до;  $b$  –  $(\text{Chit30/ClassicAg})_{10}$  после;  $v$  –  $(\text{ChitGal/ClassicAg})_{10}$  до;  $z$  –  $(\text{ChitGal/ClassicAg})_{10}$  после. Окно сканирования –  $5 \times 5$  мкм, перепад по  $z$  – 50 нм

### Значения шероховатости и КУС образцов

Образец	Растворитель	До стерилизации		После стерилизации	
		RMS, нм	$\Theta$ , °	RMS, нм	$\Theta$ , °
(Chit30/ClassicAg) <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> O	2,0 ± 0,8	35,9 ± 4,0	1,2 ± 0,3	53,6 ± 1,9
(ChitGal/ClassicAg) <sub>10</sub>		2,5 ± 0,5	45,7 ± 6,6	3,5 ± 1,1	61,1 ± 3,3
(Chit30/ClassicAg) <sub>1</sub> 0	0,15 M NaCl	49,8 ± 3,3	45,5 ± 3,0	—	—
(ChitGal/ClassicAg) <sub>1</sub> 0		63,8 ± 4,2	33,2 ± 4,1	—	—

Увеличение ионной силы раствора за счет использования растворов хлорида натрия оказывает существенное влияние на адсорбцию компонентов покрытия (Chit30/ClassicAg)<sub>10</sub>: с увеличением числа бислоев масса покрытия возрастает экспоненциально, в то время как чередующаяся адсорбция модифицированного фенольной кислотой хитозана и нанокompозита пектин – серебро сопровождается линейным приростом массы покрытия, как и в случае с водными растворами (рис. 3). Анализ зависимости частоты колебаний резонатора от диссипации энергии ( $D$ ) свидетельствует о формировании насыщенных водой вязкоэластичных слоев (рис. 3, б). Оцененные значения толщин мультислойных покрытий составляют от 15 до 108 нм. Покрытия являются гидрофильными (краевой угол смачиваемости – менее 60° (см. таблицу)) и устойчивыми в условиях обработки стерилизующими растворами. Обработка 70%-м этиловым спиртом приводит к уменьшению значений КУС на 10–18 %. Анализ АСМ-данных подтверждает формирование в солевых растворах гидрогелевых пленок (Chit30/ClassicAg)<sub>10</sub>. Покрытия характеризуются складчатой зернистой морфологией поверхности (рис. 4, а), формирование которой, вероятно, обусловлено коллапсом полимерной структуры в процессе дегидратации. Субмикронная зернистость обусловлена формированием объемных полиэлектролитных

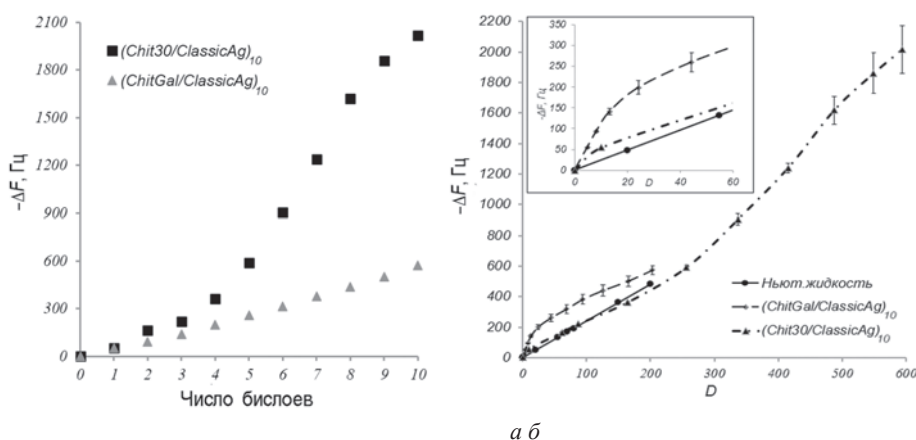


Рис. 3. Зависимость частоты колебаний ( $F$ ) кварцевого резонатора от числа бислоев (а) и  $D$  (б) при формировании пленок

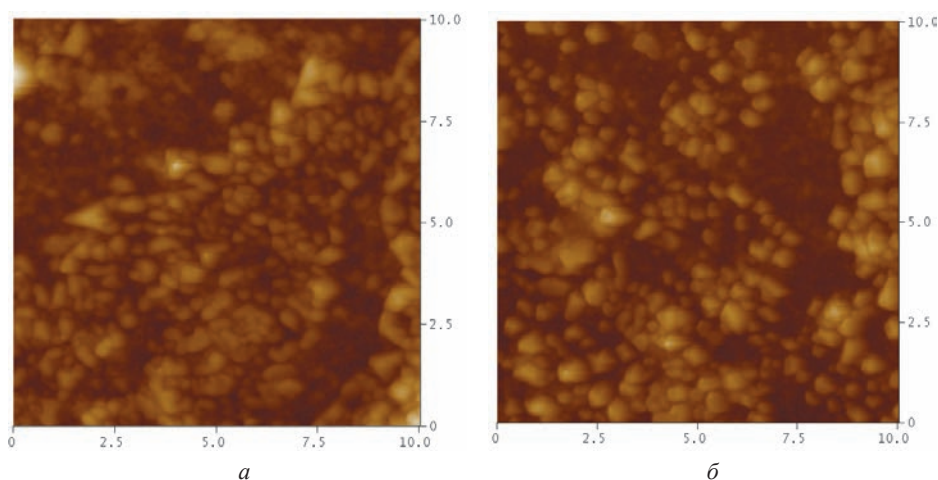


Рис. 4. АСМ-изображения покрытий  $(\text{Chit30/ClassicAg})_{10}$  (а) и  $(\text{ChitGal/ClassicAg})_{10}$  (б), сформированных в солевых растворах. Окно сканирования –  $10 \times 10$  мкм, перепад по  $z$  – 1000 нм

комплексов поликатион/полианион в процессе адсорбции из солевых растворов. Толщина покрытий, оцененная по естественным дефектам, составляет  $\sim 600$  нм. Различие данных АСМ и QCM, возможно, связано с переорганизацией структуры пленки при высушивании. Для пленок  $(\text{ChitGal/ClassicAg})_{10}$ , сформированных в солевых растворах, также характерна однородная зернистая структура (рис. 4, б). Значения шероховатости поверхности составляют  $(49,8 \pm 3,3)$  и  $(63,8 \pm 4,2)$  нм для  $(\text{Chit30/ClassicAg})_{10}$  и  $(\text{ChitGal/ClassicAg})_{10}$  соответственно.

Показано, что разработанные покрытия пригодны для модификации сетчатых имплантатов (ЭРГОМЭШ, СООО «Эргон Эст») и обеспечивают выраженную антирадикальную активность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025» (задание 3.03.1) и гранта ГКНТ (договор БРФФИ X24КИТГ-002).*

## Литература

1. Пленочные полимерные покрытия на основе хитозана / Р. Д. Каримова, М. С. Гурина, Р. Ю. Лаздин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 11. – С. 132–135.
2. “Green” approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: Physico-chemical characterization and antibacterial activity / K. Hileuskaya, A. Ladutska, V. Kulikouskaya [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 585. – Art. 124141.

## КОМПЛЕКСНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГИДРОАБРАЗИВНОГО МИКРО- И НАНОИЗНАШИВАНИЯ

А. Л. Худoley

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

*Обсуждены вопросы комплексной характеристики поверхности после гидроабразивного изнашивания. Показано, что целый спектр процессов прецизионной обработки основан на использовании явления микро- и наноизнашивания. На примере рассмотрения абразивного воздействия при магнитореологическом полировании предложены шесть этапов выполнения характеристики поверхности.*

**Ключевые слова:** микро- и наноизнашивание, комплексная характеристика поверхности, прецизионная обработка.

В настоящее время явление гидроабразивного изнашивания (ГАИЗ) все чаще применяют в производственных процессах, связанных с обработкой поверхности. Высокий темп удаления материала (износ) наблюдается при гидроабразивной резке материалов. При реализации методов прецизионной обработки поверхности (очистка, снятие заусенцев, формирование микроканалов, придание требуемой текстуры, получение атомарно-гладкой поверхности, формообразование, полирование и т. п.) фактически воспроизводятся режимы микро- и наноизнашивания (МНИЗ).

ГАИЗ относится к прямому действию, в отличие от кавитации, при которой имеется неопределенность в виде инкубационного периода, связанного с накоплением повреждений [1], что значительно упрощает автоматизацию режимов обработки. Рассмотрение особенностей МНИЗ, характерных для методов прецизионной обработки, основанных на ГАИЗ, показало, что в процессах очистки, снятия заусенцев, придания требуемой текстуры поверхности в большинстве случаев контроль осуществляется визуально, в том числе с применением оптических средств контроля, реже измеряются только параметры шероховатости. При получении атомарно-гладких поверхностей, высокоточном формообразовании и суперфинишном полировании, реализующихся нано-ГАИЗ, помимо параметров шероховатости поверхности, требуется комплекс данных о размерах зоны обработки, величине съема, темпе обработки, особенностях подповерхностного слоя и т. п.

Определение параметров шероховатости может быть выполнено методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), конфокальной микроскопии, лазерной микроинтерферометрии и малоугловой рентгеновской рефлектометрии. При этом, согласно данным, приведенным в работе [2], значения для субнанометрового уровня шероховатости поверхности кварцевых подложек, измерен-

ных различными методами, могут отличаться более чем на порядок. Параметры формы и волнистости прецизионных поверхностей определяются методами полноапертурной и сшивной интерферометрии, а также посредством стилусных контурографов и/или профилометров.

Величину съема материала с поверхности при МНИЗ определяют массовым методом. Также авторы [3] оценивают профили уноса, которые связаны с рабочим инструментом и параметрами обработки ГАИЗ. Характер изнашивания изучают посредством анализа топографии поверхности, при этом описывается морфология, определяется направленность рельефа, изучаются следы от воздействия абразивных зерен, оценивается на различных масштабах повреждаемость поверхности [4]. Дополнительно следует проверить отсутствие переноса удаленного материала из зоны обработки на необработанные или ранее обработанные участки поверхности. При наличии внедренных частиц абразива определяется целостность частиц, описывается характер их разрушения, анализируются треки по длине и глубине, отдельно измеряются величины навалов и описываются края царапин. Следует отметить, что для прецизионной ГАИЗ-обработки не рекомендуются режимы, приводящие к внедрению абразивных зерен в материал поверхности.

Подповерхностный слой после воздействия ГАИЗ изучают различными методами. Среди них микро- и наноиндентирование [5], сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия [6], химическое травление и рентгенологические исследования.

Например, при магнитореологической обработке (МРО) поверхности монокристаллического кварца после традиционного полирования ( $Ra = 4,0$  нм) с использованием суспензии на водной основе, содержащей микроразмерные ферромагнитные частицы порошка карбонильного железа P10 и абразивные наноразмерные частицы из синтетического алмаза (50 нм), по данным АСМ, достигнут уровень шероховатости поверхности  $Ra = 0,4$  нм [5]. При этом размер полировального пятна составлял  $3 \times 6$  мм<sup>2</sup>, по данным 3D-оптической профилометрии, напряженность магнитного поля – 0,35 Тл, а скорость движения потока суспензии – 1 м/с. Величина съема материала с поверхности при МРО была ~ 2 мкм [5]. Установлено [7, 8], что на интенсивность абразивного съема наибольшее влияние оказывают вязкопластичные свойства магнитоуправляемой суспензии, при этом изменение температуры в зоне полирования не превышает 7 градусов от начального состояния [9]. Имеется слабовыраженная направленность рельефа [5], совпадающая по направлению с течением полировальной суспензии.

Таким образом, на основе практического опыта и обработки множества данных экспериментальных измерений, выполненных различными методами, автором доклада предлагается обобщенная схема проведения комплексной характеристики поверхности после гидроабразивного воздействия, состоящая из шести этапов:

- 1) оценка уноса материала с поверхности;



- 2) определение параметров формы, волнистости и измерение параметров шероховатости поверхности;
- 3) изучение топографии поверхности;
- 4) анализ подповерхностного слоя;
- 5) дополнительная оценка влияния эрозионных, коррозионных, химических, температурных и других возможных воздействий;
- 6) установление связей между параметрами гидроабразивной обработки с характеристиками и свойствами, определяемыми по пунктам 1–5.

## Литература

1. Козырев, С. П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации / С. П. Козырев. – Изд. 2-е, испр. и доп. – М. : Машиностроение, 1971. – 240 с.
2. Особенности изучения шероховатости подложек для многослойной рентгеновской оптики методами малоугловой рентгеновской рефлектометрии, атомно-силовой и интерференционной микроскопии / М. М. Барышева, Ю. А. Вайнер, Б. А. Грибков [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2011. – Т. 75, № 1. – С. 71–76.
3. Numerical and experimental investigation on the material removal profile during polishing of inner surfaces using an abrasive rotating jet / J. Zhao, J. Ge, A. Khudoley, H. Chen // Tribology International. – 2024. – Vol. 191. – Art. 109125.
4. Григорьев, А. Я. Физика и микрогеометрия технических поверхностей / А. Я. Григорьев. – Минск : Беларуская навука, 2016. – 247 с.
5. Influence of polishing technique on crack resistance of quartz plates / V. A. Lapitskaya, T. A. Kuznetsova, A. L. Khudoley [et al.] // International Journal of Fracture. – 2021. – Vol. 231. – P. 61–77.
6. Molecular dynamics simulation and experimental study of the material machinability characteristics and crack propagation mechanisms for fused silica double nanoscratches / J. Zhao, S. Chen, W. Li [et al.] // Tribology International. – 2024. – Vol. 199. – Art. 109982.
7. Левин, М. Л. Влияние реологических свойств магниточувствительного инструмента на трение и износ полируемой поверхности / М. Л. Левин, А. Л. Худолей // Трение и износ. – 2018. – Т. 39, № 2. – С. 113–121.
8. Шумячер, В. М. Повышение эффективности доводки кварцевых кристаллических элементов путем управления структурно-механическими и реологическими характеристиками абразивных суспензий / В. М. Шумячер, С. А. Крюков, А. Л. Худолей // Трение и износ. – 2024. – Т. 45, № 3. – С. 246–252.
9. Левин, М. Л. Теплообмен при магнитореологическом полировании / М. Л. Левин, А. Л. Худолей // Инженерно-физический журнал. – 2018. – Т. 91, № 3. – С. 848–856.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОТЕНЦИАЛ-ИНДУЦИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. М. Барайшук<sup>1</sup>, О. М. Михалкович<sup>2</sup>, М. Х. Муродов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Наманганский инженерно-строительный институт, Наманган, Узбекистан

*Исследована корреляция между потенциально индуцированной деградацией (ПЖД) кремниевых солнечных элементов и морфологическими изменениями их поверхности. Методами циклической вольтамперометрии и атомно-силовой микроскопии установлен двухстадийный механизм деградации. Зафиксировано снижение эффективности фотоэлектрического преобразования на  $(16,2 \pm 0,8) \%$  и увеличение шероховатости поверхности в 9,2 раза, обусловленное селективным травлением и накоплением дефектов. Результаты подтверждают, что деградация функциональных характеристик напрямую связана с изменением топографии поверхности, что говорит о необходимости разработки пассивирующих покрытий с барьерными свойствами против миграции ионов для подавления ПЖД.*

**Ключевые слова:** потенциал-индуцированная деградация, кремниевые солнечные элементы, шероховатость, циклическая вольтамперометрия, атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** Потенциально индуцированная деградация функционального слоя кремниевых солнечных элементов, обусловленная миграцией ионов из подложки и верхнего слоя кремния в антиотражающее покрытие и эмиттер под действием электрического поля, приводит к снижению эффективности фотоэлектрического преобразования до 30 % по прошествии 3 лет эксплуатации. Данный эффект наиболее выражен в кристаллических кремниевых п–р-структурах с SiN<sub>x</sub>-пассивацией при отрицательном смещении модуля относительно земли (–600...–1000 В) в условиях комбинированного облучения в видимом и инфракрасном диапазоне и повышенной влажности.

Физический механизм ПЖД связан с формированием проводящих каналов в объеме Si вследствие электрохимической коррозии р–п-перехода, что исследовано в [1–2]. Это явление наиболее распространено для кристаллических кремниевых фронтальных (п–р) фотопреобразователей и наиболее интенсивно развивается, когда модули находятся под отрицательным напряжением от-

носителю земли [3]. Явление ПИД, возникающее в модулях с отрицательной полярностью цепи, можно полностью избежать, если каркас панели выполнить из диэлектрических фототермостойких материалов с достаточной механической прочностью, в остальных случаях деградация свойств неизбежно должна сопровождаться деградацией поверхности.

**Результаты и обсуждение.** Исследование деградации проводили для элементов, отработавших в условиях фотоэлектрической электростанции от 1 года до 4 лет, а также в экспериментальных условиях с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х в двухэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода выступал исследуемый образец площадью  $4 \text{ см}^2$ , а электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Температура поддерживалась в диапазоне  $55\text{--}60^\circ\text{C}$ . Освещенность –  $100 \text{ Вт/м}^2$ . Испытания проводились в режиме циклической вольтамперометрии в течение 720 ч при потенциале Есогг (коррозионном потенциале), что позволяет изучить электрохимические процессы окисления и восстановления, а также оценить электрохимическую стабильность исследуемого материала. Аналогично тому, как проводились исследования для образцов конструкций тонкопленочных ИК-излучателей на основе  $\text{MoSi}_2$  [4]. Для изучения поверхности применяли атомно-силовую микроскопию (NT-206, Microtestmachines Co.) в контактном режиме с площадью сканирования  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ . Обработка проводилась при помощи SurfaceExplorer.

Результаты 720-часовых циклических вольтамперометрических исследований для образцов солнечных элементов, не работавших в качестве элементов фотоэлектрических станций, демонстрируют выраженную деградацию электрохимической системы с суммарной потерей эффективности  $(16,2 \pm 0,8) \%$ . При проведении испытаний наблюдается уменьшение амплитуды окислительно-восстановительных пиков на  $(19,3 \pm 2,1) \%$  ( $p < 0,05$ ); анодный сдвиг потенциалов пиков на  $(42 \pm 6) \text{ мВ}$  ( $n = 15$ ); увеличение площади вольтамперометрических петель на  $(38,7 \pm 3,2) \%$  ( $R^2 = 0,96$ ). При этом происходило заметное повышение зарядового сопротивления на  $(24,8 \pm 1,5) \%$ .

Временной анализ процесса деградации позволяет предположить двухстадийный процесс деградации: на начальном этапе (0–600 ч) он описывается экспоненциальным законом ( $k = 0,0032 \text{ ч}^{-1}$ ), следующая стадия соответствует параболической кинетике деградации ( $k = 0,0078 \text{ ч}^{-1}$ ). Наблюдаемые процессы схожи с результатами натурных испытаний на опытных образцах кремниевых фотоэлементов, представленными в работе [5].

Анализ АСМ-изображений экспериментально состаренных образцов (рис. 1) показал формирование четко различимых структурных элементов, увеличение амплитуды поверхностных неровностей. Так, для исходного образца диапазон высот составляет 7,0 нм. Испытания в течение 360 ч приводят к его экспоненциальному росту до 33,5 нм, после 600 ч рост значительно ускоряется и после 720 ч диапазон высот уже составляет 64,6 нм (в 9,2 раза больше исходного).

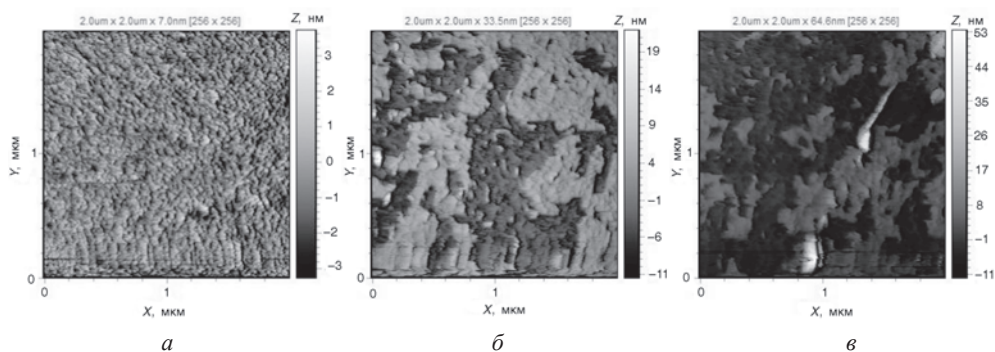


Рис. 1. Топография поверхности монокристаллического кремниевого фотоэлемента: *а* – исходного; *б* – после 360 ч; *в* – после 720 ч вольтамперометрических исследований

Переход от квазигомогенной морфологии к выраженной рельефной сопровождается ростом шероховатости поверхности в прогрессии, что, по-видимому, свидетельствует о процессах, аналогичных селективному травлению (селективной коррозии), о накоплении поверхностных дефектов и формировании критических дефектов, способных ускорить деградацию материала. Рельеф поверхности становится более выраженным. В первом случае (рис. 1, *а*) поверхность относительно гладкая, с небольшими перепадами высот. Во втором (рис. 1, *б*) уже появляются более высокие пики и более глубокие впадины. В третьем (рис. 1, *в*) амплитуда неровностей еще больше увеличивается. Стоит обратить внимание на то, что изменение минимальных и максимальных значений высот неплохо качественно согласуется с кинетикой деградации эффективности.

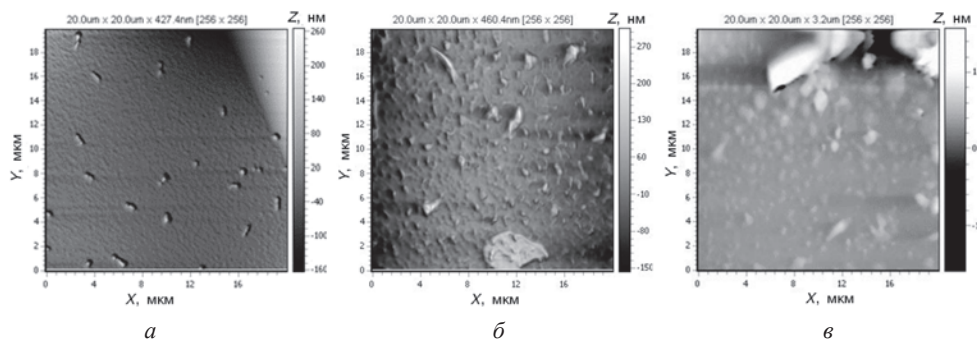


Рис. 2. Топография поверхности монокристаллического кремниевого фотоэлемента: *а* – наработка 1 год; *б* – наработка 3 года; *в* – наработка 4 года

Топография фотоэлементов, работавших значительное время в составе фотоэлектрической станции (рис. 2), позволяет говорить о качественно подобных изменениях поверхности. Так, после 2 лет работы картина и дефекты поверхности подобны тому, что наблюдается после 180–200 ч испытаний. Это

демонстрирует адекватность предложенного метода оценки ПИД-деградации солнечных элементов и тонкопленочных конструкций для них. Шероховатость первого образца достигает 260 нм. Это показывает, что поверхность уже имеет значительные неровности. После 2 лет эксплуатации шероховатость достигает 420 нм. Это немного больше, чем в первом случае, что может указывать на увеличение шероховатости или ускорение эрозии поверхности. Третий образец имеет значительные дефекты структуры по сравнению с первыми двумя изображениями, особенно в области вблизи лицевого контакта, что может свидетельствовать о наличии значительных температурных индуцированных приложенным потенциалом дефектов на поверхности.

В целом можно сделать вывод о значительном увеличении шероховатости и появлении более выраженных структур на поверхности при более продолжительной эксплуатации (воздействии потенциала и облучения), что позволяет предположить необратимость указанных процессов.

**Заключение.** Предложенные методы ускоренных испытаний адекватно моделируют реальные условия эксплуатации, что позволяет прогнозировать срок службы фотоэлектрических систем и оптимизировать их конструкцию для подавления ПИД. Можно сделать вывод, что наблюдаемое изменение топографии поверхности свидетельствует о прогрессирующей деградации. Таким образом, ранее показанные [5] возможности регенерации солнечных элементов будут ограничены деградацией структуры непосредственно топографии поверхности, особенно в случае тонкопленочных фотопреобразователей, что указывает на перспективность разработки пассивирующих покрытий, аналогичных представленным в работе [6], для нивелирования снижения эффективности в процессе эксплуатации.

## Литература

1. Potential-induced degradation in photovoltaic modules: a critical review / W. Luo, Y. S. Khoo, P. Hacke [et al.] // *Energy & environmental science*. – 2017. – Vol. 10, No. 1. – P. 43–68.
2. Experimental Evidence of PID Effect on CIGS Photovoltaic Modules / S. Boulhidja, A. Mellit, S. Voswinckel [et al.] // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – P. 537–542.
3. PID- and UVID-free n-type Solar Cells and Modules / M. K. Stodolny, G. J. Janssen, B. B. Van Aken [et al.] // *Energy Procedia*. – 2016. – Vol. 92. – P. 609–616.
4. Изучение потенциально индуцированной деградации элементов для оптических ИК-газоанализаторов / С. М. Барайшук, М. Х. Муродов, Х. Г. Абдулхаев [и др.] // *Материалы и структуры современной электроники : материалы XI Междунар. науч. конф., г. Минск, 16–18 окт. 2024 г. / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2025. – С. 23–27.*
5. Иванов, И. И. Методы решения проблем поляризационно-индуцированной деградации фотогальванических элементов / И. И. Иванов, П. П. Петров // *Строительство и техногенная безопасность. – 2022. – № 26 (78). – С. 89–100.*
6. Исследование структур покрытия на основе Мо/кремниевой подложки для тонкопленочных ИК-излучателей / С. М. Барайшук, О. М. Михалкович, М. Виертель, М. Будзински // *Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2024. – № 1. – С. 2410601-1–2410601-7.*



## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

О. А. Беляк<sup>1,2</sup>, И. В. Колесников<sup>1</sup>, Д. В. Максимов<sup>1</sup>,  
М. М. Четверик<sup>1</sup>, К. Н. Политыко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ростовский государственный университет путей сообщения,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*В настоящей работе рассмотрены теоретические и экспериментальные подходы к идентификации механических свойств тонких износостойких композиционных углеродных покрытий, легированных переходными металлами. Теоретические подходы к идентификации механических свойств тонких пленок в изотропном приближении сводятся к определению приведенного модуля упругости и твердости при решении контактной задачи о внедрении в упругопластическую среду недеформируемого штампа. Экспериментальный подход определения этих же характеристик выполнен методом индентирования на комплексе NanoTest600. Представленные в работе подходы идентификации механических свойств тонких покрытий демонстрируют необходимость корректной обработки данных диаграмм индентирования, учитывающих как геометрические факторы, так и физико-механические свойства слоистой среды.*

**Ключевые слова:** износостойкие покрытия, индентирование, молекулярная динамика, контактная задача.

**Введение.** Широкое распространение для узлов и деталей триботехнического назначения получили PVD-покрытия нитридов переходных металлов TiN, ZrN. Одним из самых больших недостатков таких монослойных покрытий является столбчатая, пористая микроструктура. Наличие пор ухудшает не только механические свойства, но и коррозионную стойкость таких покрытий. В связи с этим актуальным становится формирование наноконпозиционных, слоистых, либо углеродных покрытий, легированных переходными металлами, например такими, как Ti, Zr. При этом происходит формирование сверхтвердого нанопереходного углеродного слоя или многослойной структуры. Такие покрытия состоят из двух фаз: нанокристаллической и аморфной. В многослойных наноконпозиционных покрытиях включение аморфной фазы углерода в базовый материал уменьшает как размер кристаллитов, так и пористость таких покрытий, что приводит к их плотной и однородной микроструктуре и, как следствие, к высокой твердости [1].

**Материалы.** В настоящей работе исследуются нанокпозиционные углеродные покрытия, легированные Ti, результаты сопоставляются с углеродными покрытиями a-C, ta-C. Синтез таких покрытий осуществляется многофункциональной установкой вакуумного напыления BRV600, комплект которой включает специализированный узел для получения углеродных покрытий с использованием метода лазерного испарения исходного углеродного материала (графита), металла и последующего осаждения его под действием регулируемого потенциала смещения.

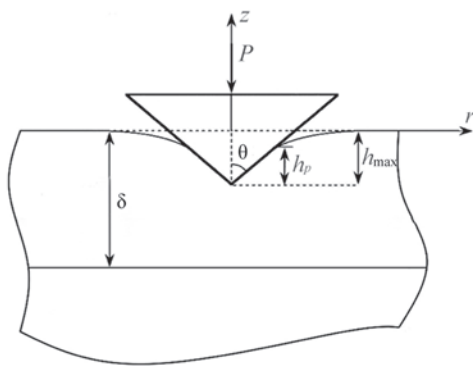


Рис. 1. Схема контактной задачи

**Теоретические и экспериментальные исследования.** Механические свойства нанокпозиционных углеродных покрытий, легированных Ti, а также DLC-покрытий были исследованы в рамках теоретических моделей и лабораторных экспериментов. Теоретическое моделирование свойств таких покрытий включало в себя исследование процесса индентирования на основе решения контактной задачи о внедрении недеформируемого индентора в слоистую упругопластическую среду.

На рис. 1. изображено двухслойное полупространство  $z \leq \delta$ , здесь  $\delta$  – толщина покрытия;  $r, z$  – цилиндрические координаты, причем осевая координата  $z$  совпадает с осью симметрии индентора. Имеет место жесткое сцепление между изотропными слоями, обладающими изотропным деформационным упрочнением. Пусть при  $z = \delta$  в слоистое полупространство внедряется абсолютно жесткий конический штамп, без перекоса, под действием центрально приложенной силы  $P$ , вследствие чего возникает только вертикальная осадка  $h$ . Полагаем, что трение между контактными поверхностями штампа и полосы отсутствует и задача рассматривается в осесимметричной постановке. Лицевая поверхность свободна от напряжений, а в области контакта выполняется  $\sigma_z(r, \delta) = -q(r)$ ,  $r \in \Omega$ . Требуется определить область контакта  $\Omega$ , контактное давление  $q(r)$  при заданных механических и геометрических параметрах основания и силы  $P$ . В течение лабораторного эксперимента сила  $P$  изменялась по трапецидальному профилю, соответствующему трем последовательным этапам: внедрение индентора в образец, выдержка образца при фиксированной заданной в эксперименте нагрузке и разгрузка. Численное решение контактной задачи, согласно режиму нагружения, идентичному лабораторному эксперименту, было осуществлено в конечно-элементном комплексе ANSYS. Такой подход позволил учесть три типа нелинейности: контактную, геометрическую (большие деформации) и физическую (пластические деформации) [2].

С целью верификации полученное численное решение контактной задачи о внедрении конического индентора в изотропную упругую однородную среду было сопоставлено аналитическим решением [3]. В результате серии численных экспериментов были построены диаграммы « $P - h$ ». Твердость покрытия  $H$  определяется соотношением:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad A = \frac{\pi h_p^2}{\operatorname{ctg}^2 \theta} + 4R\pi h_p + 4R^2\pi \operatorname{ctg}^2 \theta, \quad (1)$$

где  $A$  – площадь проекции отпечатка индентора,  $R$  – эквивалентный радиус сферического притупления острия индентора [4], величина  $h_p$  определялась при решении контактной задачи. Следует отметить, что по формуле (1) фактически определяется твердость по Мейеру.

Было изучено влияние на твердость слоистой системы толщины верхнего слоя, а также механических свойств слоев. Так, на рис. 2 приведены графики функциональной зависимости твердости двухслойной среды для относительно мягкого (рис. 2, а,  $\sigma_s^f = 500$  МПа) и относительно твердого верхнего слоя (рис. 2, б,  $\sigma_s^s = 500$  МПа). Как видно, для тонкого относительно мягкого верхнего слоя наибольшее влияние на твердость слоистой среды оказывают механические свойства нижнего слоя и функциональная зависимость  $H(\sigma_s^s / \sigma_s^f)$  является нелинейной функцией. С увеличением толщины верхнего слоя значение твердости практически не изменяется, стремясь к своему асимптотическому значению, соответствующему случаю упругого материала подложки. Численный эксперимент проводился для следующих механических свойств подложки и покрытия:  $E_s = 200$  ГПа,  $\nu_s = 0,3$ ,  $E_f = 320$  ГПа,  $\nu_f = 0,25$ . Модуль упругости и коэффициент Пуассона алмазного индентора  $E_{in} = 1149$  ГПа,  $\nu_{in} = 0,07$ ,  $R = 40$  нм, эквивалентный угол конуса при вершине  $\theta = 70,32^\circ$ . Максимальная нагрузка  $P_{\max} = 10$  мН.

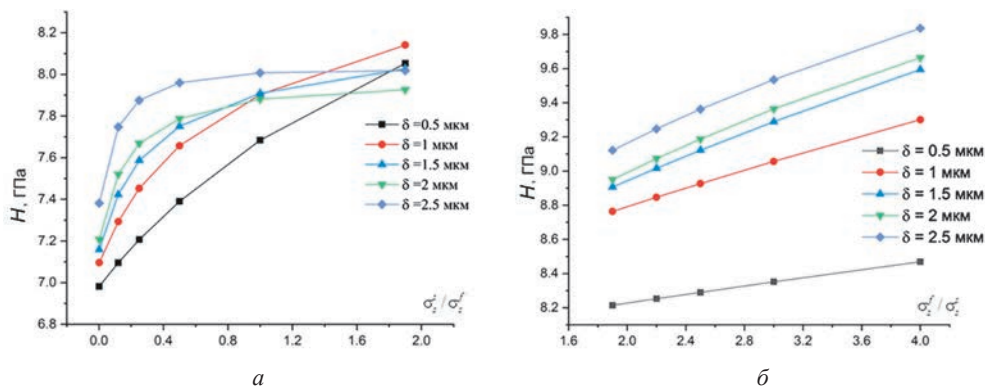


Рис. 2. Зависимость твердости двухслойной системы от пластических свойств системы покрытие – подложка для различных значений толщины покрытия

Ионно-плазменные DLC-покрытия на основе аморфного, аморфного водородосодержащего и тетрагонального углерода демонстрируют высокую твердость и предельно низкий коэффициент трения поверхности, характерные для алмаза. Вместе с этим, широкий диапазон механических свойств таких покрытий обеспечивает фактически один параметр – доля алмазной электронной конфигурации  $sp^3$  в структуре покрытия. Оценки долей фракций  $sp^2$  и  $sp^3$  выполнены по C (KVV) Оже-спектрам. Спектры покрытия DLC продемонстрировали содержание около 90 %  $sp^3$ -связей и 10 %  $sp^2$ -связей, что свидетельствует в пользу алмазоподобной структуры таких покрытий. При увеличении мощности мишени Ti (увеличение концентрации Ti, ат.%) доля  $sp^3$ -связей снижается, в то время как доля  $sp^2$ -связей увеличивается. Присоединение Ti приводит к преобразованию  $sp^3$ -связей в  $sp^2$ -связи, что согласуется с ранее полученными данными [1].

**Заключение.** Таким образом, теоретическое моделирование процесса индентирования слоистых сред и последующая идентификация механических свойств тонкого покрытия должна быть основана на корректной обработке диаграмм индентирования с учетом упругопластических свойств составляющих слоев.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00304.*

## Литература

1. XPS study of thin-films of titanium oxysulfides / D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfisterguillouzo [et al.] // Surface Science. – 1991. – Vol. 254, No. 1–3. – P. 81–89.
2. Belyak, O. A. Study of Tribological and Mechanical Characteristics of Wear-Resistant Coatings Taking into Account Their Elastoplastic Properties / O. A. Belyak, T. V. Suvorova, D. S. Manturov // Journal of Friction and Wear. – 2024. – Vol. 45, No. 5. – P. 280–286.
3. Sneddon, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch arbitrary profile / I. N. Sneddon // International Journal of Engineering Science. – 1965. – Vol. 3, No. 1. – P. 47–57.
4. Thurn J. Simplified area function for sharp indenter tips in depth sensing indentation / J. Thurn, R. F. Cook // Journal of Materials Research. – 2002. – No. 17. – P. 1143–1146.

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ.  
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ХИМИИ И МЕДИЦИНЕ**

УДК 576.3

**МОРФО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИВЫХ  
БУККАЛЬНЫХ ЭПИТЕЛИОЦИТОВ, ИССЛЕДОВАННЫЕ  
МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ИОН-ПРОВОДЯЩЕЙ  
МИКРОСКОПИИ**

**Н. А. Безруков<sup>1</sup>, С. Н. Плескова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия

*В работе приведены результаты морфо-механических исследований методом сканирующей ион-проводящей микроскопии живых буккальных эпителиальных клеток для установления особенностей, связанных с мукозальным иммунитетом. Живые буккальные эпителиальные клетки имели характерную высоту до 20 мкм и средний модуль Юнга ( $343,50 \pm 106,49$ ) Па, при этом поверхность клеток была неоднородна: наблюдалось выраженное различие между морфологией апикальной и базальной поверхностей мембраны. Апикальная поверхность имела волнистую структуру с локальными полостями, что создавало удобное место для локализации нормальной микрофлоры. Большая часть базальной поверхности была покрыта микроворсинками, которые обеспечивали высокую среднюю шероховатость, до 500 нм. В то же время на апикальной поверхности некоторых клеток определены пластины иной природы с характерным модулем Юнга на 20 % выше в сравнении с остальной частью клетки и средней шероховатостью до 150 нм, что может быть ассоциировано с дополнительной механической защитой и обеспечением худших возможностей для адгезии бактерий к эпителию. Определены также дополнительные «мягкие» зоны диаметром до 2 мкм с низкими значениями модуля Юнга.*

**Ключевые слова:** *буккальные эпителиоциты, сканирующая ион-проводящая микроскопия, морфология, вязкоупругие свойства клетки, сканирующая зондовая микроскопия.*

**Введение.** Мукозальный иммунитет напрямую коррелирует с развитием кариеса, пародонтита и других патологий полости рта и челюстно-лицевой



области [1]. Учитывая, что буккальные эпителиальные клетки, как и другие эпителиальные клетки, принуждаются к фагоцитозу, поскольку не являются профессиональными фагоцитами (в отличие от нейтрофилов, макрофагов и других фагоцитирующих клеток), основным инструментом их защиты является формирование механического барьера [2].

В данной работе проведены одновременные морфо-механические исследования живых буккальных эпителиальных клеток для установления особенностей клеток, связанных с мукозальным иммунитетом.

**Материалы и методы исследования.** Буккальные эпителиоциты получены путем ополаскивания стерильным физиологическим раствором (СФР) полости рта здоровых добровольцев (предварительно полость рта прополаскивалась дистиллированной водой для удаления потенциальных остатков пищи) с последующей двухкратной отмыжкой СФР (ELMI CM-6MT, Biosan, Латвия, 5 мин, 400 g).

Избавленные от слюны клетки в СФР помещали на чашки Петри с адгезионным покрытием (Corning Inc., США) и сканировали методом сканирующей ион-проводящей микроскопии (СИПМ) после спонтанной седиментации (10 мин). В качестве зондов использовали боросиликатные капилляры с филаментом с внешним и внутренним диаметрами 1,2 и 0,69 мм соответственно (RWD, Китай), кончик нанокapилляра диаметром 100 нм получали с помощью лазерного пуллера Sutter P-2000 (Sutter Instrument Company, США). Ионный ток измеряли с помощью усилителя MultiClamp 700 B (Molecular Devices, Великобритания). Жесткость клеточной мембраны рассчитывали на основании уменьшения ионного тока в диапазоне 0,5–2,0 %. Модуль Юнга рассчитывали по методике, описанной в [3]. Шероховатость клеточной поверхности определяли с использованием свободного программного обеспечения Gwyddion (GNU GPL).

**Результаты и обсуждение.** При первоначальном сканировании живых образцов буккальных эпителиоцитов обнаружены ограничения, ранее затруднявшие использование зондовых методов в подобных экспериментах. При сканировании фиксированных метанолом образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) определена высота клеток порядка 1 мкм [2], поскольку при фиксации происходила дегидратация. В то же время живые клетки в наших экспериментах достигали высоты в 15 мкм и выше (рис. 1, а). Сканирование таких образцов с использованием АСМ возможно только при непосредственном нахождении зонда над клеткой по всей площади сканирования, поскольку столь значительные перепады высот по краям невозможно корректно визуализировать из-за конволюции и механического срыва клеток. Использование «прыжкового» режима СИПМ позволило сканировать клетки по всей поверхности и определять высоту, однако при переходе зонда с подложки на клетку могли наблюдаться «срывы» клетки нанокapилляром из-за достаточно слабой адгезии к поверхности, поэтому сканирование предпочтительнее было начинать непосредственно с поверхности клетки, для чего использовался оп-

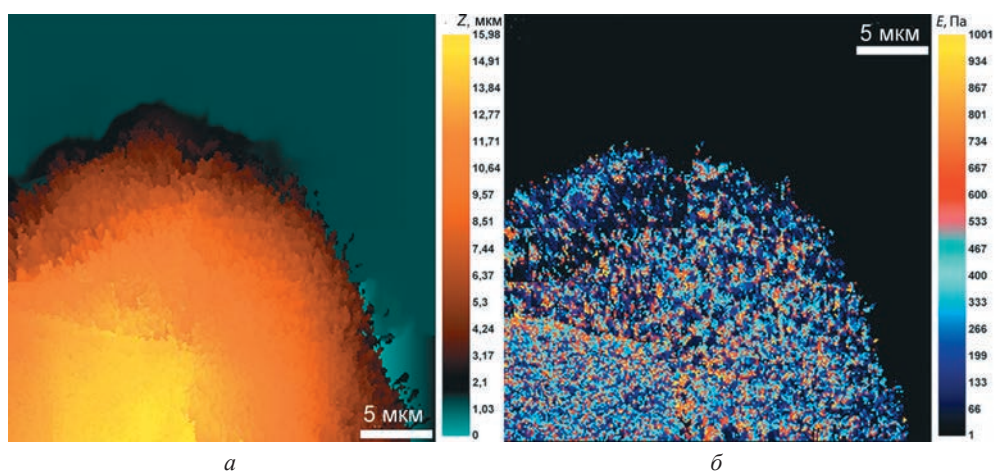


Рис. 1. Изображение живого буккального эпителиоцита, полученное методом СИПМ.  
Сканирование со стороны апикальной мембраны: *а* – топография;  
*б* – карта распределения модуля Юнга

тический подвод капилляра в нужную точку. Тем не менее получение изображений было возможно без дополнительной фиксации клеток.

Средний модуль Юнга поверхности клеток составил  $(343,50 \pm 106,49)$  Па, что ниже, чем у клеток сосудистого эндотелия [4], и что может быть связано с высотой клеток в совокупности с развитой структурой поверхности, являющейся местом обитания нормофлоры ротовой полости. Морфология апикальной поверхности клетки волнистая, с углублениями, предположительно служащими местом прикрепления нормофлоры. На апикальной поверхности обнаружены «мягкие» зоны диаметром до 2 мкм с низкой жесткостью. В то же время на некоторых клетках установлены области с повышенным на 20 % мо-

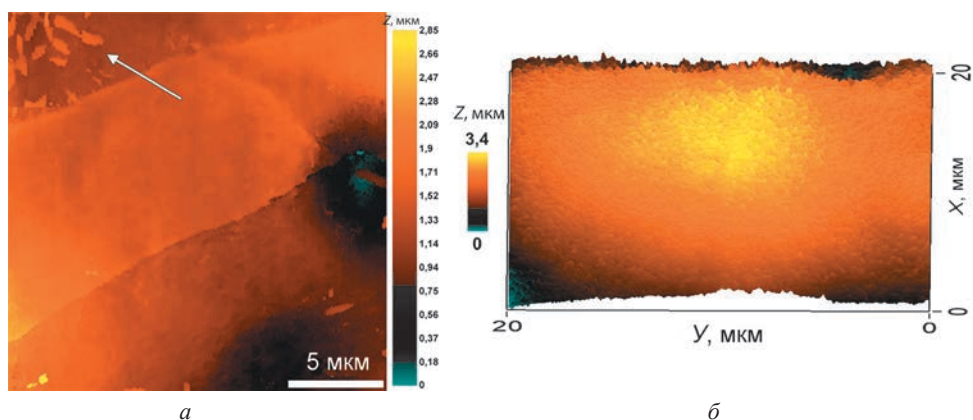


Рис. 2. *а* – бактерии на апикальной поверхности буккального эпителиоцита;  
*б* – топография базальной поверхности буккального эпителиоцита

дулем Юнга и менее развитой поверхностью с шероховатостью до 150 нм (рис. 1, а, б, левая нижняя часть изображения) по сравнению с остальной частью клетки, что может быть связано с дополнительной механической защитой и обеспечением худших условий для адгезии бактерий. Клетки нормофлоры ожидаемо обнаруживались при сканировании на апикальной поверхности эпителиоцитов (рис. 2, а, помечены стрелкой), а не на базальной (рис. 2, б), обращенной к тканям и отличающейся шероховатостью до 500 нм.

**Закключение.** Метод СИПМ позволяет в высоком разрешении исследовать живые буккальные эпителиоциты с регистрацией динамических изменений клетки и параллельным определением модуля Юнга, что было невозможно при использовании АСМ. Нами были исследованы особенности структуры поверхности клеток, определены различия между морфологией апикальной и базальной мембран, средний модуль Юнга клеток, составивший  $(343,50 \pm 106,49)$  Па.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 25-24-00125.*

## Литература

1. Armed to the Teeth-The Oral Mucosa Immunity System and Microbiota / M. Ptasiwicz, E. Grywalska, P. Mertowska [et al.] // International Journal of Molecular Science. – 2022. – Vol. 23, No. 2. – Art. 882.
2. The study of living and fixing buccal epitheliocytes morphology by atomic force microscopy / E. Lesniewska, E. Bourillot, D. Carriou [et al.] // Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology / Formatex Research Center ; ed. A. Méndez-Vilas. – Norristown, 2012. – P. 561–568.
3. Mapping mechanical properties of living cells at nanoscale using intrinsic nanopipette-sample force interactions / V. S. Kolmogorov, A. S. Erofeev, E. Woodcock [et al.] // Nanoscale. – 2021. – Vol. 13, No. 13. – P. 6558–6568.
4. Исследование эндотелиальных клеток линии EA.hy926 методами атомно-силовой и сканирующей ион-проводящей микроскопии / С. Н. Плескова, Н. А. Безруков, Е. Н. Горшкова [и др.] // Цитология. – 2023 – Т. 65, № 5. – С. 437–446.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ НЕЙТРОФИЛОВ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ МЕТОДОМ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ИОН-ПРОВОДЯЩЕЙ МИКРОСКОПИИ В МОДЕЛИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СЕПТИКОПИЕМИИ

С. Н. Плескова<sup>1,2</sup>, Н. А. Безруков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия

*В работе показано, что с помощью сканирующей ион-проводящей микроскопии можно исследовать сложные физиологические и патофизиологические процессы в живых системах с высоким разрешением и с высокой скоростью. Была создана модельная система для исследования диапедеза нейтрофилов в модели экспериментальной септикопиемии с использованием грамотрицательного микроорганизма – *Proteus mirabilis*. Исследован феномен роения нейтрофилов в процессе трансэндотелиальной миграции в пиелический очаг. Модуль Юнга показывает, что такая миграция может сопровождаться повреждением монослоя эндотелиоцитов.*

**Ключевые слова:** сканирующая ион-проводящая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, септикопиемия, миграция, нейтрофилы, бактерии.

**Введение.** Септикопиемия является тяжелым, угрожающим жизни состоянием. По данным Минздравсоцразвития Российской Федерации, ежегодно регистрируется более 1700 умерших от септикопиемии. В США наблюдается ежегодное увеличение частоты развития сепсиса 8,7 % [1]. По данным патологоанатомического вскрытия в Гродно, наиболее частой клинико-морфологической формой сепсиса на вскрытии была септикопиемия – 43 (51,8 %) случая, реже, в 33 (38,5 %) случаях, – септицемия и в 7 (8,4 %) случаях – бактериальный септический эндокардит [2]. В развитие септикопиемических осложнений важный вклад вносит трансэндотелиальная миграция нейтрофилов.

Долговременные витальные исследования клеток с высоким разрешением стали возможны только после развития метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [3]. Однако метод имеет и ряд ограничений, принципиальных для исследования диапедеза нейтрофилов: даже при минимальном воздействии на клетки (резонансный режим сканирования) наблюдается механическое касание клеток, которое может отражаться на морфофункциональных свойствах последних; есть ограничения по оси Z, которые позволяют проводить исследования поверхности максимум одного слоя клеток (культуры клеток); АСМ-исследования дают качественные сканы живых объектов только за 3–5 мин

каждый (за исключением высокоскоростной АСМ, но в ней ограничения по  $Z$  еще больше).

Эти ограничения создают проблемы при исследовании трансэндотелиальной миграции нейтрофилов. Решением задачи сохранения высокого разрешения при возможности исследования в нативной среде стал метод сканирующей ион-проводящей микроскопии (СИПМ) [4]. Этот вариант сканирующей зондовой микроскопии в качестве зонда использует нанопипетку, а для обратной связи – ионный ток, режим hopping mode дополнительно дает возможность существенно ускорить процесс сканирования.

Таким образом, использование СИПМ в данной работе позволило: предотвратить даже минимальное воздействие на исследуемые клетки (нейтрофилы, эндотелиоциты), тем самым добиваясь максимально релевантных результатов; иметь большой диапазон сканирования по оси  $Z$ , что позволило отследить межклеточные взаимодействия в системе «эндотелиоцит – нейтрофильный гранулоцит» в процессе перехода нейтрофилов в септикопиемический очаг; добиться высокой скорости сканирования практически без потери разрешения, что позволило отслеживать процесс в режиме реального времени без потери информации. При этом все преимущества АСМ (работа в нативной для клеток среде с возможностью поддержания физиологических параметров живых объектов) сохраняются.

Для исследования процесса трансэндотелиальной миграции нейтрофилов требовалось решить следующие задачи: создать двухкамерную систему с разделяющим слоем эндотелиальных клеток, где верхняя камера имитирует кровеносный сосуд, а нижняя – септикопиемический очаг; найти буфер, который обеспечивал бы максимально длительное наблюдение и был оптимальной

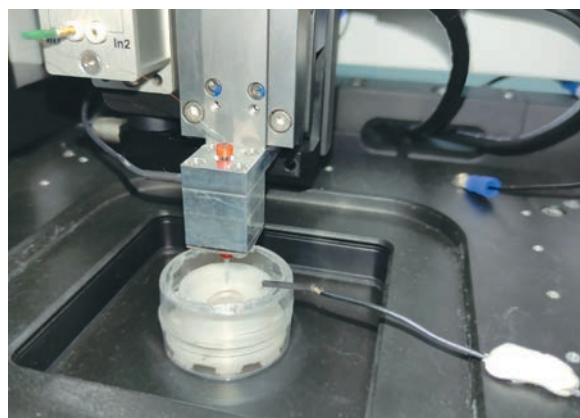


Рис. 1. Аналитическая трехсекционная камера, установленная на СИПМ-микроскоп (ICAPRIC Ltd., Великобритания, ООО «НАНОПРОФАЙЛИНГ», Россия): нижняя камера содержит *Proteus mirabilis* 649-2 (10 MOI) как хемоаттрактант для нейтрофильных гранулоцитов и модель пиемического очага, камеры разделены монослоем эндотелиальных клеток линии EA.hy 926, в верхнюю камеру вносятся нейтрофилы здорового донора ( $1 \cdot 10^6$  кл/мл)



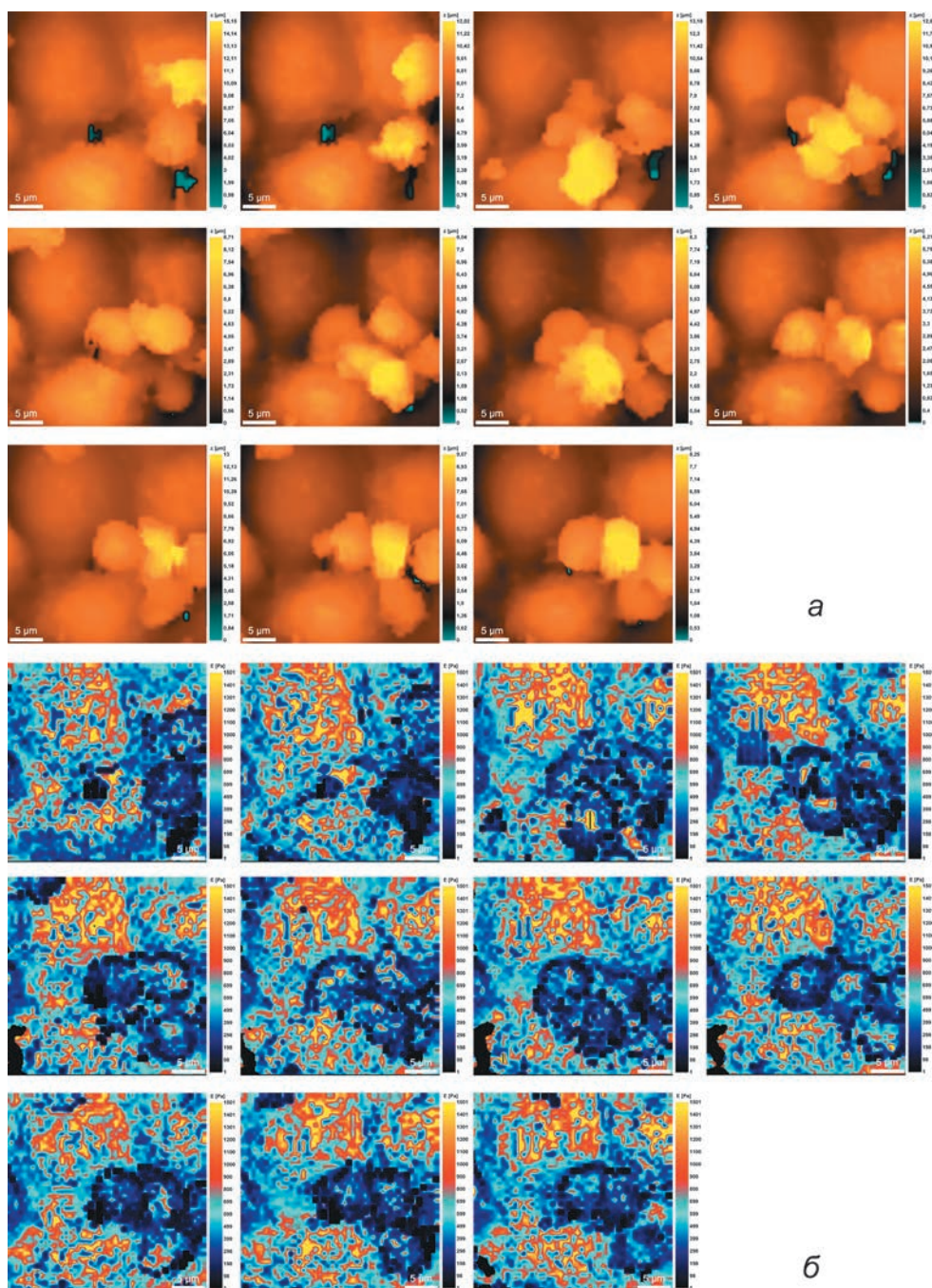


Рис. 2. Роение нейтрофилов при трансэндотелиальной миграции через монослой культуры клеток EA.hy926 в нижнюю камеру, где пиемический очаг был имитирован *Proteus mirabilis* 649-2: *a* – СИИМ-сканы отображают морфологическое формирование очагов роения нейтрофилов на эндотелиальных клетках; *б* – карта распределения модуля Юнга

средой для трех типов клеток (эндотелиоцитов, нейтрофилов и бактерий); подобрать режим сканирования, который обеспечил бы при сохранении высокой скорости сканирования дополнительно исследование вязкоупругих характеристик клеток.

**Результаты и обсуждение.** Для решения первой задачи была спроектирована и напечатана на 3D-принтере аналитическая трехсекционная камера (рис. 1), позволившая исследовать в режиме реального времени процесс трансэндотелиальной миграции нейтрофилов.

Для решения второй задачи было апробировано несколько сред (подробное описание и оценка жизнеспособности клеток в динамике представлены в [5]). В качестве оптимальной среды, обеспечивающей жизнеспособность всех типов клеток в процессе длительного динамического наблюдения, был выбран буферный раствор Хенкса, содержащий 2 мМ глутамина и 10 мМ HEPES.

Длительные динамические наблюдения за трансэндотелиальной миграцией нейтрофильных гранулоцитов в модельной системе позволили экспериментально обнаружить феномен роения нейтрофилов (рис. 2). Первоначально две клетки адгезируются на монослой эндотелиоцитов, однако довольно быстро между нейтрофилами возникают коммуникационные взаимодействия, количество клеток роя увеличивается, и они облегчают проникновение друг друга через монослой эндотелиальных клеток. Регистрация модуля Юнга на всем протяжении исследования диапедеза показывает перераспределение зоны «более высокой мягкости» и ее увеличение в связи с привлечением в очаг миграции все новых нейтрофилов. Однако такое проникновение группами может сопровождаться повреждением монослоя эндотелиальных клеток, формирующих капилляры.

**Заключение.** Таким образом, показаны преимущества СИПМ в исследовании физиологических и патологических процессов в режиме реального времени с высоким разрешением. Использование высокоразрешающей микроскопии СИПМ для исследования септикопиемического процесса позволило выявить феномен роения нейтрофилов, который способствует трансэндотелиальной миграции клеток в пиемический очаг, но может сопровождаться изменением ригидности эндотелиального монослоя сосудов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-74-00004.*

## Литература

1. Галкин, Д. В. Оптимизация антибактериальной терапии сепсиса в многопрофильных стационарах : автореф. дис. ... канд. мед. наук : 14.00.25 / Галкин Дмитрий Валентинович ; Смолен. гос. мед. акад. Федер. агентства по здравоохранению и соц. развитию. – Смоленск, 2005. – 26 с.
2. Кухарчик, Е. И. Характеристика сепсиса по данным патологоанатомических вскрытий / Е. И. Кухарчик // Материалы конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти профессора М. В. Кораблева, г. Гродно, 18–19 апр. 2013 г. / Гродн. гос. мед. ун-т [и др.] ; редкол.: В. А. Снежицкий (отв. ред.) [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 253–254.

3. Плескова, С. Н. Атомно-силовая микроскопия в биологических и медицинских исследованиях : учеб. пособие / С. Н. Плескова. – Долгопрудный : Интеллект, 2011. – 183 с.

4. Nanocapillaries: A Universal Tool for Modern Biomedical Applications / A. R. Usmanov, A. S. Erofeev, P. V. Gorelkin [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2018. – Vol. 12. – P. 448–460.

5. Исследование эндотелиальных клеток линии EA.hy926 методами атомно-силовой и сканирующей ион-проводящей микроскопии / С. Н. Плескова, Н. А. Безруков, Е. Н. Горшкова [и др.] // Цитология. – 2023. – Т. 65, № 5. – С. 437–446.

УДК 577

## **МОРФО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ВЕЗИКУЛ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С МНОЖЕСТВЕННОЙ МИЕЛОМОЙ**

**В. В. Шишков, Ю. М. Ефремов, К. Р. Жук, П. С. Тимашев**

*ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России,  
Институт регенеративной медицины, Москва, Россия*

*Малые внеклеточные везикулы (мВВ) участвуют в межклеточной коммуникации и рассматриваются как перспективные биомаркеры и платформы для доставки лекарств. Целью данного исследования являлась сравнительная оценка морфологических и механических свойств мВВ, выделенных из плазмы крови пациентов с множественной миеломой двумя методами ультрацентрифугирования: стандартным (метод А) и с использованием сахарозной подушки (метод Б). Оценка проводилась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), динамического светорассеяния (DLS) и визуализирующей проточной цитометрии (AMNIS). Ожидается, что метод Б обеспечит лучшее сохранение морфологии и механических характеристик мВВ. Результаты могут способствовать улучшению протоколов жидкостной биопсии и повышению точности диагностики в онкогематологии.*

**Ключевые слова:** *внеклеточные везикулы, атомно-силовая микроскопия, механические свойства, морфология.*

**Введение.** Малые внеклеточные везикулы (мВВ) (рис. 1) – это термин, объединяющий внеклеточные везикулы с диаметром 30–200 нм, включающий в себя экзосомы и микровезикулы. Они выделяются в межклеточное пространство клетками различных тканей и органов [1]. Роль мВВ в организме полностью пока не изучена, однако известно, что они принимают активное участие в межклеточной коммуникации, секреции белков, регуляции иммунного ответа и др. Из-за своей способности нести биологически активные молекулы и отражать состояние клетки-донора, мВВ рассматриваются как перспективные биомаркеры и платформы для доставки лекарств [2]. На сегодняшний день большинство исследований мВВ посвящается изучению их биологиче-

ского и генетического содержимого и их влияния на развитие заболеваний, в том числе и онкологических. Довольно мало внимания уделяется биофизическим и механическим свойствам мВВ, однако такие исследования ведутся, в том числе непосредственную роль в этих исследованиях играет атомно-силовая микроскопия (АСМ), как мощный инструмент для оценки механических и биофизических свойств, таких как жесткость, адгезия и др. [3–5].

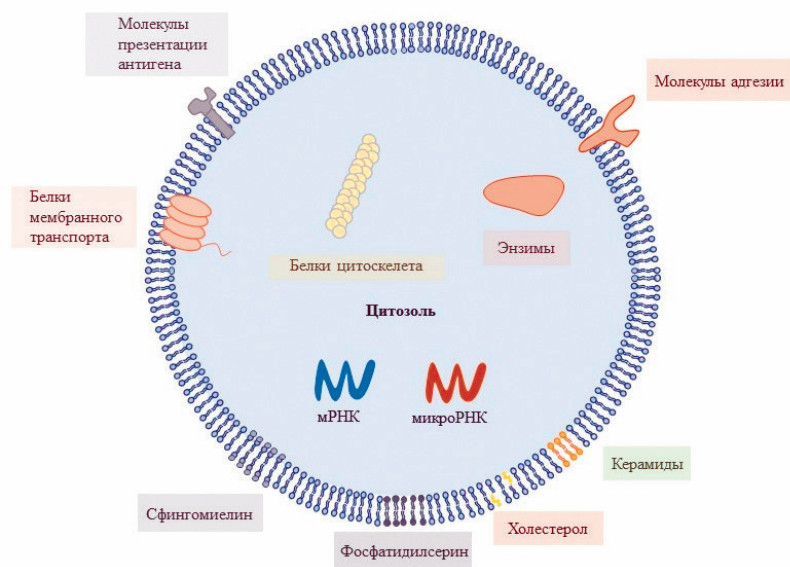


Рис. 1. Строение малой внеклеточной везикулы

Однако характеристики мВВ, такие как морфология, размер и механические свойства, существенно зависят от применяемого метода выделения. Наиболее широко используемым остается метод дифференциального ультрацентрифугирования, который, несмотря на простоту и высокую производительность, может вызывать агрегацию и повреждение везикул [1]. Одним из альтернативных способов выделения является градиентное центрифугирование, в частности на подушке сахарозы, обеспечивающее более мягкие условия фракционирования и повышающее чистоту и сохранность мВВ [6].

**Результаты и обсуждение.** Целью настоящего исследования является сравнительная оценка морфологических и механических характеристик мВВ, выделенных из плазмы крови пациентов с множественной миеломой двумя вариантами ультрацентрифугирования (Beckman Coulter Optima XPN-100 Ultracentrifuge):

1. Метод А – последовательное ультрацентрифугирование (первый этап – 100 000 g, 130 мин, +4 °C, второй этап – 100 000 g, 110 мин, +4 °C).
2. Метод Б – градиентное центрифугирование (100 000 g, 130 мин, +4 °C) с использованием сахарозной подушки (Трис/сахароза/D<sub>2</sub>O) и последующим этапом ультрацентрифугирования (100 000 g, 110 мин, +4 °C).



В качестве объекта исследования были выбраны мВВ, выделенные из плазмы онкологических больных с установленным диагнозом множественной миеломы. Выборка составила 10 доноров.

Для оценки мВВ применялись такие методы, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) для анализа механических свойств, динамическое светорассеяние (DLS) для оценки размеров и полидисперсности, визуализирующая проточная цитометрия (AMNIS) для анализа морфологии и агрегации.

Перед сканированием на АСМ проводилась иммобилизация образцов ВВ на поверхности слюды при помощи поли-L-лизина. Сканирование выполнялось при помощи АСМ Bioscope Resolve (Bruker), установленного на инвертированном оптическом микроскопе Axio Observer. Использовали кантилеверы ScanAsyst-Fluid+ (Bruker) с номинальной константой жесткости 0,7 Н/м и номинальным радиусом зонда 2 нм. АСМ-изображения размером  $10 \times 10$  и  $3 \times 3$  мкм с разрешением в  $256 \times 256$  точек при частоте колебаний 1 кГц и амплитуде 150 нм (рис. 2) получены в режиме Peak-Force Tapping. Силовые кривые и оценку механических свойств проводили в режиме Force Volume на области сканирования  $3 \times 3$  мкм (рис. 3).

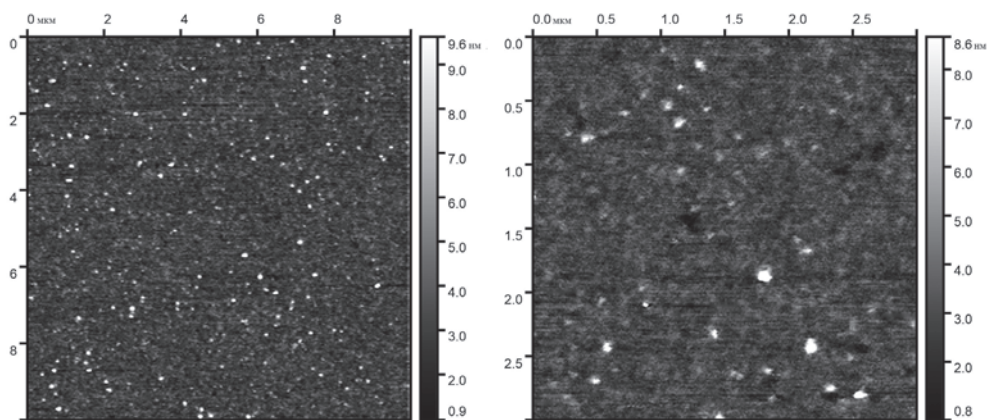


Рис. 2. АСМ-сканы образцов мВВ, выделенных из плазмы

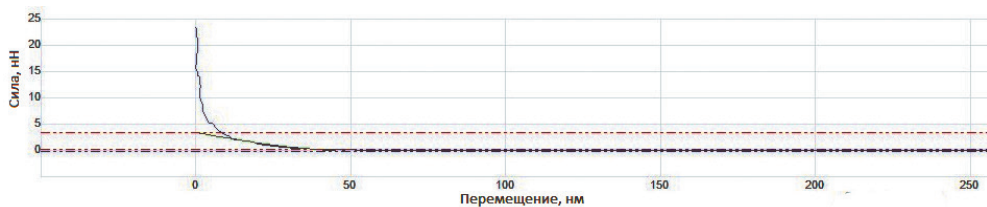


Рис. 3. Силовая кривая

Ожидается, что градиентное выделение (метод Б) обеспечит более узкое распределение по размерам (90–120 нм), меньшую степень агрегации и более высокую механическую стабильность мВВ по сравнению с методом А, при



котором возможны повреждения мембран, укрупнение частиц и снижение жесткости.

**Заключение.** Жидкостная биопсия – неинвазивный метод диагностики и мониторинга злокачественных процессов – активно использует мВВ как источник опухолеассоциированных маркеров. Использование щадящих методов выделения снижает количество ложных результатов и улучшает точность диагностики. Кроме того, сохранение механических свойств мВВ может открыть перспективу использования жесткости как дополнительного биомаркера опухолевого происхождения. В дальнейшем планируется анализ содержимого мВВ (включая микроРНК и белковые профили), что дополнительно расширит их диагностический потенциал.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации протоколов жидкостной биопсии и стандартизации выделения мВВ в онкогематологической практике.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-74-10113.*

## Литература

1. Minimal information for studies of extracellular vesicles 2018 (MISEV2018): a position statement of the International Society for Extracellular Vesicles and update of the MISEV2014 guidelines / C. Théry, K. W. Witwer, E. Aikawa [et al.] // Journal of Extracellular Vesicles. – 2018. – Vol. 7, No. 1. – Art. 1535750.
2. Extracellular vesicles as drug delivery systems: Why and how? / O. M. Elsharkasy, J. Z. Nordin, D. W. Hagey [et al.] // Advanced Drug Delivery Reviews. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 159. – P. 332–343.
3. Nanomechanical Signatures of Extracellular Vesicles from Hematologic Cancer Patients Unraveled by Atomic Force Microscopy for Liquid Biopsy / Y. Feng, M. Liu, X. Li [et al.] // Nano Letters. – 2023. – Vol. 23, No. 4. – P. 1591–1599.
4. Tumour exosomes display differential mechanical and complement activation properties dependent on malignant state: Implications in endothelial leakiness / B. Whitehead, L. Wu, M. L. Hvam [et al.] // Journal of Extracellular Vesicles. – 2015. – Vol. 4, No. 1. – Art. 29685.
5. Quantitative nanostructural and single-molecule force spectroscopy biomolecular analysis of human-saliva-derived exosomes / S. Sharma, B. M. Gillespie, V. Palanisamy, J. K. Gimzewski // Langmuir. – 2011. – Vol. 27, No. 23. – P. 14394–14400.
6. Size-Exclusion Chromatography: A Path to Higher Yield and Reproducibility Compared to Sucrose Cushion Ultracentrifugation for Extracellular Vesicle Isolation in Multiple Myeloma / M. Grenhas, R. Lopes, B. V. Ferreira [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25, No. 15. – Art. 8496.

## ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА И СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ АЛЬГИНАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

А. А. Акованцева<sup>1</sup>, И. В. Шершнев<sup>1</sup>, А. С. Копылов<sup>1</sup>, В. А. Тимофеева<sup>1</sup>,  
Н. А. Аксенова<sup>1,2</sup>, А. В. Черкасова<sup>1</sup>, П. С. Тимашев<sup>2</sup>, А. Б. Соловьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
имени Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России,  
Москва, Россия

*Методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии изучены особенности структуры поверхности твердых гелей на основе альгината кальция (АСа) и альгиновой кислоты (АК), используемых в качестве носителей лекарственных препаратов в системах направленной доставки. Методом АСМ получены локальные механические характеристики твердых гелей (гидро- и аэрогели) и показано, что у сшитых гидрогелей АСа более плотная структура и более высокий модуль Юнга по сравнению со сшитыми (за счет водородных связей) гидрогелями АК. В то же время в аэрогелях (АГ) альгината кальция наблюдается уменьшение модуля Юнга и увеличение удельной поверхности по сравнению с аэрогелями альгиновой кислоты. Исследовано влияние поливинилпирролидона (ПВП) на структуру гибридных гелей и аэрогелей (АСа/ПВП и АК/ПВП). Показано, что в присутствии ПВП растет удельная поверхность аэрогелей. В то же время наблюдается уменьшение модуля Юнга поверхности гидро- и аэрогелей.*

**Ключевые слова:** сшитые гидрогели, альгинат кальция, альгиновая кислота, аэрогели, гибридные матрицы, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, ск-СО<sub>2</sub>, сшивающий агент, ПВП.

**Введение.** В настоящее время возрос интерес к биосовместимым гелям, аэрогелям и композитным аэрогельным материалам на основе альгината натрия, в том числе сшитым ионами кальция или кислотой (альгината кальция и альгиновой кислоты соответственно). Такие материалы широко распространены, особенно в биомедицине, пищевой промышленности и биотехнологии [2, 3]. Биосовместимость и способность инкапсулировать биологически активные вещества делают такие материалы незаменимыми для создания систем доставки лекарств и контролируемого высвобождения лекарств, регенерации тканей, тканевой инженерии. Матрицы на основе альгината натрия используют, в частности, для иммобилизации фотосенсибилизаторов в антимикробной

ФДТ [4, 5]. Поскольку структура матриц оказывает большое влияние на стабильность таких систем и кинетику высвобождения препаратов, в данной работе исследовали структуру гелей и влияние на нее метода получения, сшивающего агента и введения поливинилпирролидона как агента, повышающего функциональную активность фотосенсибилизаторов. В работе изучено влияние на структуру полисахаридных и гибридных матриц метода получения (гидро- и аэрогели), содержания ПВП и типа сшивающего агента.

### Результаты и обсуждение.

#### 1. Влияние метода получения матриц.

##### *Гидро- и аэрогели на основе альгината натрия.*

*Гидрогели.* 2%-й водный раствор альгината натрия обрабатывали соляной кислотой (1 моль) или 5%-м раствором хлорида кальция, выдерживали сутки до формирования гидрогеля (в виде пленок), затем промывали водой и сушили.

*Аэрогели.* Для получения АГ влажные пленки гидрогеля промывали водным раствором изопропилового спирта с постепенным повышением содержания  $C_3H_8O$  до полного замещения воды в порах геля на спирт [6]. Образовавшиеся алкогели сушили в среде  $sc-CO_2$  в течение 6 ч (130 бар, 50 °C) с получением аэрогелей альгиновой кислоты или альгината кальция.

##### *Гибридные гидро- и аэрогели на основе альгината натрия и ПВП.*

*Гидрогели.* Совместный водный раствор альгината натрия (2%-й) и ПВП ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль) обрабатывали соляной кислотой (1 моль) или 5%-м раствором хлорида кальция, выдерживали сутки при комнатной температуре до формирования гидрогеля, который затем промывали водой и сушили.

*Аэрогели.* Для получения аэрогелей АК/ПВП и АСа/ПВП полученные гибридные гидрогели обрабатывали тем же способом, что и для получения аэрогелей АК и АСа.

Методом СЭМ визуализировались сколы гидрогелей и аэрогелей. Показано образование пористой структуры аэрогелей (рис. 1, а и б). Методом атомно-силовой микроскопии получены карты распределения модуля Юнга поверхности аэрогелей и высушенных гидрогелей. Из гистограмм на рис. 1, в

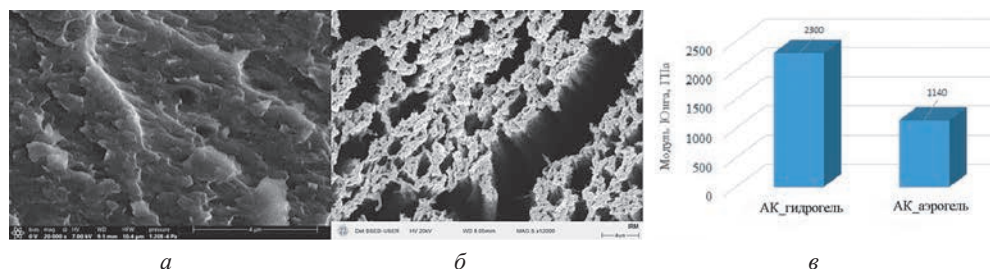


Рис. 1. Влияние метода получения на структуру и механические свойства матриц:  
а – СЭМ скола высушенного гидрогеля АК; б – СЭМ скола аэрогеля АК;  
в – гистограмма модуля Юнга высушенного гидрогеля АК и аэрогеля АК

видно, что появление пор в аэрогелях приводит к уменьшению локальных механических свойств поверхности этих матриц.

## 2. Влияние сшивающего агента.

Методом атомно-силовой микроскопии было показано, что при сшивке хлоридом кальция на поверхности матриц образуются ламеллоподобные структуры (рис. 2, *а* и *б*). Однако механические свойства поверхности этих матриц кардинально отличаются. Сшивка хлоридом кальция гидрогелей приводит к уплотнению структуры полимера и увеличению локальных механических характеристик в 3 раза по сравнению с матрицами гидрогелей на основе альгиновой кислоты. Для аэрогелей, сшитых хлоридом кальция, модуль Юнга уменьшается в 1,5–2,0 раза по сравнению с аэрогелями альгиновой кислоты. Данные модуля Юнга поверхности гидро- и аэрогелей приведены на рис. 2, *в*. Результаты АСМ аэрогелей подтверждаются методом порометрии. Из этих данных следует, что АГ, сшитые  $\text{Ca}^{2+}$ , имеют более высокую удельную поверхность и больший объем пор по сравнению с аэрогелями альгиновой кислоты, что и приводит к уменьшению локального модуля Юнга аэрогелей, сшитых хлоридом кальция.

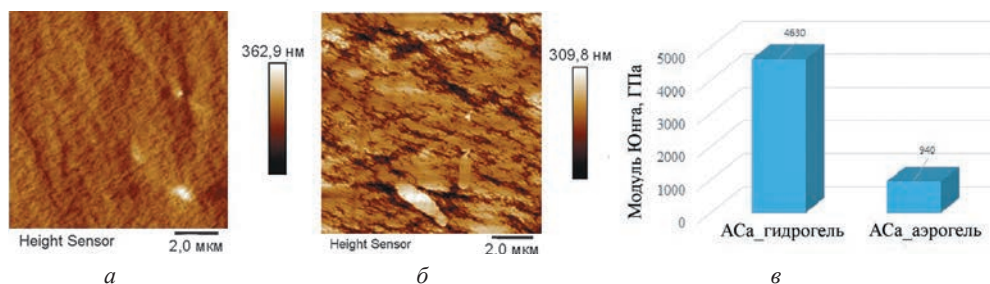


Рис. 2. Влияние сшивающего агента хлорида кальция на рельеф поверхности и механические свойства матриц: *а* – АСМ-изображение поверхности высушенного гидрогеля АСа; *б* – АСМ-изображение поверхности аэрогеля АСа; *в* – гистограмма модуля Юнга высушенного гидрогеля АСа и аэрогеля АСа

## 3. Влияние поливинилпирролидона.

Введение ПВП в гидро- и аэрогели приводило к разупорядоченности структуры и повышению пористости (в случае аэрогелей). Эти данные подтверждались локальным модулем Юнга поверхности и методом СЭМ. Было показано, что при введении ПВП модуль Юнга гидрогелей и аэрогелей уменьшался примерно в 2,0–2,5 раза (рис. 3, *в* и *г*). СЭМ-изображения поверхности скола аэрогелей подтверждают повышенную пористость гибридных аэрогелей, формирующихся на основе альгината и ПВП, по сравнению с исходными аэрогелями. Сколы аэрогелей представлены на рис. 3, *а* и *б*. При одном и том же размере изображения визуализируется более пористая структура в гибридных системах. Методом порометрии показано, что введение ПВП в состав аэрогелей на основе альгиновой кислоты и альгината кальция на 30–50 % повы-

шает как  $S_{\text{ВЕТ}}$  аэрогелей обоих типов, так и общий объем пор ( $V_p$ ). Также стоит отметить, что увеличение пористости и снижение модуля Юнга при добавлении ПВП наблюдается для всех аэрогелей, независимо от природы сшивающего агента.

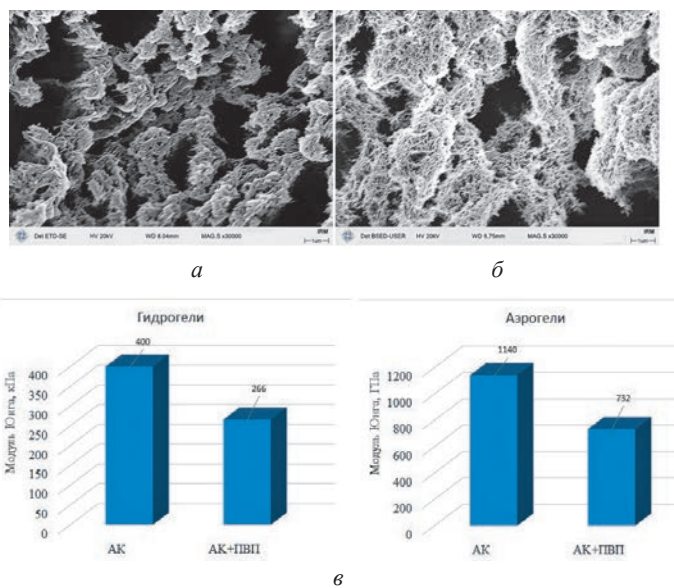


Рис. 3. Влияние ПВП на структуру и механические свойства матриц: *а* – СЭМ скола гидрогеля АК/ПВП; *б* – СЭМ скола аэрогеля АК/ПВП; *в* – гистограммы модуля Юнга аэрогелей и гидрогелей АК до и после добавления ПВП

**Заключение.** Таким образом, в данной работе представлены данные по изменению структуры сшитых гидрогелей и аэрогелей АК и АСа в зависимости от метода приготовления, сшивающего агента и присутствия ПВП в матрице. Методом АСМ получены локальные механические характеристики твердых гелей (гидро- и аэрогели) и показано, что у сшитых гидрогелей АСа более плотная структура и более высокий модуль Юнга по сравнению со сшитым (за счет водородных связей) гидрогелем АК. В то же время в аэрогелях альгината кальция наблюдается уменьшение модуля Юнга и увеличение удельной поверхности по сравнению с аэрогелями альгиновой кислоты. Исследовано влияние поливинилпирролидона на структуру гибридных гелей и аэрогелей (АСа/ПВП и АК/ПВП). Показано, что в присутствии ПВП растет удельная поверхность аэрогелей. В то же время наблюдается уменьшение модуля Юнга поверхности гидро- и аэрогелей.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-43-00084.*

## Литература

1. Alginate as a promising biopolymer in drug delivery and wound healing: A review of the state-of-the-art / M. A. S. Abourehab, R. R. Rajendran, A. Singh [et al.] // International journal of molecular sciences. – 2022. – Vol. 23, No. 16. – Art. 9035.

2. Development of dualresponsive chitosan–collagen scaffolds for pulsatile release of bioactive molecules / T. Barroso, R. Viveiros, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo // The Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 94. – P. 102–112.
3. Vancomycin-loaded chitosan aerogel particles for chronic wound applications / C. López-Iglesias, J. Barros, I. Ardao [et al.] // Carbohydrate polymers. – 2019. – Vol. 204. – P. 223–231.
4. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications / J. P. Tardivo, A. Del Giglio, C. S. de Oliveira [et al.] // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2005. – Vol. 2. – P. 175–191.
5. Efficacy of antimicrobial photodynamic therapy administered using methylene blue, toluidine blue and tetra 2-mercaptopyridine substituted zinc phthalocyanine in root canals contaminated with Enterococcus faecalis / G. Er Karaoğlu, Z. Uğuryıldın, D. Erdönmez [et al.] // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2020. – Vol. 32. – Art. 102038.
6. Photocatalytic properties of tetraphenylporphyrins immobilized on calcium alginate aerogels / A. B. Solovieva, A. S. Kopylov, M. A. Savko [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – Art. 12640.

УДК 539.32

## БИОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕНТИКУЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РОГОВИЦЫ ГЛАЗА ПРИ МАЛОИНВАЗИВНОЙ ХИРУРГИИ RELEX® SMILE®

**А. А. Фролова<sup>1</sup>, В. С. Куканова<sup>1</sup>, А. К. Дзамихова<sup>2,3</sup>, С. Э. Аветисов<sup>2</sup>,  
Ю. М. Ефремов<sup>1</sup>, П. С. Тимашев<sup>1</sup>, С. Л. Котова<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России,  
Институт регенеративной медицины, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИИ Глазных болезней, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУ ФНКЦ специализированных видов медицинской помощи  
и медицинских технологий ФМБА РФ, Москва, Россия

*Близорукость является наиболее распространенным нарушением рефракции глаза. Биомеханические параметры роговицы играют важную роль в ее развитии, и малоинвазивная рефракционная хирургия ReLEx® SMILE® открывает новые возможности для изучения этих параметров. SMILE (Small Incision Lenticula Extraction) позволяет избежать осложнений, связанных с лоскутами, и сохраняет чувствительность роговицы. В исследовании было проанализировано более 150 образцов лентикул от пациентов разных возрастов и степеней близорукости с использованием атомно-силовой микроскопии, микротестера и испытаний на растяжение. Механические свойства лентикул варьировались в широком диапазоне и отличались для разных методов исследования. Различий между модулями Юнга передней и задней сторон не наблюдалось. Не наблюдалось фундаментального влияния возраста и степени близорукости на механические свойства и морфологию роговицы. Результаты противоречивы и могут быть связаны с разнообразием экспериментальных данных и методик измерения.*



**Ключевые слова:** близорукость, рефракционная хирургия, ReLEx® SMILE®, лентикула, роговица, биомеханические свойства, атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** В настоящее время близорукость является наиболее распространенным нарушением рефракции глаза. Важность биомеханических параметров роговицы в процессе развития близорукости давно признана, а малоинвазивная рефракционная хирургия ReLEx® SMILE® предлагает новые возможности для изучения биомеханики роговицы. Полученные данные о роли возраста и степени близорукости в биомеханике роговицы противоречивы.

Small Incision Lenticula Extraction (далее – SMILE) – экстракция лентикулы через малый разрез. Лентикула – это слой стромы, сформированный в толще роговицы с помощью фемтосекундного лазера [1]. При SMILE удастся избежать осложнений, связанных с лоскутами, таких как смещения и пуговичные отверстия. Кроме того, отсекается меньше ветвей роговичного нерва, что позволяет сохранить чувствительность и биомеханическую прочность.

Знание биомеханических свойств роговицы необходимо для понимания патогенеза, профилактики и лечения миопии, а также для ряда клинических применений. В частности, эти знания необходимы офтальмологическим хирургам для оценки рисков кератэктазии после рефракционной хирургии. Знание потенциального влияния различных факторов на биомеханику слоев роговицы поможет в более точной диагностике и в выявлении пациентов, подходящих для определенной хирургической процедуры.

Целью данного исследования является изучение механических свойств лентикул, полученных с помощью SMILE, путем измерения их с обеих сторон у пациентов разного возраста и разных степеней миопии с использованием различных методов: АСМ – для нано- и микромасштабов, микротестера – для более крупных масштабов, испытаний на растяжение – для макромасштабов. Таким образом, отличительной чертой исследования было значительное количество образцов и применение как методов индентирования, так и методов растяжения, чтобы подчеркнуть различия в измеренных механических параметрах.

**Результаты и обсуждение.** Пациенты, выбранные для исследования, были в возрасте от 17 до 47 лет. Были протестированы 122 образца с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), и только 26 успешно прошли испытания с помощью микротестера, что объясняется особенностями данного метода, значительно большей глубиной индентирования и, следовательно, большим вкладом твердой подложки.

С помощью методов АСМ и микротестирования была проведена корреляция между механическими свойствами лентикул и возрастом пациентов, а также степенью близорукости.

Как показано на рис. 1, модули Юнга, измеренные как с помощью АСМ, так и с помощью микротестера, значительно различались между образцами,

в среднем составляя 54–56 кПа. Не было обнаружено зависимости от возраста для модулей Юнга как стороны, направленной к Боуеновой мембране (БМ), так и стороны, направленной к Десцетовой мембране (ДМ) (корреляционный тест Спирмена, рис. 1), а также не было выявлено различий между механическими свойствами двух сторон ( $p > 0,05$ , тест Kruskal-Wallis ANOVA).

Данные более высокого пространственного масштаба, полученные с помощью микротестера, также имеют существенный разброс значений и не демонстрируют значимой корреляции между возрастом пациентов и измеренными механическими свойствами.

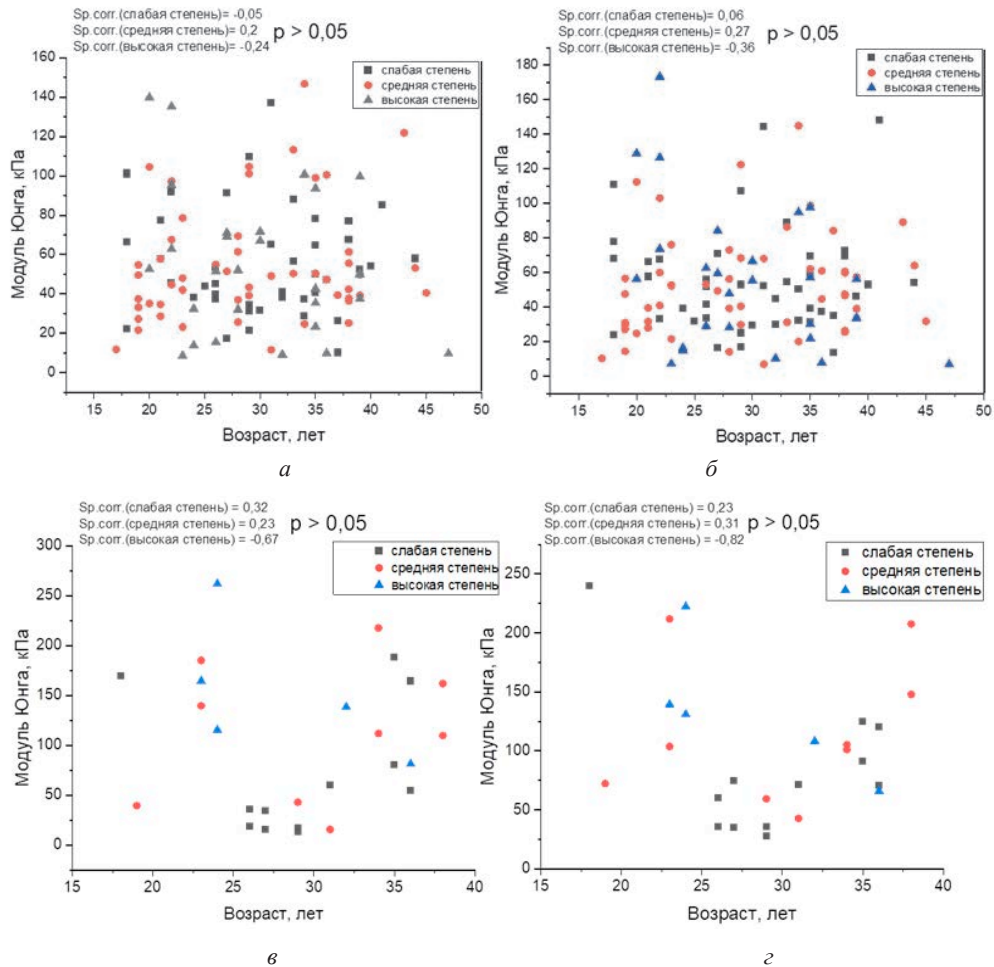


Рис. 1. Модули Юнга двух сторон лентиккулы, измеренные с помощью АСМ (*а, б*) и микротестера (*в, г*), в зависимости от возраста пациента; *а, в* – сторона БМ, *б, г* – сторона ДМ. Показаны значения коэффициента корреляции Спирмена (Sp. corr.) и  $p$ -значения

Значения модулей Юнга лентикулы на стороне БМ при разных степенях близорукости различаются незначительно и составляют  $(56,0 \pm 4,3)$ ,  $(54,5 \pm 4,1)$  и  $(54,9 \pm 7,2)$  кПа для слабой, средней и высокой степеней близорукости соответственно, по данным АСМ (рис. 2, *а*). Модули Юнга лентикул со стороны, прилежащей к ДМ, также практически не изменяются: их значения составляют  $(54,9 \pm 4,7)$ ,  $(52,3 \pm 4,0)$  и  $(54,9 \pm 8,0)$  кПа для близорукости слабой, средней и высокой степени соответственно (рис. 2, *б*). Таким образом, корреляции между нано- и микромеханическими свойствами стромы по обе стороны от лентикулы и степени близорукости не наблюдается.

Результаты для сторон БМ и ДМ, полученные с помощью микротестера, представлены на рис. 2, *в* и *г*. Диаграммы показывают повышение жесткости стромы по обе стороны от лентикулы с ростом степени близорукости. Модули Юнга для БМ составили  $(71 \pm 19)$ ,  $(114 \pm 23)$  и  $(152 \pm 31)$  кПа для слабой, средней и высокой степени близорукости соответственно. Для стороны ДМ значения модуля Юнга составили  $(82 \pm 17)$ ,  $(117 \pm 20)$  и  $(133 \pm 26)$  кПа для слабой,

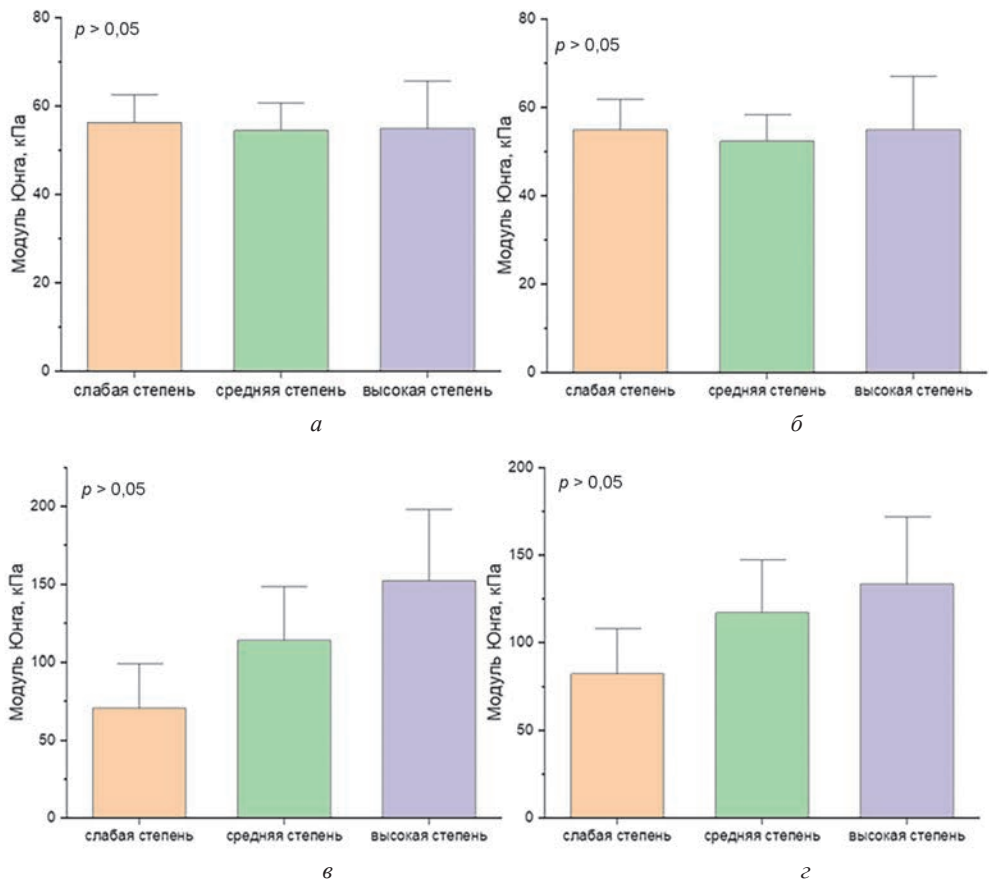


Рис. 2. Модули Юнга двух сторон лентикулы (*а, в* – БМ; *б, г* – ДМ), измеренные с помощью АСМ (*а, б*) и микротестера (*в, г*), в зависимости от степени близорукости

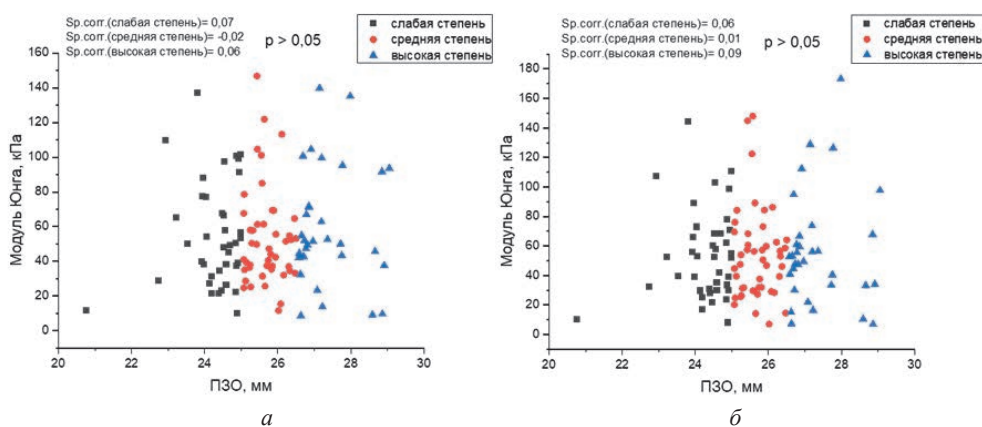


Рис. 3. Полученные с помощью АСМ модули Юнга двух сторон лентикулы (*а* – БМ, *б* – ДМ) в зависимости от ПЗО. Показаны значения коэффициента корреляции Спирмена (Sp. corr.) и  $p$ -значения

средней и высокой степени близорукости соответственно. Однако статистический анализ не подтвердил наличие заметной зависимости модуля Юнга от степени близорукости. Следует отметить, что количество образцов слишком мало, чтобы достоверно выявить такую зависимость.

Традиционное деление близорукости на слабую, среднюю и высокую степени основано на ошибке рефракции (в диоптриях). В нашем исследовании мы также попытались связать механические свойства лентикулы с прямой характеристикой глаз с близорукостью – передне-задней осью глаза (ПЗО). На рис. 3 представлены графики зависимости модулей Юнга, полученных с помощью АСМ, для разных сторон лентикул, прилежащих к БМ и ДМ, от ПЗО пациентов. Как видно из рис. 3, корреляции нано- и микромеханических свойств с ПЗО также не наблюдается. Таким образом, механические свойства стромы одинаковы с обеих сторон лентикулы и не зависят от степени близорукости, определяемой как косвенно (по ошибке рефракции), так и напрямую (по ПЗО).

Для испытаний на растяжение были взяты макроскопические образцы лентикулы (всего 21 образец). Образцы лентикулы растягивали до разрыва и измеряли макроскопические механические свойства: модуль Юнга, предел прочности при растяжении и удлинение при разрыве. На рис. 4 представлены макроскопические механические свойства лентикулы для трех степеней близорукости. Модули Юнга составили  $(32 \pm 6)$ ,  $(15,8 \pm 5,5)$  и  $(18,3 \pm 6,8)$  МПа для лентикул со слабой, средней и высокой степенью близорукости. Отметим, что модуль Юнга лентикулы, измеренный методом растяжения, существенно выше, чем модуль Юнга, измеренный методом индентации, что также было показано ранее для различных биологических тканей [2].

Согласно рис. 4, лентикулы пациентов с близорукостью слабой степени характеризуются несколько более высоким модулем Юнга (значимо выше,  $p < 0,05$ ) и пределом прочности при растяжении, а также более низким удли-

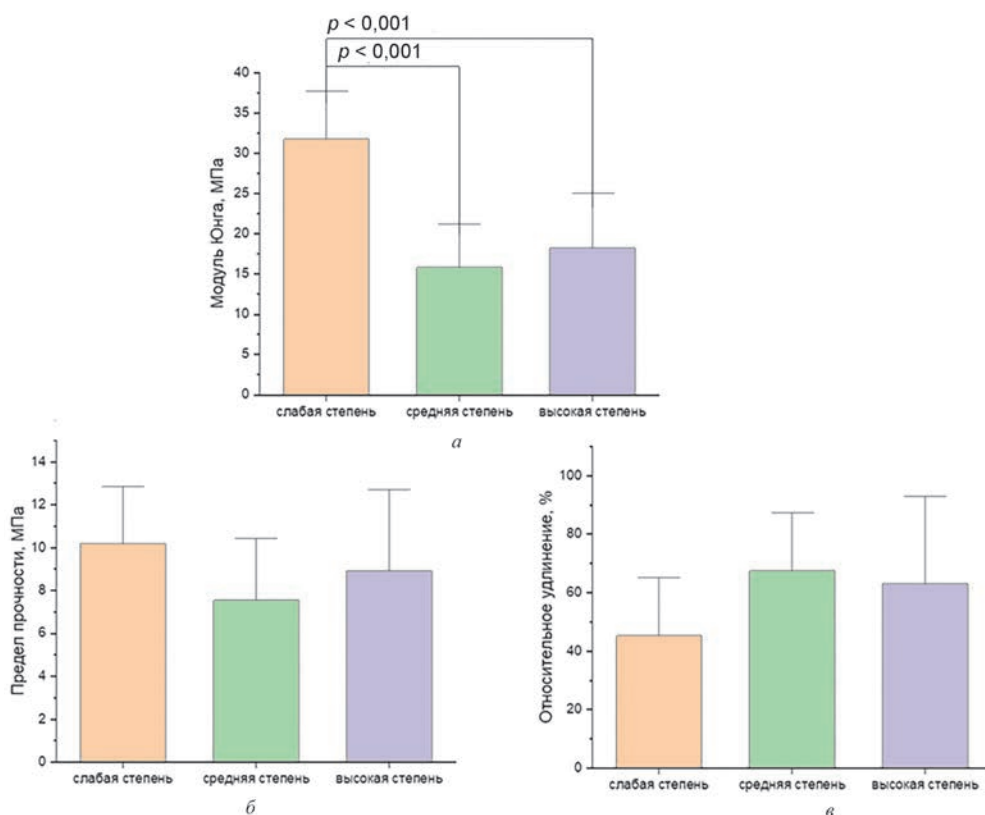
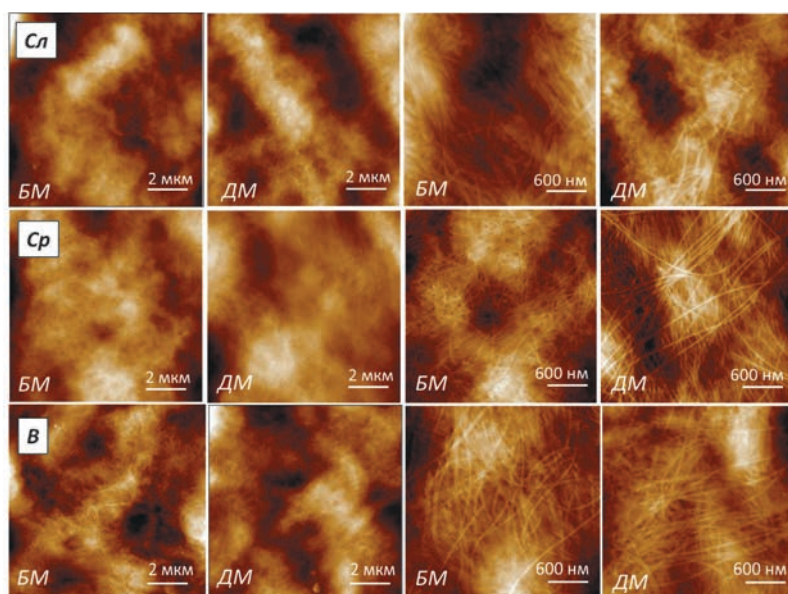


Рис. 4. Макромеханические свойства лентикул: а – модуль Юнга; б – предел прочности при растяжении; в – относительное удлинение при разрыве

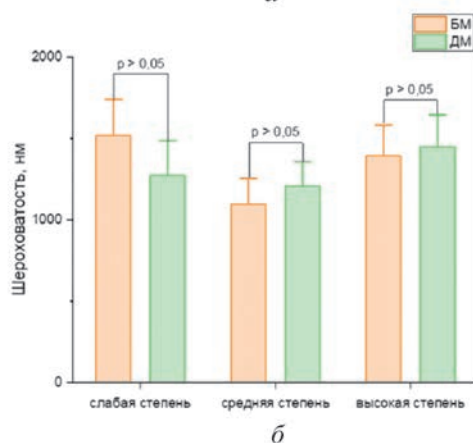
нением при разрыве (не значимо), чем у пациентов с близорукостью средней и высокой степени. Такие результаты указывают на то, что лентикулы с близорукостью слабой степени более жесткие и хрупкие. Это противоречит результатам исследований, проведенных с помощью микротестера и АСМ.

С помощью метода АСМ была оценена топография и шероховатость поверхности лентикул с обеих сторон в зависимости от степени близорукости.

АСМ-изображения лентикул демонстрируют плотную трехмерную упаковку коллагена на разных пространственных масштабах (рис. 5, а). В микрометровом масштабе поверхность лентикулы с обеих сторон крайне неоднородна, что характерно для стромы и мембраны Боумана и ранее описывалось как «поры» [3] или «кратеры» [4]. Изображения с более высоким разрешением показывают, что большая часть плотно упакованного коллагена состоит из хаотичной 3D-сети отдельных коллагеновых фибрилл, иногда с более организованной упаковкой, наблюдаемой в глубине образца. Эти результаты согласуются с данными ультраструктурных исследований роговицы [5].



*а*



*б*

Рис. 5. АСМ-изображения укладки коллагена в строме лентикул (*а*) и шероховатость двух сторон лентикул (БМ и ДМ) в зависимости от степени близорукости (*б*): слабая (Сл, верхняя панель), средняя (Ср, средняя панель) и высокая (В, нижняя панель).

Размеры АСМ-изображений –  $10 \times 10$  мкм и  $3 \times 3$  мкм

Из-за наличия «кратеров» общая шероховатость поверхности лентикулы, измеренная в жидкости, довольно высока и достигает микронных значений (рис. 5, *б*). В соответствии с внешним видом рельефа поверхности, для всех образцов не было обнаружено различий в шероховатости между двумя сторонами лентикулы. Образцы с близорукостью средней степени оказались более гладкими, чем образцы с близорукостью слабой и высокой степени, однако наблюдаемая разница не является статистически значимой.



**Заключение.** В заключение следует отметить, что фундаментального влияния возраста и степени близорукости на механические свойства роговицы, а также морфологию и шероховатость лентикулы не обнаружено. Значительно более низкие модули растяжения лентикулы с близорукостью средней и высокой степени были измерены при испытании на растяжение в условиях высокой деформации, в то время как при использовании других методов корреляции не было обнаружено. Наше исследование механических и структурных особенностей имеет ограничения, связанные с большим разбросом полученных экспериментальных данных, обусловленным неоднородностью расположения коллагена в роговице и особенностями методик измерения. Таким образом, необходимы дальнейшие экспериментальные исследования с использованием различных механических подходов с большим количеством образцов для микро- и макромеханических испытаний и, возможно, с более широким возрастным диапазоном пациентов.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-74-10113.*

### Литература

1. Shilova, T. Yu. ReLEx® SMILE® – the third generation of laser eye surgery / T. Yu. Shilova / The EYE GLAZ. – 2020. – Vol. 22, No. 4 (132). – P. 52–58.
2. Indentation versus tensile measurements of young's modulus for soft biological tissues / C. T. McKee, J. A. Last, P. Russell, C. J. Murphy / Tissue Engineering, Part B: Reviews. – 2011. – Vol. 17, No. 3. – P. 155–164.
3. Biomechanics of the anterior human corneal tissue investigated with atomic force microscopy / M. Lombardo, G. Lombardo, G. Carbone [et al.] / Investigative Ophthalmology & Visual Science. – 2012. – Vol. 53 (2). – P. 1050–1057.
4. Femtosecond laser photodisruptive effects on the posterior human corneal stroma investigated with atomic force microscopy / S. Serrao, M. Lombardo, M. P. De Santo [et al.] / European Journal of Ophthalmology. – 2012. – Vol 22, iss. 7 suppl. – P. 89–97.
5. Hydrated human corneal stroma revealed by quantitative dynamic atomic force microscopy at nanoscale / D. Xia, S. Zhang, J. Ø. Hjortdal [et al.] / ACS Nano. – 2014. – Vol. 8 iss. 7. – P. 6873–6882.

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ PNIPAM И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ, УСТАНОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В. С. Куканова<sup>1</sup>, А. А. Фролова<sup>1</sup>, С. Л. Котова<sup>1</sup>,  
С. В. Костюк<sup>1,2</sup>, П. С. Тимашев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

<sup>2</sup>Sorbonne Universite, CNRS, Paris, France

Умные термочувствительные полимеры давно привлекают внимание как материалы с большим потенциалом для биомедицинских применений. Поли-*N*-изопропилакриламид (PNIPAM) является наиболее важным синтетическим термочувствительным полимером благодаря своей физиологически значимой температуре перехода. Такие полимеры и сополимеры на их основе перспективны для применения в тканевой инженерии, например в качестве подложек в технологии клеточных пластов. Мы изучили термическое поведение тонких и толстых пленок, полученных методом спин-коатинга из PNIPAM и его сополимеров, с помощью атомно-силовой микроскопии. Были синтезированы сополимеры PNIPAM-NtBA и PNIPAM-PLA с различной молекулярной массой. Отслеживали набухание пленок, модули Юнга и шероховатость при понижении температуры до температуры фазового перехода. Полученные температурные зависимости показали, что в отличие от пленок чистого PNIPAM и сополимера PNIPAM-NtBA пленки из PNIPAM-PLA эффективно растворяются при температуре, соответствующей нижней критической температуре растворения (НКТР) сополимера в растворе. Полученные данные о фазовом переходе в тонких пленках имеют важное значение для их потенциального использования в качестве клеточных подложек в технологии клеточных пластов.

**Ключевые слова:** термочувствительный полимер, тонкие пленки, спин-коатинг, атомно-силовая микроскопия.

### Результаты и обсуждение.

#### 1. PNIPAM и PNIPAM-NtBA.

Мы исследовали температурное поведение приготовленных пленок (толщина – 140–180 нм) в полном температурном цикле, начиная с постепенного понижения температуры со значений выше НКТР до значений ниже НКТР для пленок на основе сополимера PNIPAM-PLA и с последующим повышением температуры до начальных значений выше НКТР для пленок на основе PNIPAM и PNIPAM-NtBA [1]. Модули Юнга и толщина пленок (отражающие набухание) измерялись методом АСМ (рис. 1). Для определения толщины пленки перед сканированием на чашку Петри с пленкой наносилась царапина.

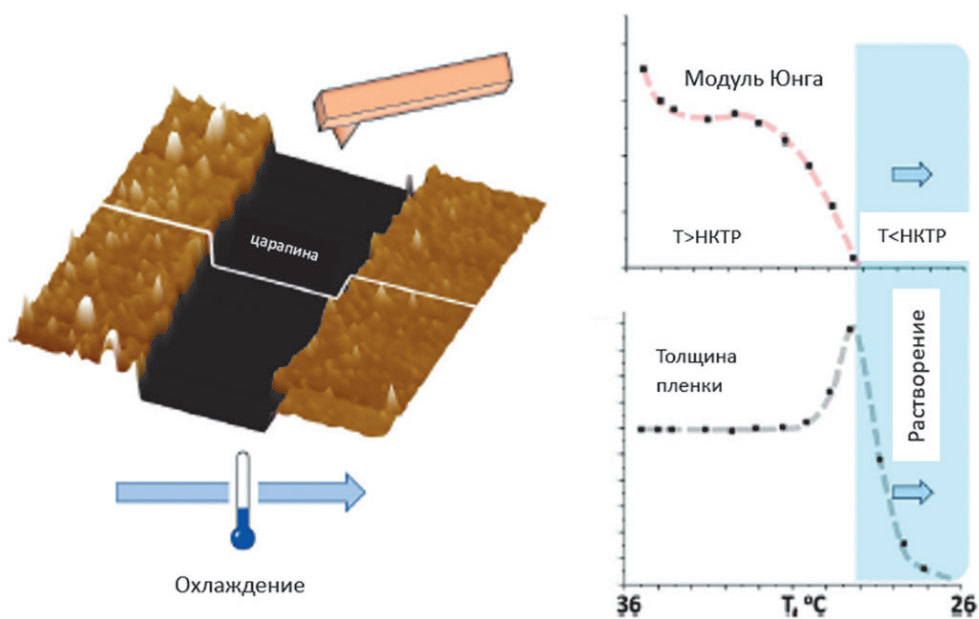


Рис. 1. Пример изображения с царапиной и графиков зависимости модуля Юнга и толщины от температуры

В набухших пленках как PNIPAM, так и сополимера PNIPAM-NtBA в водной среде наблюдались разительные отличия в механических свойствах. При покрытии водой при температуре выше НКТР пленка набухала и размягчалась, при этом модули Юнга менялись от гигапаскалей до мегапаскалей (рис. 2).

Следует обратить внимание, что набухший сополимер PNIPAM-NtBA имеет пропорционально значительно более высокие значения модулей Юнга по сравнению с PNIPAM во всем диапазоне температур.

При постепенном понижении температуры модуль Юнга пленки уменьшался, резко снижаясь на порядок при переходе через границу НКТР. Таким образом, пленки демонстрировали экстремальное размягчение в диапазоне температур, соответствующем НКТР полимера в растворе (32 °C для PNIPAM и 28 °C для PNIPAM-NtBA). Пленки, однако, не разрушались и демонстрировали низкое, но постоянное значение модуля Юнга даже при температурах ниже НКТР. В обратной половине термического цикла модули Юнга обоих полимеров начали расти при температурах, близких к НКТР, хотя и выше на 1 °C для PNIPAM (рис. 2, левая панель) и на 2 °C для PNIPAM-NtBA (рис. 2, правая панель). В конце термического цикла модули Юнга обоих полимеров вернулись к исходным (PNIPAM) или немного ниже исходных (PNIPAM-NtBA) значениям. Таким образом, для обоих полимеров был характерен обратимый термический переход при температуре, соответствующей их НКТР в растворе.

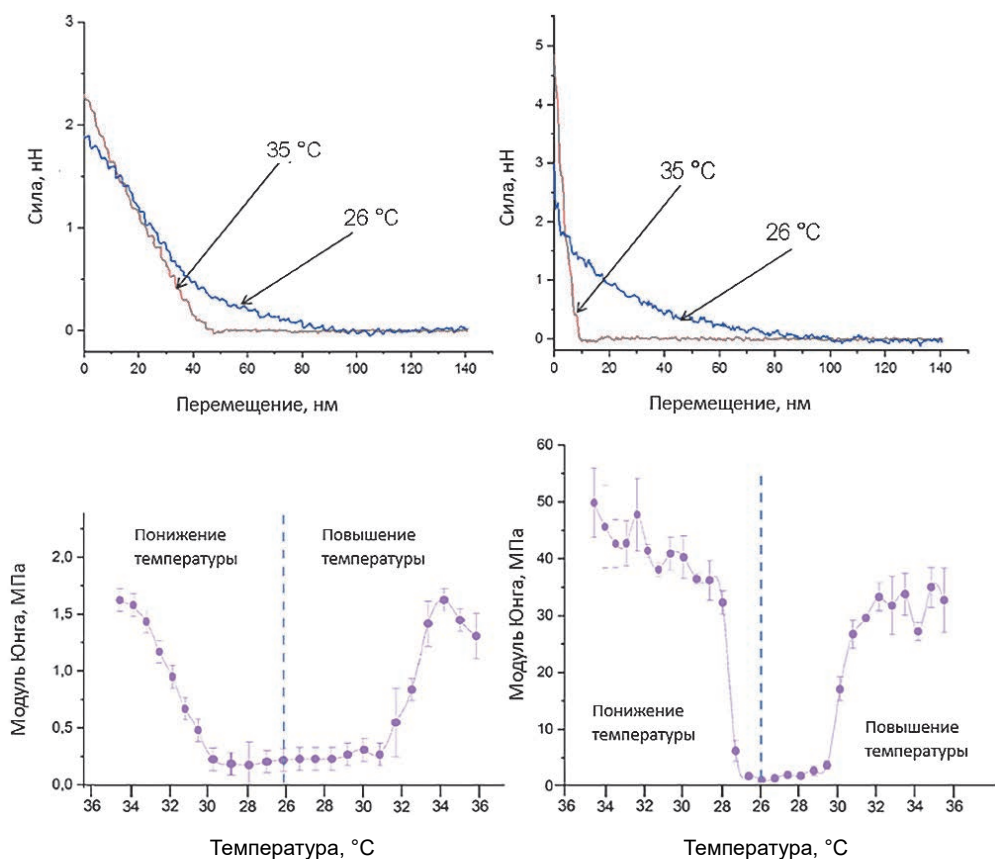


Рис. 2. Типичные силовые кривые при температурах выше и ниже НКТР и типичные температурные зависимости модулей Юнга пленок, измеренных в дистиллированной воде, для PNIPAM (левая панель) и PNIPAM-NtBA (правая панель)

## 2. PNIPAM-PLA.

Тонкие ( $\sim 100$  нм) и толстые ( $\sim 350$ – $450$  нм) пленки на основе низкомолекулярного (30 000 а. е. м.; L – low-molecular weight) и высокомолекулярного (80 000 а.е.м.; H – high-molecular weight) PNIPAM-PLA исследовались в условиях понижения температуры со значений выше НКТР до значений ниже НКТР. В воде выше НКТР все пленки набухали на 10–40 % [2]. При снижении температуры до НКТР и ниже пленки становились мягче, о чем свидетельствует меньший наклон области индентации на кривых силы (рис. 3, а), и постепенно растворялись (рис. 3, б). Эти изменения модуля Юнга и толщины были использованы для отслеживания фазового перехода в пленках.

Изначально мы сосредоточились на тонких ( $\sim 100$  нм) пленках, поскольку такая толщина пленок наиболее подходит для технологии клеточных пластов. При понижении температуры модуль Юнга свежеприготовленных низкомолекулярных пленок PNIPAM-PLA также снижался, причем в области НКТР он

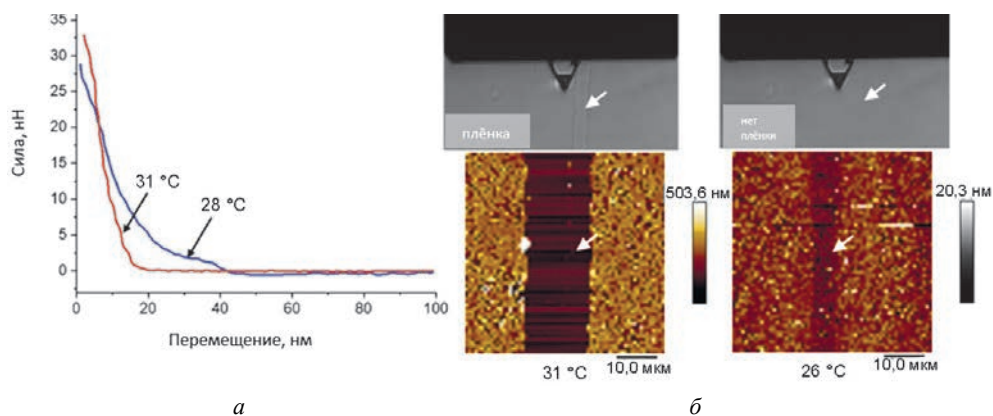


Рис. 3. Размягчение пленок и их растворение при понижении температуры: *а* – типичные кривые силы при температурах выше и ближе к НКТР, до растворения пленки; *б* – типичные изображения пленки в оптическом микроскопе (верхняя панель) и АСМ-изображения царапины при температурах выше и ниже НКТР (нижняя панель)

быстро падал на порядок (рис. 4, *а*). Таким образом, пленки претерпели экстремальное размягчение вблизи точки перехода – поведение, характерное для пленок и микрогелей PNIPAM. Как показывают измерения толщины (рис. 4, *а*), при температурах, приближающихся к НКТР, набухание пленок заметно увеличивалось, после чего они начинали быстро растворяться. После полного растворения пленки измеренный модуль Юнга соответствовал модулю полистирольной подложки (около 3 ГПа, не показано). Как было показано ранее, тонкие пленки низкомолекулярного PNIPAM также размягчались и растворялись при охлаждении до НКТР.

Основополагающим результатом нашего предыдущего исследования [1] PNIPAM и его сополимера с NtBA стало то, что тонкие пленки полимеров с высокой молекулярной массой ( $\sim 150\,000$  а. е. м.), полученные методом спинкоатинга, оказались чрезвычайно устойчивыми к спонтанному растворению при НКТР и даже более низких температурах, несмотря на их линейную структуру без сшивок. Таким образом, удалось изучить термическое поведение пленок в полном термическом цикле (охлаждение – нагрев). Когда аналогичный эксперимент проводился с высокомолекулярным PNIPAM-PLA<sup>H</sup>, обратимости термического поведения не наблюдалось. И тонкие, и толстые пленки полностью растворялись при прохождении температуры фазового перехода (рис. 5, *а* и *б*).

Таким образом, была доступна только охлаждающая часть термического цикла. Интересно, что начальный (при температуре выше НКТР) модуль Юнга толстых пленок был примерно в два раза ниже модуля Юнга тонких пленок. При понижении температуры модуль Юнга ступенчато падал, причем второе падение вблизи НКТР было наиболее заметным (на порядок). Поведение тонких и толстых пленок PNIPAM-PLA<sup>H</sup> при набухании повторяло поведение



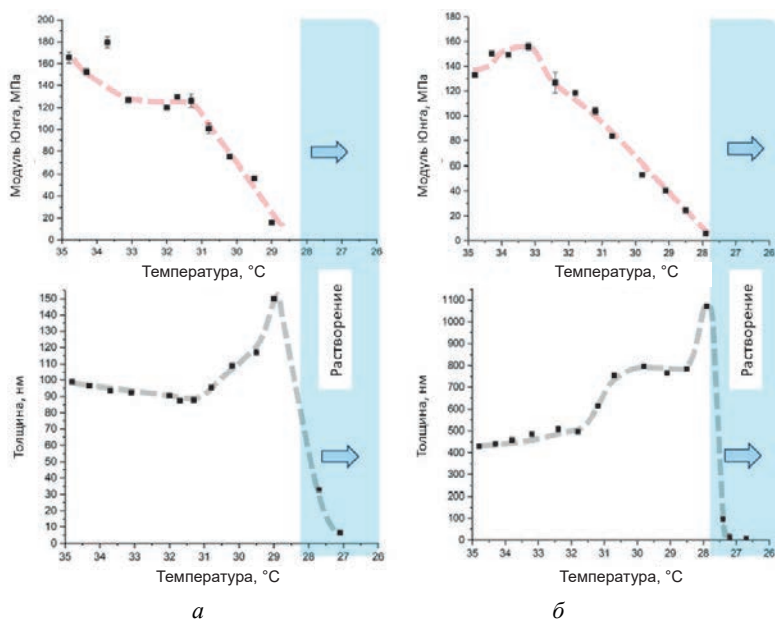


Рис. 4. Типичные температурные зависимости модуля Юнга и толщины пленок, измеренные в дистиллированной воде для PNIPAM-PLA<sup>L</sup> (свежеприготовленный низкомолекулярный сополимер): *а* – тонкая пленка; *б* – толстая пленка. Пунктирные линии – ориентиры для глаз

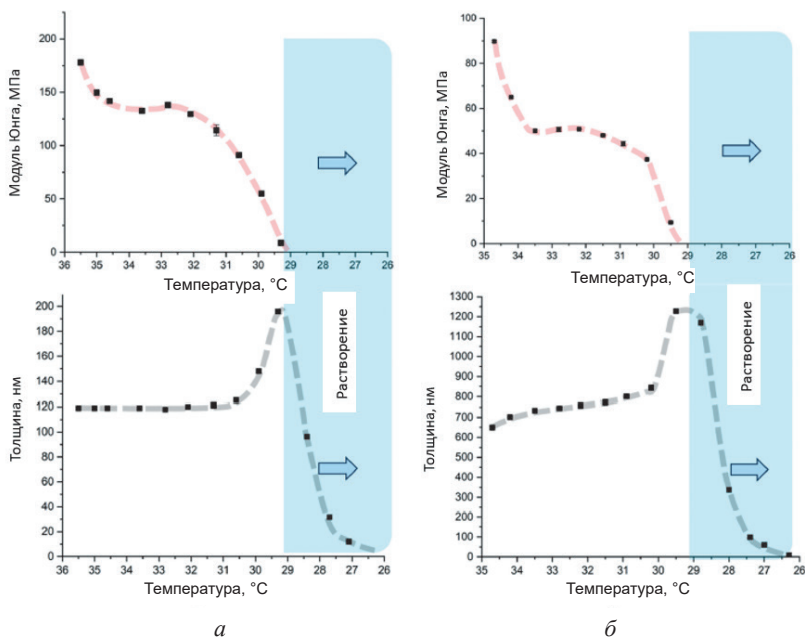


Рис. 5. Типичные температурные зависимости модуля Юнга и толщины пленок, измеренные в дистиллированной воде для PNIPAM-PLA<sup>H</sup> (свежеприготовленный высокомолекулярный сополимер): *а* – тонкая пленка; *б* – толстая пленка. Пунктирные линии – ориентиры для глаз

PNIPAM-PLA<sup>L</sup> – пленки подвергались заметному набуханию (наиболее выраженному для толстых пленок) перед быстрым и полным растворением в воде.

**Заключение.** В нашем исследовании мы использовали возможности АСМ для отслеживания фазового перехода в пленках термочувствительных полимеров, полученных методом спин-коатинга. Как правило, поскольку полимеры в таких пленках не содержат поперечных связей и пленки не связаны химически с подложкой, они полностью растворяются в процессе фазового перехода, что затрудняет наблюдение за их термическим поведением. Использование АСМ, прикладывающего минимальное усилие к образцу, позволило нам наблюдать фазовый переход в пленках на основе термочувствительных полимеров, полученных методом спин-коатинга. Были изучены пленки на основе PNIPAM, PNIPAM-NtBA и PNIPAM-PLA. Мы исследовали механические свойства пленок (модуль Юнга) в дистиллированной воде в полном термическом цикле с понижением с  $T$  выше до  $T$  ниже температуры перехода и последующим нагревом до исходной температуры выше НКТР. Поведение пленок при набухании отслеживалось путем визуализации глубины царапины в полном термическом цикле для пленок на основе PNIPAM, PNIPAM-NtBA и в термическом цикле до растворения для пленок на основе PNIPAM-PLA. Пленки как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного сополимера PNIPAM-PLA самопроизвольно растворялись при охлаждении до НКТР, полностью разрушаясь, в отличие от пленок, приготовленных ранее из чистого PNIPAM. Более толстые пленки (350–450 нм) растворялись так же быстро, как и тонкие, хотя перед растворением они сильнее набухали.

Полученные данные о фазовых переходах в пленках на основе термочувствительного полимера и его сополимеров важны для их потенциального использования в качестве клеточных подложек. Полученные свойства пленок, такие как толщина, шероховатость и жесткость, подходят для технологии клеточных пластов.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-74-10113.*

## Литература

1. Thin Thermoresponsive Polymer Films for Cell Culture: Elucidating an Unexpected Thermal Phase Behavior by Atomic Force Microscopy / A. Frolova, E. Ksendzov, S. Kostjuk [et al.] // *Langmuir*. – 2021. – No. 37 (38). – P. 11386–11396. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02003.
2. Phase behavior of P(NIPAM-g-PLA) films for cell sheet technology assessed with atomic force microscopy / A. Frolova, E. Ksendzov, S. Kostjuk [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 701. – Art. 134854. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.134854.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАРТИРОВАНИЯ ВЯЗКОУПРУГОСТИ КЛЕТОК И МНОГОКЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ АСМ

Ю. М. Ефремов, П. С. Тимашев

ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России,  
Институт регенеративной медицины, Москва, Россия

*Многоклеточные структуры, такие как сфероиды и клеточные пласты, играют важную роль в биомедицинских исследованиях, включая создание тканеинженерных конструкторов и тестирование лекарств. Несмотря на растущий интерес к их применению, данные о механических свойствах таких систем остаются ограниченными. В данной работе описаны разработанные ранее методические подходы для количественной оценки механических характеристик клеток и сфероидов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с учетом влияния различных экспериментальных параметров (толщины образцов и гидродинамических эффектов). Применение этих методов к мезенхимальным и эпителиальным сфероидам позволило выявить различия в поверхностном натяжении и вязкоупругих свойствах. Полученные результаты углубляют понимание биомеханики тканевых конструкций и могут быть использованы для оптимизации процессов создания тканеинженерных конструкторов.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, клетки, сфероиды, вязкоупругость, силовая спектроскопия, силовое картирование, индентация.

**Введение.** Клеточные культуры и многоклеточные структуры являются ключевыми объектами доклинических биомедицинских исследований. Многоклеточные образования, включая клеточные пласты и сфероиды, находят все более широкое применение как в фундаментальных исследованиях, так и в практических задачах, таких как биопечать и тестирование новых лекарственных средств. В то время как большинство предыдущих работ было сосредоточено на изучении биологических аспектов клеток и многоклеточных структур, данные об их механических свойствах остаются крайне ограниченными [1]. Между тем понимание механического поведения таких систем является важнейшим шагом для установления фундаментальных принципов тканевой биомеханики, тесно связанных с процессами формирования новых тканей, регенерации и развития патологий. Механические взаимодействия существенно влияют на формирование клеточных агрегатов, их реорганизацию, слияние, а также на жизнеспособность и функционирование отдельных клеток внутри структур. Одним из доступных методов исследования механических свойств клеток является атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая

позволяет оценивать локальные вязкоупругие характеристики материалов на наноразмерном уровне. Несмотря на то, что АСМ используется в данной области уже около 30 лет, многие методические аспекты, связанные с получением и обработкой данных, до сих пор не стандартизованы и требуют дальнейшей разработки.

**Результаты и обсуждение.** Традиционно механические свойства клеток исследуются методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в экспериментах по силовой спектроскопии, где при вертикальном перемещении зонда происходит продавливание (индентация) образца. Такие эксперименты также называют наноиндентированием, а основным результатом измерений является силовая кривая. Для обработки силовых кривых применяются модели механики контактного взаимодействия, например модель Герца для сферического зонда или модель Снеддона для конического (пирамидального) зонда. В результате обработки определяется локальный модуль Юнга (жесткость) клетки.

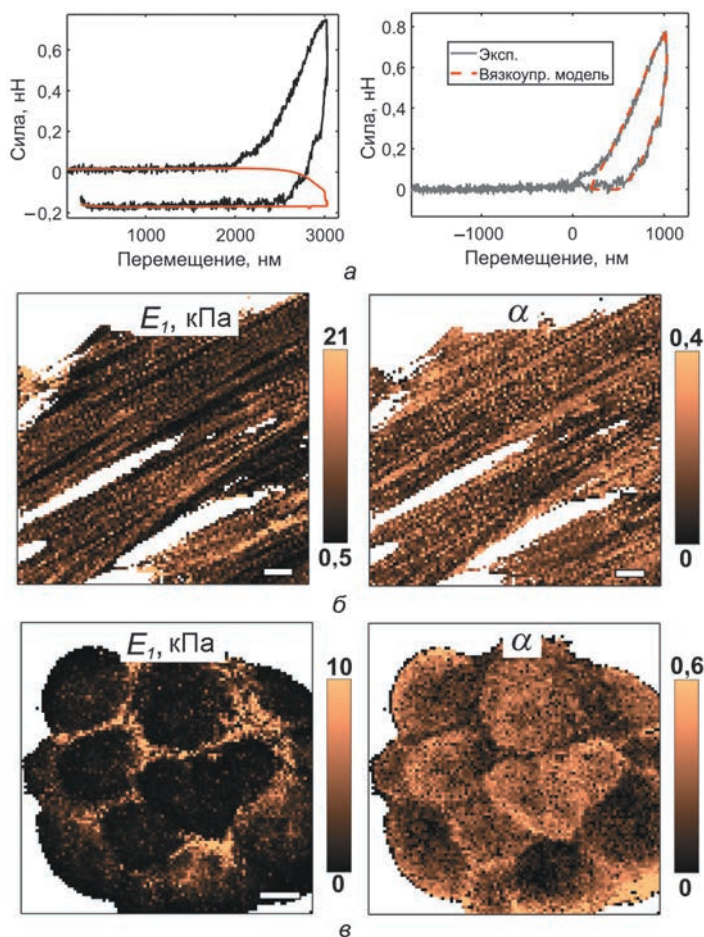
Однако эксперименты на живых клетках повсеместно раскрывают их вязкоупругую природу, что выражается в зависимости измеряемого модуля Юнга от скорости движения зонда, а также в появлении гистерезиса в силовых кривых. Для исследования вязкоупругости методом АСМ традиционно используют специализированные эксперименты – анализ релаксации, ползучести или частотные тесты [2].

Ранее нами был предложен подход для оценки вязкоупругих свойств непосредственно из силовых кривых на основе модели Тинга, описывающей индентирование вязкоупругого образца [3]. В предложенной методике с помощью численных методов обрабатывается вся контактная часть кривой, включая участки подвода и отвода зонда до отрыва от поверхности. При этом применяется одна из вязкоупругих моделей, например модель стандартного твердого тела или модель с фракционным вязкоупругим элементом, параметры которой извлекаются в процессе обработки. При выборе адекватной вязкоупругой модели, в частности модели с фракционным элементом для клеточных образцов, полученные параметры оказываются независимыми от скорости индентации в широком диапазоне скоростей. Основными параметрами модели являются показатель степени, принимающий значения от нуля до единицы и отражающий степень приближенности поведения материала к идеальной упругости или вязкости, а также префактор дробного элемента – коэффициент, определяющий значение эффективного модуля Юнга при времени деформации, равном одной секунде.

Экспериментальные данные и численные симуляции показывают, что из-за малых размеров клеток при обработке силовых кривых необходимо учитывать влияние конечной толщины клеточного слоя над подложкой. Эффект конечной толщины проявляется в виде увеличения измеряемого модуля Юнга при уменьшении толщины, что обусловлено влиянием жесткой подложки. Для устранения этого эффекта нами был предложен подход, основанный на использовании корректирующих коэффициентов, а также на автоматическом

определении локальной толщины клетки по данным силовых кривых. Для этого проводится силовое картирование – сбор массива силовых кривых в заданной сетке, охватывающей как поверхность клетки, так и прилегающую область подложки. Локальная толщина рассчитывается на основе разницы в положениях точек контакта зонда с поверхностью клетки и с подложкой, после чего к данным применяется соответствующий корректирующий коэффициент [3].

В экспериментах по силовому картированию обеспечение приемлемой продолжительности измерений (например, в пределах нескольких минут для карты с разрешением  $100 \times 100$  точек) требует высокой скорости перемещения зонда и индентирования – порядка сотен микрон в секунду. Однако при таких



Силовое картирование клеток и клеточных сфероидов: *а* – обработка силовых кривых, включая коррекцию гидродинамических сил и обработку контактного участка вязкоупругой моделью; *б* – пример силового картирования на клетках (фибробласты кожи); *в* – пример силового картирования на сфероидах из эпителиальных клеток



скоростях в жидкой среде (клеточной среде или соответствующем буфере) возникают заметные гидродинамические силы, связанные с движением кантилевера. Для компенсации данного эффекта нами был разработан подход, основанный на анализе доконтактной части силовой кривой, по которой определяется величина гидродинамических сил, а затем вносятся необходимые коррекции в контактную часть данных [4]. Разработанные алгоритмы для обработки были опубликованы в открытом доступе [5].

С учетом описанных выше оптимизаций метод силового картирования был применен для анализа механических свойств многоклеточных структур, таких как клеточные пласты и сфероиды (см. рисунок). При исследовании механических свойств сфероидов метод АСМ позволяет анализировать только поверхностный слой клеток. Однако для оценки вклада внеклеточного матрикса (ВКМ) в механику сформировавшихся сфероидов требуются методы, обеспечивающие более глубокую деформацию материала. С этой целью, помимо АСМ, был применен метод сжатия сфероидов между параллельными пластинами. Анализ механических характеристик сфероидов на основе комбинации двух экспериментальных методов требует использования адекватных моделей, способных описывать их поведение на разных масштабных уровнях. В данной работе были использованы механические модели упругого тела с поверхностным натяжением, а также вязкоупругого и порозластичного тел. Совместное применение этих моделей позволило воспроизвести различия в механическом поведении сфероидов, сформированных из двух типов клеток – мезенхимальных и эпителиальных [6].

Было показано, что сфероиды из мезенхимальных клеток обладают более высоким поверхностным натяжением и более плотной укладкой ВКМ во внутренней части сфероиды. Это проявлялось в повышенной жесткости поверхности, по данным АСМ, и в более длительных временах релаксации при сжатии между пластинами.

**Заключение.** В рамках проведенной работы были разработаны методические подходы для анализа механических свойств клеток методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). В частности, были предложены методы для получения вязкоупругих характеристик с учетом влияния конечной толщины клеток, а также для коррекции гидродинамических эффектов, возникающих при движении кантилевера в жидкой среде. Разработанный подход был применен не только к отдельным клеткам, но и к анализу механических свойств мезенхимальных и эпителиальных клеточных сфероидов. Это позволило выявить существенные различия в их поверхностном натяжении и вязкоупругом поведении. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию биомеханики сфероидов и тканевых конструкций, а также могут быть использованы для оптимизации процессов контролируемого слияния сфероидов при биопечати.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-74-10113.*

## Литература

1. Mechanical properties of cell sheets and spheroids: the link between single cells and complex tissues / Y. M. Efremov, I. M. Zurina, V. S. Presniakova [et al.] // Biophysical Reviews. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 541–561.
2. Efremov, Y. M. Measuring viscoelasticity of soft biological samples using atomic force microscopy / Y. M. Efremov, T. Okajima, A. Raman // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16, No. 1. – P. 64–81.
3. Measuring nanoscale viscoelastic parameters of cells directly from AFM force-displacement curves / Y. M. Efremov, W. H. Wang, S. D. Hardy [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – Art. 1541.
4. Viscoelastic mapping of cells based on fast force volume and PeakForce Tapping / Y. M. Efremov, A. I. Shpichka, S. L. Kotova, P. S. Timashev // Soft Matter. – 2019. – Vol. 15, No. 27. – P. 5455–5463.
5. ViscoIndent // GitHub. – URL: <https://github.com/yu-efremov/ViscoIndent> (date of access: 27.04.2025).
6. Building a tissue: Mesenchymal and epithelial cell spheroids mechanical properties at micro- and nanoscale / N. V. Kosheleva, Y. M. Efremov, P. I. Koteneva [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2023. – Vol. 165. – P. 140–152.

УДК 531.7

### ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОВРЕМЕННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРЫ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ЗУБА В ИХ ОКРЕСТНОСТИ

Е. В. Садырин<sup>1</sup>, П. Е. Антипов<sup>1</sup>, Р. В. Кароткян<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>2</sup>,  
А. В. Хабарова<sup>2</sup>, Л. И. Кренев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*Наноиндентирование является мощным инструментом для характеристики свойств материалов на микро- и наноуровне. В настоящей работе с использованием данного метода проводится изучение механических и трибологических характеристик пломбы из композитного материала, эмали в ее окрестности, пломбы из стеклоиномерного цемента и модифицированной инфильтрантом эмали в случае раннего кариеса. На каждом образце также проведены измерения здоровой эмали на медиальной противоположной части зуба. Анализ полученных экспериментальных данных показал ряд преимуществ использования полимерного инфильтранта стоматологом перед пломбировочными материалами в случае раннего кариеса.*

**Ключевые слова:** эмаль, дентин, пломба, композит, стеклоиномерный цемент, полимерный инфильтрант, наноиндентирование, наноцарапание, атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** Наноиндентирование представляет собой набор методов, которые применяют прецизионное локальное силовое воздействие на материал с использованием индентора, а также позволяют регистрировать деформационные отклики с нанометровым разрешением. Эти методы находят широкое применение в области измерения механических свойств стоматологических материалов и тканей зуба, включая различные патологические изменения [1]. В большинстве исследований, посвященных этой теме, используется индентор Берковича, который имеет угол при вершине  $65,3^\circ$ . Отметим, что острые инденторы способны высокоточно определять такие механические характеристики, как твердость и модуль упругости по Юнгу. Однако их использование сопряжено с быстрым повреждением поверхности исследуемого материала. С другой стороны, сферические и сферо-конические инденторы обеспечивают более деликатное нагружение, что позволяет минимизировать риск возникновения трещин и других повреждений на поверхности материала. Тем не менее в существующей научной литературе наблюдается заметный недостаток исследований, посвященных механическим и трибологическим характеристикам стоматологических материалов с использованием таких инденторов.

В настоящем исследовании проведен комплексный анализ механических и трибологических свойств различных стоматологических материалов *ex vivo*, включающий композитную пломбу, прилежащую эмаль, пломбу из стеклоиномерного цемента (СИЦ) и эмаль, модифицированную инфильтрацией. Для определения механических характеристик использован сфероконический индентор. Морфологический анализ выполнен с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, обеспечив детальное изучение микроструктуры исследуемых материалов.

**Результаты и обсуждение.** В исследовании использованы четыре образца моляров человека с признаками кариеса в стадии белого пятна [2], удаленные по ортодонтическим показаниям в стоматологическом отделении клиники Ростовского государственного медицинского университета, г. Ростов-на-Дону, Россия (выписка 14/21 от 23 сентября 2021 г. локального независимого этического комитета), пациенты предоставили информированное согласие.

В исследовании использованы следующие стоматологические материалы: СИЦ Vitremer (3M ESPE, г. Сент-Пол, США),

композитный материал Estelite Flow Quick (Tokuyama Dental, г. Токио, Япония),

полимерный инфильтрант Icon (DMG Chemisch-Pharmazeutische, г. Берлин, Германия).

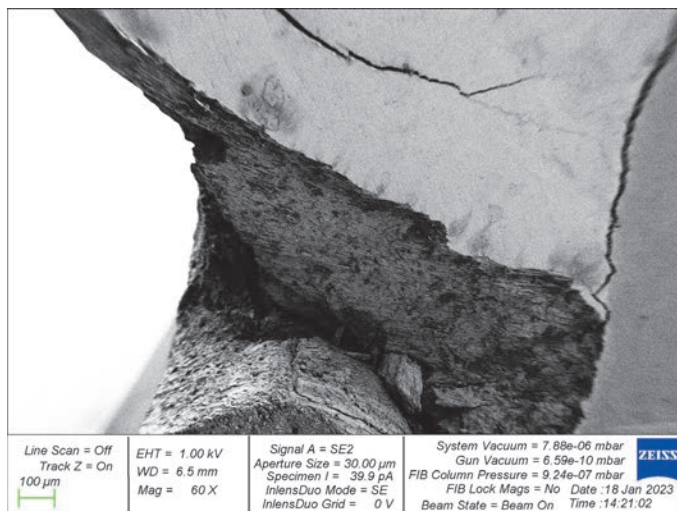
Пробоподготовка продольных шлифов образцов выполнена с помощью прецизионной пилы, далее была проведена шлифовка и полировка поверхности шлифов, для разметки областей интереса проводилась обзорная оптическая микроскопия шлифов коронок зубов.

Оценка механических и трибологических свойств исследуемых областей проводилась на установке 750 Ubi (Hysitron, США) с установленным сфероко-

ническим индентором с радиусом закругления наконечника 226 нм и углом конусности 60°.

Трибологические испытания проводились методом наноцарапания с непрерывной регистрацией коэффициента трения  $k_{тр}$ . К индентору прикладывалась нагрузка 100 мкН. Наноцарапины длиной 5 мкм наносились за 5 с.

Визуализация поверхности и внутренней структуры пломбы (см. рисунок), а также границ раздела пломбы с окружающей эмалью осуществлялась с помощью сканирующего электронного микроскопа Crossbeam 340 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, г. Оберкохен, Германия) с использованием детектора вторичных электронов Эверхарта – Торнли с ускоряющим напряжением 1 кВ.



Изображение поверхности и внутренней структуры пломбы из СИЦ

Результаты исследования выявили морфологическую неоднородность композитной пломбы, проявляющуюся в дифференциации внутреннего (прилегающего к эмали) и внешнего слоев. Микроскопический анализ (включая оптическую микроскопию, предшествующую наноиндентированию) показал более выраженный микрорельеф внутреннего слоя, характеризующегося механическими свойствами, сопоставимыми со свойствами прилегающей эмали. Это способствует повышению адгезионной прочности на границе раздела «композитная пломба – эмаль», целостность которой подтверждена сканирующей микроскопией. Наблюдается рост механических характеристик эмали вблизи пломбы по сравнению со здоровой эмалью, а также снижение коэффициента трения ( $k_{тр}$ ) в последней. Данное явление объясняется частичной деминерализацией эмали в периапикальной области, обусловленной патологическим процессом, и влиянием пломбы на прилегающие ткани.

Микроскопическое исследование (атомно-силовая, сканирующая электронная и оптическая микроскопия) поверхности шлифа СИЦ-пломбы выяви-

ло высокую концентрацию стеклянных частиц. Механические свойства данной пломбы оказались ниже, чем у здоровой эмали, а коэффициент трения  $k_{тр}$  – более чем в два раза выше. При трибологическом тестировании царапины непредсказуемо пересекали стеклянные частицы, что привело к завышенным значениям  $k_{тр}$  по сравнению с композитной пломбой.

Процедура инфильтрации полимером сопровождается снижением модуля Юнга и твердости, а также увеличением  $k_{тр}$  по сравнению со здоровой эмалью. Несмотря на это, целостность эмалевых призм сохраняется. Более того, обработка инфильтрантом приводит к механическим и трибологическим характеристикам, более приближенным к параметрам природной эмали, чем в случае использования пломбировочных материалов.

Обобщая полученные результаты, следует заключить, что применение композитных материалов представляется более предпочтительным для практикующего стоматолога, если малоинвазивных методик лечения раннего кариеса оказывается недостаточно для эффективного лечения. В случае возможности использования полимерной инфильтрации данная техника позволяет обеспечить более высокую сохранность эмали. Дальнейшие исследования целесообразно дополнить методами компьютерной рентгеновской микротомографии [3, 4] для углубленного анализа механического поведения биологических тканей.

**Заключение.** Таким образом, на основании совокупности собранных данных в рамках настоящего исследования можно сделать вывод о предпочтительности применения композитного материала практикующими стоматологами в ситуациях, когда малоинвазивные методики лечения раннего кариеса оказываются недостаточно эффективными. В случае возможности использования полимерной инфильтрации стоматолог может добиться более существенной сохранности эмали пациента.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00829.*

## Литература

1. Characterization of enamel and dentine about a white spot lesion: mechanical properties, mineral density, microstructure and molecular composition / E. Sadyrin, M. Swain, B. Mitrin [et al.] // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, No. 9. – Art. 1889.
2. Efficacy of dental materials in terms of apparent mineral density restoration: Composite resin, glass ionomer cement and infiltrant / E. V. Sadyrin, D. V. Yogina, M. V. Swain [et al.] // *Composites Part C: Open Access*. – 2021. – Vol. 6. – Art. 100192.
3. Swain, M. V. State of the art of Micro-CT applications in dental research / M. V. Swain, J. Xue // *International journal of oral science*. – 2009. – Vol. 1, No. 4. – P. 177–188.
4. Shahmoradi, M. Quantitative characterization and micro-CT mineral mapping of natural fissural enamel lesions / M. Shahmoradi, M. V. Swain // *Journal of dentistry*. – 2016. – Vol. 46. – P. 23–29.



## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИК АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ВНУТРИЯДЕРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ХРОМАТИНА ЭУКАРИОТ

В. Ю. Байрамуков<sup>1,2</sup>, А. В. Анкудинов<sup>3</sup>, М. М. Халисов<sup>4</sup>,  
Р. А. Ковалев<sup>1</sup>, Е. Ю. Варфоломеева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова  
НИИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический  
университет РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Институт физиологии имени И. П. Павлова РАН, Санкт-Петербург, Россия

*В основе современной концепции иерархической организации хроматина эукариот лежит представление об открытом и «разрыхленном» эухроматине, тогда как гетерохроматин представляется закрытым и «плотным». Совокупность разработанных экспериментальных подходов последних лет, в частности Hi-C, STORM и др., указывают на компартиментализацию внутриядерного хроматина и глобальную перестройку структуры компартиментов в процессе транскрипции, что приводит к появлению конденсированных доменов хроматина [1]. Тем не менее полученные данные во многом фрагментированы и отсутствуют подходы к прямой визуализации структуры хроматина. Нами предложен подход к визуализации структуры внутриядерного хроматина, заключающийся в механической деформации ядер свежелизированных клеток и исследовании полученной поверхности методом АСМ [2–4]. Морфология деформированного хроматина коррелирует с внутриядерными процессами, такими как транскрипция (образование 100–300 нм конденсированных доменов суперспирализованной ДНК). Воздействие ингибиторов топоизомераз и ингибиторов гистоновых деацетилаз приводит к изменению морфологии доменов хроматина. Обсуждается корреляция полученных АСМ-изображений внутриядерной структуры с механическими свойствами ядра, выявленными АСМ-реологией.*

**Ключевые слова:** хроматин, клеточное ядро, ДНК, атомно-силовая микроскопия, реология.

**Результаты и обсуждение.** Известно, что модуль Юнга ядерных компонент различается на несколько порядков и, например, составляет десятки или сотни кПа для ядерной мембраны, тогда как для ДНК значения приближаются к величинам ГПа. Различия в жесткости ядерных компонент позволяют деформировать свежeweделенные ядра при центробежном ускорении так, что

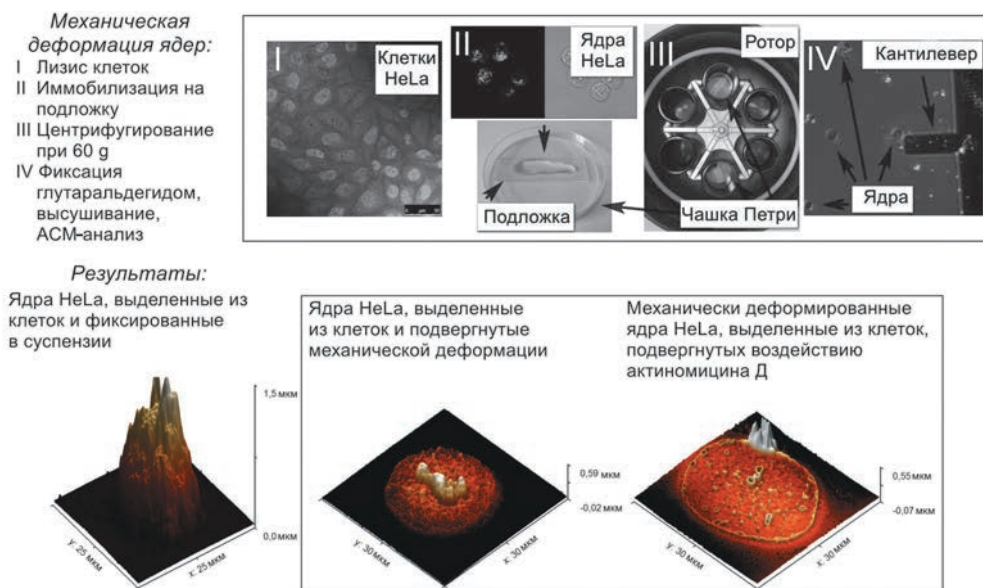


Рис. 1. Схематическое представление метода исследования структуры хроматина при механической деформации ядра

структура хроматина преобразуется в рельеф поверхности ядра, который может быть исследован методом АСМ (рис. 1). Свежевыделенные ядра помещаются на предметное стекло, обработанное полилизинном, затем подвергаются действию центробежного ускорения при центрифугировании в течение 5 мин при 60 g. Полученные препараты исследуются АСМ [2]. В результате проявляются особенности внутриядерной организации хроматина, преобразованные в рельеф поверхности.

Предложенный метод позволяет выявлять отличия в морфологии опухолевых и нормальных ядер на макро- и микромасштабах, что продемонстрировано на примерах деформированных ядер фибросаркомы кожи (НТ1080) и кожных фибробластов (DF2), АСМ-изображения которых приведены на рис. 2.

В ядрах нормальных клеток макроструктуру механически деформированного хроматина составляют компартменты, состоящие из микроструктур конденсированных доменов размером от 16 до 43 нм. Данные структурные особенности могут коррелировать со структурой нуклеосомных клатчей [5]. В ядрах опухолевых клеток элементарной единицей микроструктуры хроматина являются домены суперспирализованной ДНК размером 70–110 нм. Нами показано, что воздействие на суперспирализованную ДНК ингибиторами топоизомераз приводит к уменьшению торсионных напряжений ДНК и практически полной деформации наблюдаемого рельефа, а увеличение положительного заряда гистонов при воздействии на клетку ингибиторов гистоновых деацетилаз ведет к уменьшению размеров доменов до 40–60 нм [3]. Корреляция

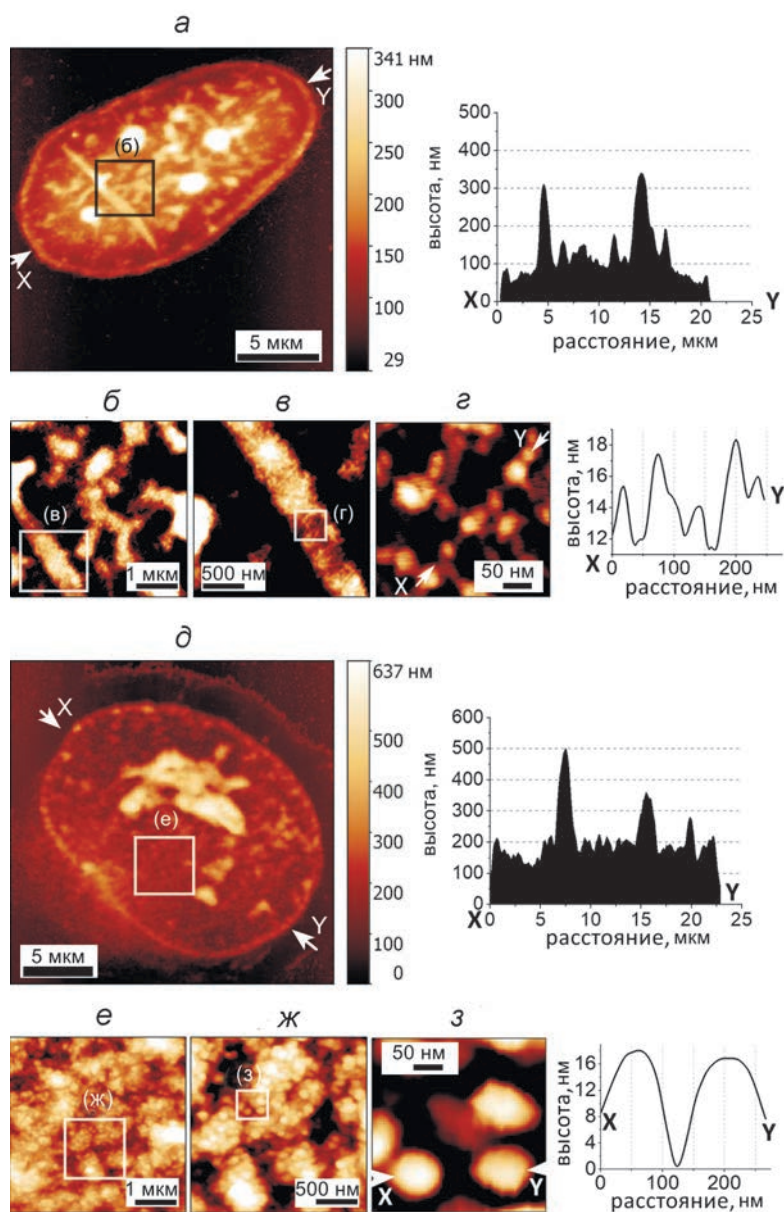


Рис. 2. Визуализация особенностей хроматина деформированных нормальных ядер кожных фибробластов DF2 (а-з) и ядер фибросаркомы HT1080 (д-з): а, д – деформированные ядра DF2 и HT1080 в макромасштабе и поперечные сечения макроструктуры ядер; б-з – особенности упаковки хроматина и поперечные сечения микроструктур хроматина в норме; е-з – при патологии [4]

данных малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на ядрах нормальных и опухолевых клеток [6–8] с данными АСМ позволяет предположить фрактальную структуру хроматина [9], в которой транскрипционно активный хроматин представлен разрыхленной, но жесткой структурой, тогда как транскрипционно неактивный хроматин представлен плотноупакованной, но мягкой.

Дать количественную оценку наблюдаемым особенностям упаковки хроматина в норме и при патологии можно посредством АСМ-реологии фиксированных глутаровым альдегидом ядер. Поскольку ранее показано [6–8], что фиксация сохраняет структурные особенности хроматина для измерений МУРН, можно предположить, что отличия в упаковке хроматина коррелируют с механическими характеристиками, которые могут быть выявлены при анализе нагрузочно-разгрузочных кривых. Для этих целей свежeweыделенные ядра НТ1080 фиксировали 4%-м глутаровым альдегидом, после чего иммобилизовали на подложку оптической чашки Петри, предварительно обработанной (3-аминопропил)триэтоксисиланом. Проведенная пробоподготовка позволяет наблюдать морфологию и механические характеристики ядра (рис. 3).

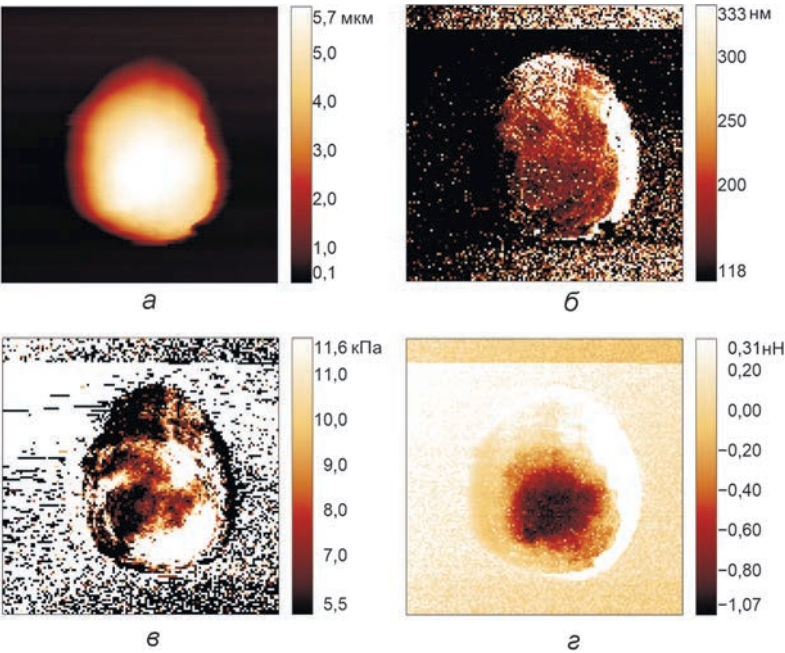


Рис. 3. АСМ-изображения морфологии (а), модуля Юнга в представлении модели Снедона (б), деформации (в) и адгезии (г), полученные кантилеверами Nitra tall v g a

Полученные данные АСМ-реологии коническими зондами с радиусом 10 нм и зондами CSG06 с прикрепленным шариком радиусом 5000 нм демонстрируют незначительные различия в наклоне силовых кривых нагрузки (рис. 4, а, б) (модуль Юнга, рассчитанный по модели Снедона и Герца, равен 11,40 кПа

и 1,62 кПа соответственно). В мировой научной литературе только начинает обсуждаться факт, что данные индентирования чрезвычайно мягких объектов не зависят от геометрии зонда [10]. Поэтому перспективным для реологических испытаний (и в том числе определения модуля Юнга) представляется создание инденторов с плоским окончанием (рис. 4, в), размеры которого превышают протяженность биообъекта.

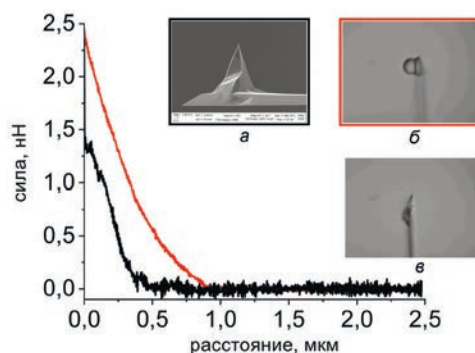


Рис. 4. Анализ нагрузочных кривых при скорости индентирования 1,33 мкм/с стандартным зондом с радиусом 10 нм (а) и зондом с прикрепленным шариком радиусом 5000 нм (б). Оптическое изображение в соответствует разрабатываемым нами tipless-кантилеверам с прикрепленным кусочком слюды (а также химически модифицированной гидрофобной слюды), перспективным для АСМ-реологии мягких биообъектов

**Выводы.** Нами предложен новый метод исследования структуры хроматина и показаны различия его упаковки в ядрах нормальных клеток и при патологии. Качественная картина распределения хроматина, полученная на основании данных АСМ и МУРН, может быть количественно интерпретирована при анализе силовых кривых в методике АСМ-реологии, однако требует новых подходов к формированию геометрии индентора.

## Литература

1. Is euchromatin really open in the cell? / K. Maeshima, S. Iida, M. A. Shimazoe [et al.] // Trends Cell Biol. – 2024. – Vol. 1. – P. 7–17.
2. AFM imaging of the transcriptionally active chromatin in mammalian cells' nuclei / V. Y. Bairamukov, M. V. Filatov, R. A. Kovalev [et al.] // Biochim Biophys Acta Gen Subj. – 2022. – Vol. 12. – Art. 130234.
3. Alterations in the chromatin packaging, driven by transcriptional activity, revealed by AFM / V. Y. Bairamukov, R. A. Kovalev, A. V. Ankudinov [et al.] // Biochim Biophys Acta Gen Subj. – 2024. – Vol. 4. – Art. 130568.
4. Chromatin condensed domains revealed by AFM, and their transformation in mechanically deformed normal and malignant cell nuclei / V. Y. Bairamukov, A. V. Ankudinov, R. A. Kovalev [et al.] // Biochem Biophys Res Commun. – 2024. – Vol. 736. – Art. 150861.
5. Liu, S. Chromatin fiber breaks into clutches under tension and crowding / S. Liu, X. Lin, B. Zhang // Nucleic Acids Res. – 2022. – Vol. 17. – P. 9738–9747.



6. Switch of fractal properties of DNA in chicken erythrocytes nuclei by mechanical stress / S. V. Grigoriev, E. G. Iashina, V. Y. Bairamukov [et al.] // Physical Review E. – 2020. – Vol. 102. – Art. 032415.
7. Bifractal structure of chromatin in rat lymphocyte nuclei / E. G. Iashina, E. Y. Varfolomeeva, R. A. Pantina [et al.] // Physical Review E. – 2021. – Vol. 104. – Art. 064409.
8. Observation of nucleic acid and protein correlation in chromatin of HeLa nuclei using small-angle neutron scattering with  $D_2O-H_2O$  contrast variation / S. V. Grigoriev, E. G. Iashina, B. Wu [et al.] // Physical Review E. – 2021. – Vol. 104. – Art. 044404.
9. Spatial model of the organization of chromatin in the nucleus of a biological cell according to small-angle scattering data / E. G. Iashina, E. Y. Varfolomeeva, R. A. Pantina [et al.] // JETP Letters. – 2023. – Vol. 118. – P. 779–784.
10. Indentation of living cells by AFM tips may not be what we thought! / O. Thomas-Chemin, C. Séverac, E. Trévisiol, E. Dague // Micron. – 2023. – Vol. 174. – Art. 103523.

УДК 615.2:[620.3:576.3]:618.19-006.6

## ВЛИЯНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА НАНОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЛЕТОК ТРОЙНОГО НЕГАТИВНОГО РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

**М. Н. Стародубцева<sup>1,2</sup>, А. Н. Шклярова<sup>2</sup>, И. А. Челнокова<sup>2</sup>,  
М. И. Виллалба<sup>3</sup>, А. Ю. Крылов<sup>4</sup>, Э. А. Надыров<sup>1</sup>, С. Касас<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>Институт радиобиологии НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

<sup>3</sup>Лозаннский университет, Лозанна, Швейцария

<sup>4</sup>Институт повышения квалификации и переподготовки кадров Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, Минск, Беларусь

*В работе на основе данных атомно-силовой микроскопии в режимах PeakForce QNM и Force Volume, а также оптического метода анализа наноподвижности ONMD представлен анализ особенностей пространственного распределения наномеханических свойств поверхности клеток тройного негативного рака молочной железы (линия BT-20), связанного со структурой кортикального актинового цитоскелета, и продемонстрированы изменения параметров биомеханических свойств клеток в ответ на вещества, реорганизующие актиновый цитоскелет и вызывающие апоптоз раковых клеток. Выявлено цитохалазин-зависимое повышение параметра наноподвижности клеток BT-20 в адгезированном состоянии и уменьшение упругих и вязкостных свойств кортикального слоя клетки BT-20, вызванное действием химиотерапевтического лекарственного средства, капецитабина.*

**Ключевые слова:** наномеханические свойства, наноподвижность, рак молочной железы, актиновый цитоскелет, модуль упругости.



**Введение.** Опухолевая трансформация клеток затрагивает практически все клеточные системы, включая цитоскелет. Актиновый цитоскелет радикально перестраивается при этом, обеспечивая раковым клеткам повышенную пролиферацию и миграцию. Актиновый цитоскелет также играет важную роль в апоптозе клеток, что важно при удалении раковых клеток и регрессии опухоли. Изменения в динамике актинового цитоскелета могут как запускать, так и определять пути развития апоптоза. В исследованиях как *in vitro*, так и *in vivo* продемонстрирован противоопухолевый эффект препаратов, нацеленных на реорганизацию актинового цитоскелета. Было показано, что цитохалазины ингибируют подвижность клеток, стимулируемую цитокинами, и оказывают на них антипролиферативное действие. Структура актинового кортикального цитоскелета определяет механическое поведение поверхности клеток, которое можно изучать с помощью атомно-силовой микроскопии и методов изучения наноподвижности клеток [1]. Особенности структуры актинового цитоскелета раковых клеток, устойчивых к классическим лекарственным препаратам, способствуют выживанию клеток, что приводит к ухудшению прогноза для онкологических больных. Характерные для раковых клеток особенности структуры актинового цитоскелета могут представлять собой потенциальные мишени действия новых противоопухолевых средств [2]. Оценка параметров наномеханического поведения поверхности раковых клеток в ответ на действие веществ, потенциально вызывающих апоптоз в этих клетках, является перспективной для поиска новых стратегий лечения трудно поддающихся классической терапии видов рака.

Целью работы являлось определение с помощью методов атомно-силовой микроскопии и оптического метода определения наноподвижности (ONMD) изменения параметров упругих свойств и наноподвижности клеток тройного негативного рака молочной железы (линия BT-20) при использовании веществ, вызывающих апоптоз.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 представлены АСМ-изображения клеток, а в таблице – параметры механических свойств поверхности клеток BT-20, полученные при сканировании живых клеток с помощью АСМ Bruker Bioscope Resolve в режимах PeakForce QNM и ForceVolume. Особенностью клеток BT-20 являются хорошо развитые контакты между соседними клетками (рис. 1).

Анализ параметров наномеханических свойств клеток BT-20 показал гетерогенность распределения этих свойств как по поверхности клеток (ядерной и перинуклеарной областей) (см. таблицу), так и по объему клеток в направлении от поверхности к ядру.

Для живых клеток на глубине индентирования 20 нм модуль упругости равен 32,56(26,40;42,28) МПа (глубина индентирования равна 17,3(15,4;18,18) нм), а на глубине индентирования 120 нм модуль упругости равен 888,3(603,5;1153,2) кПа (глубина – 114,8(104,8;130,0) нм). Полученные данные показывают наличие жесткого коркового слоя с относительно мягкой центральной частью в клетках BT-20. Эти данные подтверждаются данными о распределении структур

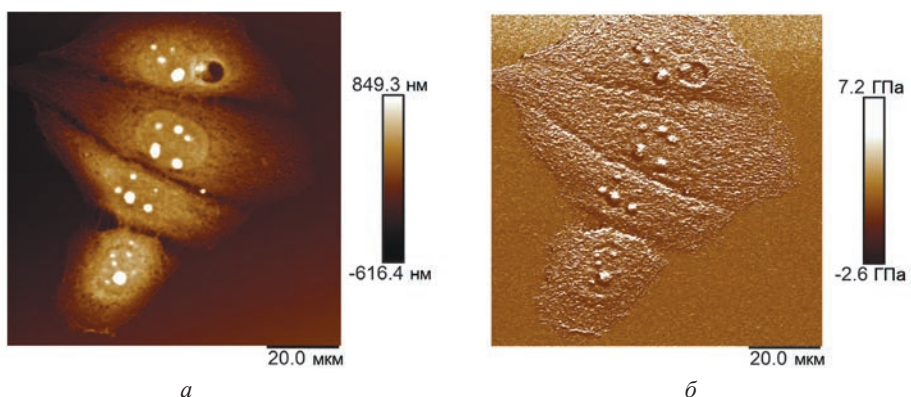


Рис. 1. АСМ-изображения клеток ВТ-20 в химически фиксированном состоянии на воздухе, записанные в режиме PeakForce QNM: *а* – топографическая карта; *б* – карта модуля упругости

#### Механические параметры поверхности клеток ВТ-20

Область клетки	Фиксированные и высушенные		Живые	
	$F_a$ , нН	$E$ , МПа	$F_a$ , нН	$E$ , кПа
Ядерная	13,50 (9,82;18,10)	61,90 (54,50;71,50)	4,20 (3,77;4,57)	934,19 (284,95;1364,12)
Перинуклеарная	13,30 (9,27;18,20)	57,70* (49,80;67,40)	4,74 (4,34;5,09)**	2112,02 (1075,33;2861,66)

Примечание. Данные представлены как медиана и границы интерквартильного интервала ( $Me(LQ;UQ)$ ). \* $p < 0,002$  и \*\* $p < 10^{-6}$  в сравнении с соответствующим параметром для ядерной области (U-критерий Манна – Уитни).

цитоскелета: имеется тонкий кортикальный слой повышенной плотности актинового цитоскелета и относительно слабо развитый цитокератиновый цитоскелет по объему клетки, что и является отличительной особенностью клеток при этом типе рака [1].

Механическое поведение клеток ВТ-20 после введения в клеточную систему цитохалазина D, лекарственного препарата, вызывающего нарушение структуры актинового цитоскелета и апоптоз, было исследовано с помощью ONMD-метода. На рис. 2 показаны значения сигнала наноподвижности (ONM-сигнала) (относительная скорость нанодвижения по отношению к значению контрольного образца в отн. ед.) для раковых клеток до и после введения цитохалазина D в клеточные культуры. Цитохалазин D существенно увеличивает наноподвижность клеток, прикрепленных к подложке. Учитывая факт наличия у клеток тонкого слоя хорошо развитого актинового цитоскелета, участвующего в процессах адгезии клеток к подложке, то повышение наноподвижности клеток при разрушении этих структур для адгезированного состояния клеток хорошо объяснимо.

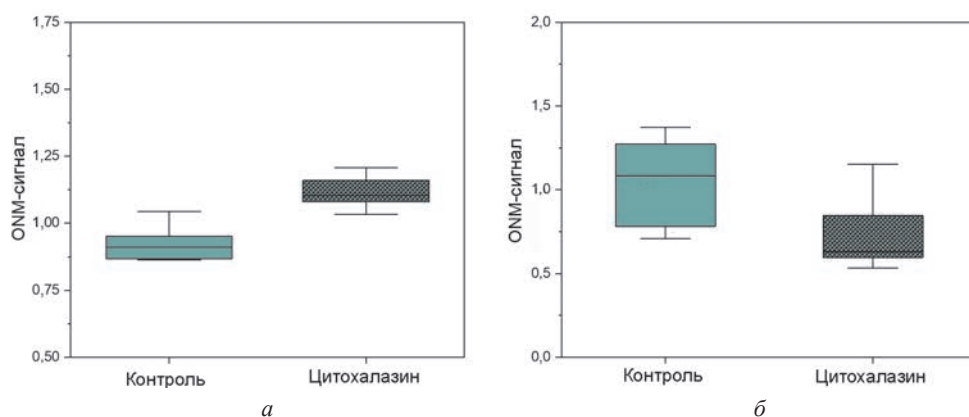


Рис. 2. Параметры ONM-сигнала для клеток BT-20 после 30-минутного инкубирования без цитохалазина D и с цитохалазином D в свободном состоянии (неприкрепленных к подложке) (а) и адгезированном состоянии (прикрепленных к подложке) (б).  
U-критерий Манна – Уитни:  $p < 0,01$

Капецитабин является противоопухолевым препаратом группы антиметаболитов, подгруппы антагонистов пиримидинов и используется для химиотерапии различных видов рака, включая и рак молочной железы. В последние годы выявлено, что капецитабин может вызывать апоптоз раковых клеток 4T1 в зависимости от времени и концентрации [3], а также апоптоз Т-клеток [4]. С помощью АСМ-сканирования поверхности клеток над ядром в режиме ForceVolume и анализа с использованием реологической модели sPLR было выявлено, что при 37 °С после добавления капецитабина в культуру клеток трижды негативного рака молочной железы наблюдалось резкое снижение модуля упругости по всей глубине клетки, но особенно резко – у плазмалеммы. Так, модуль упругости на глубине 350 нм изменился с  $E_0 = 7,20(4,10;10,90)$  кПа до  $3,92(3,05;4,95)$  кПа, а на глубине индентирования 950 нм – с  $1,56(1,19;1,94)$  кПа до  $0,99(0,81;1,19)$  кПа (критерий Манна – Уитни:  $p < 0,05$ ). Без учета глубины индентирования комплексный модуль после введения капецитабина снизился с  $3,27(2,02;6,58)$  кПа до  $3,05(2,45;4,20)$  кПа (критерий Манна – Уитни:  $p < 0,05$ ), при этом вязкостный коэффициент уменьшился в значительно большей степени: с  $9,78(3,41;32,20)$  кПа до  $5,63(2,91;10,86)$  кПа (критерий Манна – Уитни:  $p < 0,0005$ ). Тангенс потерь, представляющий собой отношение вязкого и упругого компонентов комплексного модуля, составил  $0,31(0,275;0,328)$  в контроле и  $0,22(0,21;0,24)$  после добавления капецитабина (критерий Манна – Уитни:  $p < 0,05$ ). Снижение модуля упругости поверхности характерно для клеток, погибающих по различным программам гибели, включая апоптоз [5]. Как недавно было предположено, вязкостные свойства цитоплазмы могут определять метастатический потенциал клеток рака молочной железы [6]. Кроме того, уменьшение вязкости цитоплазмы способствует апоптозу клеток, так как помогает скоплению рецепторов смерти и усилению внутриклеточного транспорта на ранних этапах апоптоза. Полученные данные о действии капецитабина на

клетки BT-20 подтверждают наличие дополнительного к общепринятому механизму действия этого химиотерапевтического препарата – индуцирования апоптоза и реорганизации актинового цитоскелета на начальной стадии, что отражается в ослаблении как упругих, так и вязкостных свойств поверхностного слоя клеток.

**Заключение.** Анализ параметров биомеханического поведения раковых клеток с помощью методов атомно-силовой микроскопии и ONMD-метода позволил не только установить особенности механического фенотипа клеток тройного негативного рака молочной железы (линии BT-20), но и выявить специфичность данного типа рака к действию веществ, разрушающих плотный кортикальный слой актинового цитоскелета в этих клетках, что дает основание для поиска новых химиотерапевтических средств, механизм действия которых основан на разрушении структуры актинового цитоскелета.

### Литература

1. Mechanical Properties and Nanomotion of BT-20 and ZR-75 Breast Cancer Cells Studied by Atomic Force Microscopy and Optical Nanomotion Detection Method. / M. N. Starodubtseva, N. M. Shkliarava, I. A. Chelnokova [et al.] // Cells. – 2023. – Vol. 12 (19). – Art. 2362.
2. Desouza, M. The actin cytoskeleton as a sensor and mediator of apoptosis. / M. Desouza, P. W. Gunning, J. R. Stehn // Bioarchitecture. – 2012. – Vol. 2 (3). – P. 75–87.
3. Kaya Çakir, H. *In vitro* anti-proliferative effect of capecitabine (Xeloda) combined with moctenostat (MGCD0103) in 4T1 breast cancer cell line by immunoblotting. / H. Kaya Çakir, O. Eroglu // Iranian Journal of Basic Medical Sciences. – 2021. – Vol. 24 (11). – P. 1515–1522.
4. Capecitabine Can Induce T Cell Apoptosis: A Potential Immunosuppressive Agent With Anti-Cancer Effect. / S. Zhang, Z. Wang, S. Fane [et al.] // Frontiers in Immunology. – 2021. – Vol. 12. – Art. 737849.
5. Mechanical dynamics of single cells during early apoptosis. / A. E. Pelling, F. S. Veraitch, C. P. Chu [et al.] // Cell Motility and the Cytoskeleton. – 2009. – Vol. 66 (7). – P. 409–422.
6. Dessard, M. Cytoplasmic viscosity is a potential biomarker for metastatic breast cancer cells / M. Dessard, J.-B. Manneville, J.-F. Berret // Nanoscale Advances. – 2024. – Vol. 6. – P. 1727–1738.

УДК 537.534.35:[616.5:576.3]:537.312.54

## ОЦЕНКА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ВЛИЯНИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ФИБРОБЛАСТОВ ОБЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ *IN VITRO И IN VIVO*

А. Н. Шклярова<sup>1</sup>, И. А. Челнокова<sup>1</sup>, М. Н. Стародубцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт радиобиологии НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь

*В работе с помощью атомно-силовой микроскопии изучены особенности распределения упругих свойств поверхности фибробластов крысы в области над ядром для первичных культур фибробластов из кожи и лег-*

кого в контроле и после облучения *in vitro* и *in vivo* рентгеновским излучением в дозах 1 и 10 (15) Гр. Выявлено вызванное облучением перераспределение субмикронных участков с разной жесткостью, свидетельствующее о формировании стрессовых волокон в ядерной области, что усиливает механические свойства этой области и может способствовать повышению продукции фибробластами белков внеклеточного матрикса, ведущего к радиационно-индуцированному фиброзу.

**Ключевые слова:** фибробласты, крыса, модуль упругости, рентгеновское излучение.

**Введение.** Рентгеновское излучение, широко применяемое в медицине для диагностики и терапии, оказывает влияние на свойства и функции фибробластов, основных клеток соединительной ткани. Механические свойства фибробластов важны для осуществления различных клеточных процессов, включая пролиферацию клеток, их взаимодействие с окружением, миграцию, секрецию различных веществ и другое. Одним из серьезных проявлений действия ионизирующего излучения на организм является радиационный фиброз – патологическое состояние, вызываемое воспалительным процессом, при котором происходит с участием радиационно-измененных фибробластов чрезмерное разрастание соединительной ткани в органах с повышением жесткости [1]. Для понимания клеточных процессов развития радиационного фиброза необходимо установление общих механизмов изменения механического фенотипа фибробластов при облучении клеток как в клеточной культуре (*in vitro*), так и в организме (*in vivo*).

Целью исследования являлась оценка модуля упругости поверхности фибробластов крысы в биологических моделях с облучением *in vitro* и *in vivo* с помощью атомно-силовой микроскопии (Bruker Bioscope Resolve) в режиме сканирования Force Volume в жидкости и модели Снеддона.

**Результаты и обсуждение.** В работе использованы первичные культуры фибробластов 13–14-месячных самцов крыс линии Wistar из двух органов: кожи и легкого. На рис. 1 представлены АСМ-изображения фибробластов легкого контрольной культуры и облученных культур.

В работе записывали и анализировали участки поверхности клеток в ядерной области (размер участков –  $25 \times 25$  мкм, количество силовых кривых – 256, скорость – 2 Гц, игла-зонд NSG-03 (TipsNano) с радиусом закругления 6 нм и жесткостью  $(1,44 \pm 0,14)$  Н/м). Не было обнаружено различия параметров морфологии и упругих свойств для фибробластов из разных органов. При облучении культуры фибробластов *in vitro* наблюдали повышение жесткости поверхности клеток с увеличением дозы облучения от 1 до 10 Гр (табл. 1).

Данные, представленные в табл. 1, являются усредненными по отдельным клеткам. Однако для каждой клетки был получен массив данных, представляющий большое количество (700–1000) результатов тестирования механических свойств (силовых кривых) для многих субмикронных областей поверх-

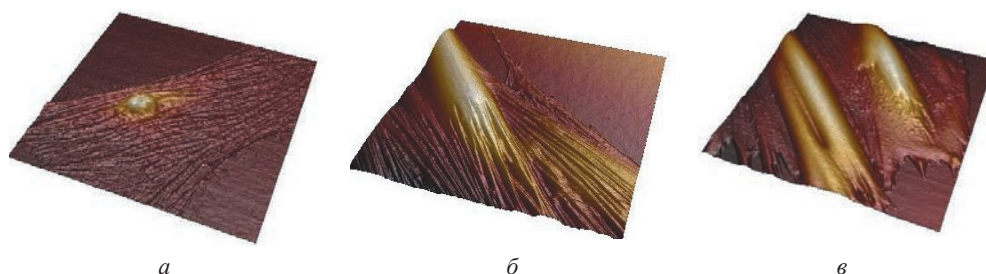


Рис. 1. Трехмерные АСМ-изображения фибробластов легкого 14-месячных крыс: необлученных (а) и облученных в дозе 1 Гр (б) и 15 Гр (в)

Примечание: изображения получены с помощью АСМ Bruker Bioscope Resolve в режиме PeakForce QNM. Размер области сканирования –  $94,7 \times 94,7$  мкм<sup>2</sup>, разрешение –  $512 \times 512$  пикселей.

ности клетки. Для выявления особенностей пространственного распределения параметров механических свойств были проанализированы объединенные массивы данных, представляющие собой результаты тестирования каждой исследуемой в образце клетки. Распределение изучаемых параметров было неоднородным, и кривые распределения плотности параметров были аппроксимированы кривыми, представляющими собой сумму двух кривых Гаусса (табл. 2). Этот подход позволяет рассматривать существование неоднородности распределения благодаря присутствию в популяции относительно однородных субпопуляций с разными параметрами распределения.

Таблица 1. Упругие свойства фибробластов крысы в зависимости от типа и дозы облучения

Модель	Критерий Краскела – Уоллиса	E, кПа		
		Контроль	Облучение	
Фибробласты кожи, облучение <i>in vitro</i>	$\chi^2 = 18,11$ $p < 0,001$	7,76 (7,66;7,85)	<b>1 Гр</b> 10,36 (8,65;12,14) $p = 0,016$ (критерий Данна с поправкой Бонферрони в сравнении с контролем)	<b>10 Гр</b> 15,62 (11,66;26,33) $p < 0,001$ (критерий Данна с поправкой Бонферрони в сравнении с контролем)
Фибробласты легкого, облучение <i>in vivo</i>	$\chi^2 = 7,41$ $p = 0,025$	7,53 (6,85;9,53) $p = 0,013$ (критерий Манна – Уитни, сравнение с 1 Гр)	<b>1 Гр</b> 6,67 (6,23;6,97)	<b>15 Гр</b> 7,61 (6,75;9,02) $p = 0,049$ (критерий Манна – Уитни, сравнение с 1 Гр)

Примечание. В таблице результаты в виде медианы и границ интерквартильного размаха (Me(LQ;UQ)).



Таблица 2. Результаты представления кривых распределения плотности вероятности для модуля упругости двумя функциями Гаусса

Доза, Гр	Пик 1		Пик 2		$R^2$
	$E$ , кПа	$N/N_0$ , %	$E$ , кПа	$N/N_0$ , %	
Контроль	6,30(3,39;11,69)	81,5	35,89(20,39;63,17)	18,5	0,991
1	9,35(5,14;17,02)*	84,4	48,19(28,94;80,26)*	15,6	0,990
10	13,09(6,26;27,38)**	79,9	52,48(33,96;81,10)**	20,1	0,996

Примечание. Данные модуля упругости для всех областей и клеток были переведены в логарифмические значения, и их распределение аппроксимировано кривой, представляющей сумму двух кривых Гаусса с помощью программы Origin ( $R^2$  – коэффициент детерминации). Параметры кривых Гаусса включали среднее значение и стандартное отклонение. В таблице результаты в виде «среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение» представлены в линейной шкале.  $p < 0,0001$ , t-критерий Уэлча.

\*Сравнение со средним контрольной (необлученной) культуры.

\*\*Сравнение со средним культуры, облученной в дозе 1 Гр.

Упругие свойства поверхности клеток определяются, как показано в многочисленных работах по АСМ клеток, структурой и свойствами кортикального цитоскелета. Участки поверхности фибробластов в ядерной области с разными упругими свойствами соответствуют участкам без включения и с включением в кортикальный цитозольный слой стрессовых актин-миозиновых фибрилл, характеризующихся наибольшей жесткостью среди актиновых элементов цитоскелета. Облучение культуры фибробластов *in vitro* вызывает увеличение доли этих элементов цитоскелета в ядерной области, особенно для 10 Гр. Более того, значения модуля упругости и первого пика после облучения увеличиваются, что может свидетельствовать и об изменении самой дендритоподобной структуры кортикального актинового цитоскелета.

Второй биологической моделью облучения фибробластов в наших опытах была модель облучения *in vivo*. Для этого верхняя часть туловища крыс подвергалась облучению с использованием рентгеновского аппарата X-RAD 320 Precision X-ray Inc (США), после чего крысы выводились из эксперимента через 21 день. Первичные культуры фибробластов получали из ткани легкого. Значения модуля упругости поверхности фибробластов в этом эксперименте представлены в табл. 1. Хотя дисперсионный анализ показывает значительные различия между сравниваемыми средними групп, результаты *post hoc* анализа не дают различия при множественном сравнении. Поэтому в таблице были проанализированы различия между группами с использованием критерия Манна – Уитни. После облучения фибробластов в организме и 21-дневного постлучевого периода установлено снижение жесткости фибробластов для дозы 1 Гр и дальнейшее повышение жесткости при увеличении дозы до 15 Гр. На рис. 2 представлены данные распределения значений модуля упругости в пределах ядерной зоны в зависимости от высоты этой зоны в клетке для контрольных образцов и образцов фибробластов из крыс, облученных в дозе 15 Гр. Несмотря на близость усредненных для отдельных клеток значений модуля упругости поверхности фибробластов контрольных и облученных 15 Гр об-

разцов, на рисунке ясно видно, что после облучения плотность участков с большим модулем упругости в районе центральной самой высокой точки ядра увеличена для образцов после облучения. Полученные данные свидетельствуют о повышении плотности стрессовых фибрилл в районе ядра фибробластов после облучения в высокой дозе и 21-дневного постлучевого периода.

Увеличение жесткости клетки в области ядра оказывает значительное влияние на синтетическую функцию фибробластов. Возможно, именно радиационно-индуцированное увеличение жесткости ядерной области способствует интенсификации секреции проколлагена радиационно-измененными фибробластами [2], что создает условия для развития фиброза в соответствующих тканях (в наших экспериментах – кожи и легкого).

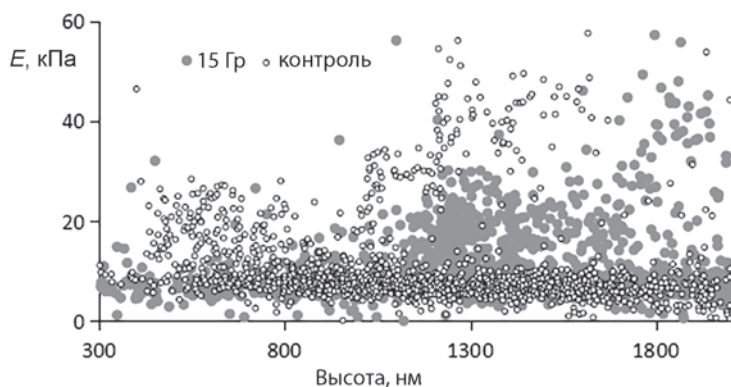


Рис. 2. Пространственное распределение значений модуля упругости на участках поверхности фибробластов над ядром в зависимости от высоты расположения точки индентирования

**П р и м е ч а н и е.** Максимальная высота ядерной области (по оси  $z$ ) принята за 2000 нм, все остальные значения соответствуют областям ядерной зоны, расположенным ниже.

**Закключение.** С помощью АСМ в режиме сканирования Force Volume установлены характерные особенности распределения упругих свойств по поверхности фибробластов в области ядра и их изменения, вызванные действием рентгеновского излучения в разных дозах *in vitro* и *in vivo*. Продемонстрировано увеличение жесткости ядерной области фибробластов после облучения с использованием разных биологических моделей, что может являться общим из ведущих механизмов усиления производства клетками белков внеклеточного матрикса и развития радиационно-индуцированного фиброза.

## Литература

1. Radiation-induced fibrosis: mechanisms and implications for therapy / J. M. Straub, J. New, C. D. Hamilton [et al.] // Journal of cancer research and clinical oncology. – 2015. – Vol. 141. – P. 1985–1994.
2. A model for collagen secretion by intercompartmental continuities / L. Bunel, L. Pincet, V. Malhotra [et al.] // PNAS. – 2024. – Vol. 121, No. 1. – Art. e2310404120.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БАКТЕРИОФАГОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРАМИ

К. С. Гилевская<sup>1</sup>, Е. В. Хаинская<sup>1</sup>, А. В. Сидоренко<sup>2</sup>, О. Р. Ахмедов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт биоорганической химии имени академика Садыкова АН РУз,  
Ташкент, Узбекистан

Методом послойного осаждения сформированы мультислойные пленки на основе хитозана и пектина и изучены особенности иммобилизации на них бактериофагов. С помощью АСМ показано, что отрицательно заряженные бактериофаги *Escherichia coli* (дзета-потенциал  $(-27,4 \pm 1,1)$  мВ) адсорбируются на слое пектина с плотностью 3,5 частиц/мкм<sup>2</sup>, при этом обработка поверхности кальцием позволяет увеличить плотность фагов в ~ 6 раз (до 17,6 частиц/мкм<sup>2</sup>). Плотность фагов, адсорбированных на слое хитозана, составляет 5,0 частиц/мкм<sup>2</sup>. Сиивка макромолекул хитозана цитрат-ионами приводит к снижению количества фагов в ~ 3,6 раза (до 1,4 частиц/мкм<sup>2</sup>).

**Ключевые слова:** метод послойного осаждения, LbL-покрытия, полисахариды, адсорбция, бактериофаги.

**Введение.** Основной проблемой при разработке материалов биомедицинского назначения с иммобилизованными бактериофагами является потеря (или снижение) литической активности вирусных частиц при использовании неподходящих носителей или методов иммобилизации. Большинство фагов, инфицирующих патогенные и условно-патогенные бактерии, относятся к классу *Caudoviricetes* (так называемые «хвостатые» бактериофаги). Их вирионы состоят из капсида, обычно имеющего отрицательный заряд, и хвостового отростка, который заряжен положительно. Хвостовой отросток содержит специфические рецепторы, участвующие в адсорбции к бактериальной клетке, и играет ключевую роль в процессе инфицирования бактерий-хозяев. Соответственно, важным условием сохранения литической активности бактериофагов является их «ориентированная» иммобилизация, при которой хвостовые рецепторы обращены наружу и способны взаимодействовать с рецепторами бактерий-хозяев. Перспективы использования бактериофагов, иммобилизованных на функционализированных поверхностях, в качестве основы материалов медицинского назначения, биоактивной упаковки и биосенсоров, актуализируют исследования по контролируемой ориентированной иммобилизации вирусных частиц.

**Результаты и обсуждение.** Бактериофаг типа Т7 можно рассматривать как коллоидную частицу со значительным дипольным моментом, при этом хвостовые волокна имеют значительный положительный заряд, а вся структура «голова – хвост» имеет суммарный отрицательный заряд. Механизм иммобилизации бактериофагов на поверхности может быть обусловлен как неспецифической, так и специфической адсорбцией, подразумевающей четкую ориентацию фагового тела в положении «хвост вверх / хвост вниз» [1]. Вирионы Т7 также можно рассматривать как частицы с постоянным дипольным моментом, которые способны ориентироваться специфическим путем адсорбции за счет электростатических взаимодействий капсида и/или хвоста с функциональными группами на поверхности заряженного субстрата. Как видно на АСМ-изображениях, бактериофаги равномерно осаждаются на поверхность, модифицированную пектином (рис. 1, *а*). Агрегация бактериофагов не наблюдается. Согласно проведенному анализу, плотность бактериофагов составляет 3,5 частиц/мкм<sup>2</sup>. Полученные результаты сопоставимы с литературными данными. Так, согласно [2] плотность фагов на поверхностях, покрытых декстрозой и сахарозой, составляла 2–4 частиц/мкм<sup>2</sup>. На пленках ПЭИ/пектин, обработанных хлоридом кальция, по сравнению с исходными плотность фагов увеличилась практически в 6 раз и составила 17,6 частиц/мкм<sup>2</sup> (рис. 1, *б*).

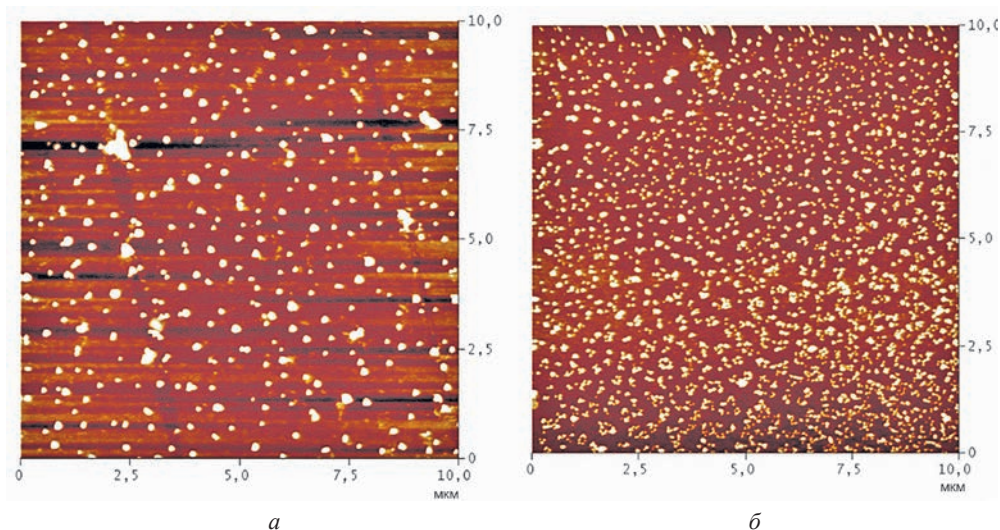


Рис. 1. АСМ-изображения бактериофагов Т7, адсорбированных на пленке ПЭИ/пектин (*а*) и ПЭИ/пектин-Са (*б*). Значение  $Z = 20$  нм

Полученные величины превышали значения поверхностной плотности для фагов, осажденных при приложении электрического потенциала (13–14 частиц/мкм<sup>2</sup>) [3], и сравнимы со значениями для химически иммобилизованных вирионов (около 18 частиц/мкм<sup>2</sup>) [2]. Количество фагов, которые могут адсорбироваться на единицу поверхности, ограничено размерами вирионов. В слу-

чае специфической адсорбции «хвост вверх / хвост вниз» теоретическое значение максимально возможной плотной упаковки фагов Т7 на поверхности подложки, рассчитанное с учетом их измеренного методом просвечивающей электронной микроскопии диаметра ( $\sim 60$  нм), составляет около  $277$  частиц/ $\text{мкм}^2$ . Однако, учитывая пространственный объем вирионов в растворе ( $114$  нм), максимально возможная (расчетная) плотность посадки бактериофагов с учетом их гидродинамического диаметра составляет  $\sim 77$  частиц/ $\text{мкм}^2$ . Следует отметить, что более высокая плотность фагов не всегда приводит к более высокой литической активности, поскольку плотное покрытие может вызывать кластеризацию вирионов, блокировать домены, что в конечном итоге ограничивает способность иммобилизованных фагов специфически захватывать бактерии-хозяева. Авторы [4] показали, что концентрация около  $19$  частиц/ $\text{мкм}^2$  обеспечивает наивысшую аффинность захвата бактерий, и доказали, что более высокая плотность фагов приводит к снижению их литической активности.

Таким образом, пектин способствует эффективной иммобилизации бактериофагов Т7 на поверхности, причем обработка пектинового слоя сшивающим агентом позволяет достичь оптимальной концентрации фага за счет физической сорбции, сравнимой с концентрацией фага при химической иммобилизации. Пленка несшитого пектина имеет отрицательный заряд поверхности за счет наличия свободных карбоксильных групп полимера. После ее обработки хлоридом кальция происходит компенсация заряда за счет взаимодействия свободных  $\text{COO}^-$ -групп пектина с избытком катионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Используемые бактериофаги *Escherichia* phage БИМ BV-67 Г заряжены отрицательно, поэтому ожидалось, что отталкивание одноименных зарядов будет препятствовать их адсорбции. Однако так как большинство Т7 фагов имеет постоянный дипольный момент при нейтральных рН (отрицательно заряженная голова ( $\delta^-$ ) и положительно заряженный хвост ( $\delta^+$ )), то механизм их физической адсорбции на слое пектина может быть связан с электростатическим взаимодействием хвостов бактериофага с отрицательно заряженными группами пектина, что будет проявляться в специфической иммобилизации бактериофагов. Согласно данным АСМ, средний диаметр адсорбированного фага составляет  $137$  нм, что согласуется с его гидродинамическим размером.

На слое хитозана бактериофаги адсорбируются хаотически, при этом их плотность составляет  $(5,0 \pm 1,8)$  фага/ $\text{мкм}^2$  (рис. 2, а). На поверхности визуализируются отдельные частицы округлой и вытянутой формы, что указывает на неспецифическую адсорбцию вирусных частиц. Сшивка хитозана цитратом натрия приводила к значительному снижению адсорбции бактериофагов ( $(1,4 \pm 0,3)$  частиц/ $\text{мкм}^2$ ) и их кластеризации, что визуализировалось с помощью АСМ (рис. 2, б). Следует отметить, что рН является одним из ключевых факторов, определяющих эффективную иммобилизацию бактериофагов за счет электростатического взаимодействия. Регулировать адсорбцию фага можно путем изменения рН водной среды, который будет влиять на поверхностный



заряд субстрата и/или фага и создавать благоприятные условия для притяжения между ними. Существует линейная корреляция между связыванием фага и величиной положительного поверхностного заряда, возникающего в результате различной химической модификации субстрата [5]. Считается, что оптимальное значение pH раствора фага для иммобилизации составляет 7–8. В настоящей работе использовали растворы фагов с оптимальным значением pH (7,4) и хитозан с высокой степенью деацетилирования ( $\geq 90\%$ ), предполагая, что высокие значения  $pK_a$  (9,8) аминогрупп обеспечат положительный поверхностный заряд. Однако изоэлектрическая точка хитозана, определенная экспериментально, составила 8,87, при этом в диапазоне физиологических pH (6–7) наблюдалось значительное снижение значения  $\xi$ -потенциала ( $< 30$  мВ) в отличие от пектина, который был отрицательно заряжен в широком диапазоне pH.

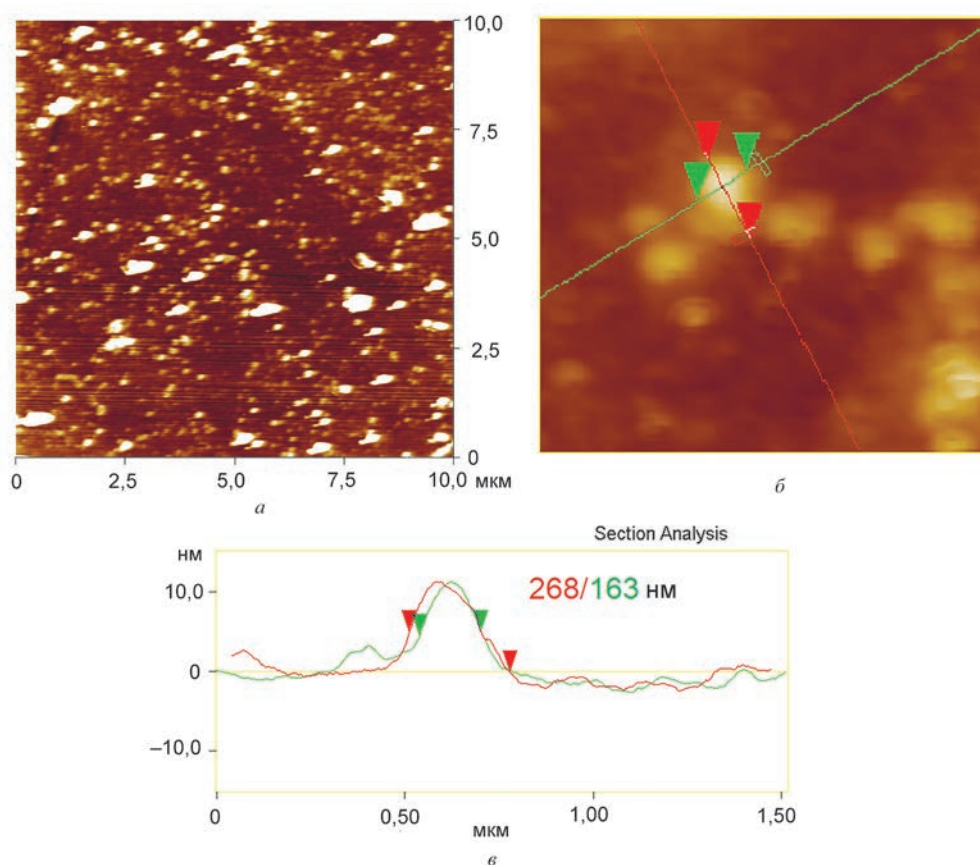


Рис. 2. АСМ-изображения бактериофагов, адсорбированных на слой ПЭИ/ПСС/хитозан (а) и ПЭИ/ПСС/хитозан-цитрат (б) и профиль сечения (в) поверхности бактериофага, иммобилизованного на слое ПЭИ/ПСС/хитозан-цитрат. Значение  $Z = 20$  нм



Таким образом, уменьшение адсорбции фагов на ПЭИ/ПСС/хитозан обусловлено депротонированием аминогрупп хитозана в растворах с pH, близких по значению к изоэлектрической точке. После обработки сшивающим агентом происходит нейтрализация положительного заряда, что приводит к снижению количества адсорбированных бактериофагов (менее 1,5 частиц/мкм<sup>2</sup>), в то время как после нейтрализации карбоксильных групп пектина молярным избытком ионов кальция на поверхности покрытий ПЭИ/пектин-Са присутствующие метоксигруппы полимера обуславливают равномерную адсорбцию фагов за счет гидрофобных взаимодействий.

**Закключение.** Изучены особенности адсорбции бактериофагов на поверхностях, модифицированных хитозаном и пектином. Полученные данные позволяют рассматривать предложенные мультислойные пленки как эффективные модельные системы для изучения особенностей взаимодействия фаг – субстрат, в особенности для подложек, имеющих биомиметическую трехмерную сложную структуру.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор Б25УЗБГ-078/01).*

## Литература

1. O'Connell, L. Strategies for Surface Immobilization of Whole Bacteriophages: A Review / L. O'Connell, P. R. Marcoux, Y. Roupiez // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2021. – Vol. 7, iss. 6. – P. 1987–2014.
2. Immobilization of bacteriophages on gold surfaces for the specific capture of pathogens / A. Singh, N. Glass, M. Tolba [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2009. – Vol. 24, iss. 12. – P. 3645–3651.
3. Ordering of bacteriophages in the electric field: Application for bacteria detection / Ł. Richter, K. Matuła, A. Leśniewski [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 224. – P. 233–240.
4. Surface-Immobilization of Chromatographically Purified Bacteriophages for the Optimized Capture of Bacteria / R. Naidoo, A. Singh, S. K. Arya [et al.] // Bacteriophage. – 2012. – Vol. 2, iss. 1. – P. 15–24.
5. Immobilization of Bacteriophages on Modified Silica Particles / R. Cademartiri, H. Anany, I. Gross [et al.] // Biomaterials. – 2010. – Vol. 31, iss. 7. – P. 1904–1910.

## СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПРИБОРОВ, МЕТОДИК И МОДЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

УДК 620.3

### РАЗРУШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ В ОТКРЫТОМ КОСМОСЕ ПО КАДРАМ С ПЕРВОГО В МИРЕ КОСМИЧЕСКОГО СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА СММ-2000С

Б. А. Логинов<sup>1,2,3</sup>, Ю. В. Хрипунов<sup>2,4</sup>, В. Б. Логинов<sup>1,3</sup>, А. Б. Логинов<sup>1,3,5</sup>,  
В. С. Акинина<sup>2</sup>, Д. А. Батунова<sup>2</sup>, А. В. Пичугина<sup>2</sup>, А. С. Серенок<sup>2</sup>,  
И. И. Ульяева<sup>2</sup>, Д. С. Шевченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет МИЭТ, Зеленоград, Россия

<sup>2</sup>Образовательный центр «Сириус», федеральная территория «Сириус», Россия

<sup>3</sup>АО «Завод ПРОТОН», Зеленоград, Россия

<sup>4</sup>Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, Орел, Россия

<sup>5</sup>МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*Приводятся впервые в мире снятые непосредственно в космосе кадры разрушения металлической поверхности с разрешением на уровне единиц нанометров. Разрушение, обусловленное в первую очередь воздействием быстрых ионов солнечного ветра, изменяет численные параметры рельефа. Приведены графики изменения средней шероховатости, размера зерна, фрактальной размерности и других параметров рельефа в зависимости от времени нахождения металлической поверхности в открытом космосе. Приглашается к сотрудничеству мировое научное сообщество для анализа результатов с первого в мире космического сканирующего зондового микроскопа СММ-2000С.*

**Ключевые слова:** космический сканирующий зондовый микроскоп, солнечный ветер.

**Введение.** 27 июня 2023 г. в спутнике Земли «Нанозонд-1» был запущен в космос первый в мире космический сканирующий зондовый микроскоп марки СММ-2000С, который успешно работает в открытом космосе уже больше полутора лет. Начали решаться впервые в мире две задачи: изучение стойкости материалов космических кораблей к воздействию ионов солнечного ветра непосредственно в космосе, а также поиск свободных от облаков быстрой пыли орбит. Пыль, количество которой увеличивается в космосе, чеканит и облепляет элементы кораблей [1], а солнечный ветер обдирает их. Это меша-

ет космонавтике – иллюминаторы и объективы делаются мутными, а солнечные батареи теряют эффективность. Для непрерывности контроля, используя приоритет в соответствии с патентом [2], начато строительство многих аналогичных [3] космических микроскопов.

Для первого космического зондового микроскопа в качестве металлической поверхности выбрано золотое зеркало с исходным параметром средней шероховатости  $Ra = 0,38$  нм. Зеркало повернуто в сторону открытого космоса, при этом платиновая игла подводится к нему сборку и в режиме сканирующей туннельной микроскопии периодически сканирует всегда одно и тоже с нанометровой точностью [4] место с размером скана  $4 \times 4$  мкм. Для отсутствия искажений поддерживается стабильная температура зеркала в  $20^\circ\text{C}$ . Для отображения частиц пыли применены особые параметры сканирования [5].

Открыты для анализа мировым научным сообществом переданные по радиоканалу со спутника с микроскопом 28 нормальных кадров. Микроскоп был запущен в космос на орбиту с высотой 559 км, на 20.02.2025 г. он опустился до высоты 489 км и после этого будет летать еще примерно один год, после чего сгорит в атмосфере.

**Результаты и обсуждение.** Результаты сканирования металлической поверхности в открытом космосе показывают значительное испарение материала, что, в связи с получением этих новых данных, надо учитывать при построении космических кораблей. Например, поверхность в первый месяц полета, имеющая не сильно разрушенную поверхность с разбросом высот  $R_{\max} = 24,2$  нм (рис. 1), пришла через полгода полета в довольно сильно разрушенный вид с разбросом высот  $R_{\max} = 74,2$  нм (рис. 2).

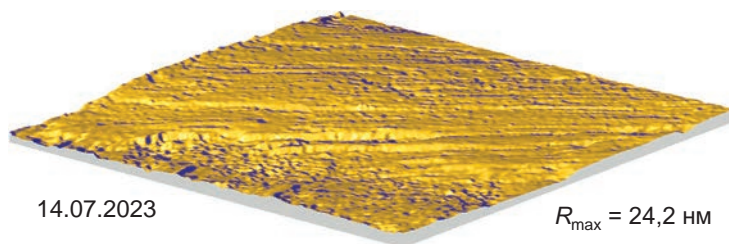


Рис. 1. Кадр размером  $4 \times 4$  мкм, снятый на 18-й день полета

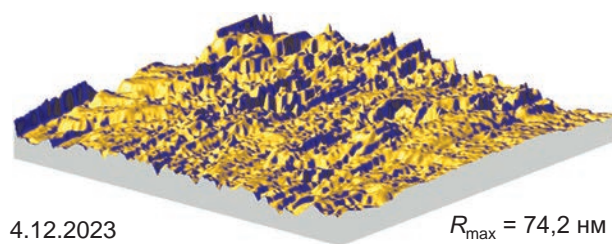


Рис. 2. Кадр размером  $4 \times 4$  мкм, снятый на 161-й день полета

В соответствии с международными стандартами и соответствующим им российским ГОСТ 25142 для всех кадров рассчитаны: полный разброс высот в кадре  $R_{\max}$  от самой нижней до самой высокой точки рельефа, средняя шероховатость  $Ra$ , средний размер зерна  $Sm$  и средний размер  $S$  нанозернышек, из которых состоят зерна. Графики изменения этих параметров показаны на рис. 3.

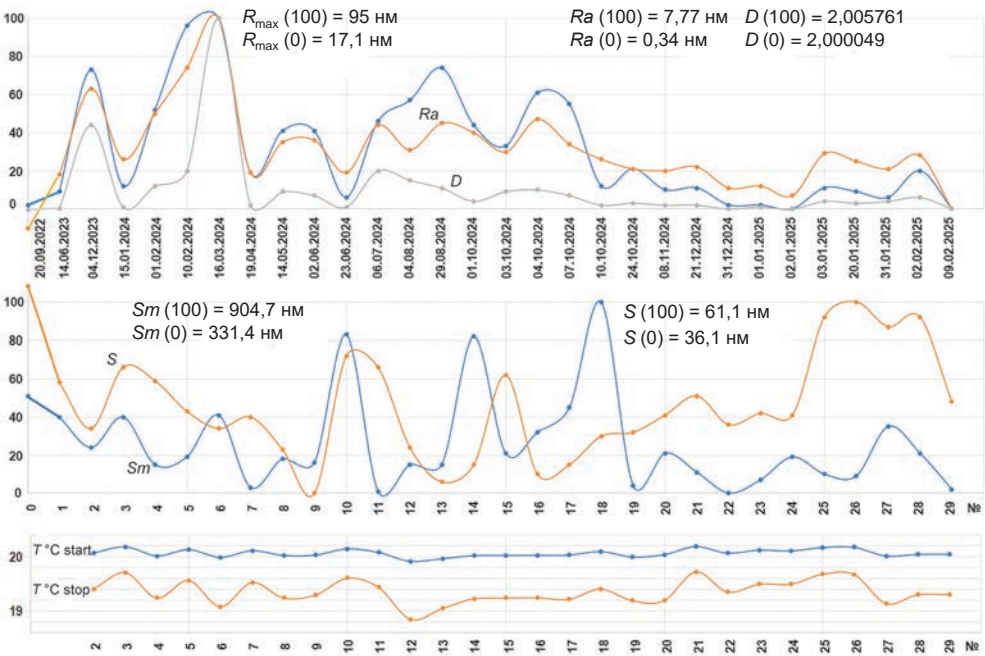


Рис. 3. Графики изменения параметров шероховатости металлической поверхности в открытом космосе

Предварительное сравнение этих графиков с графиками солнечной активности по количеству и уровню солнечных вспышек пока не дает однозначного понимания их взаимосвязи, в связи с чем сформировалось понимание, что кадры с первого в мире космического зондового микроскопа СММ-2000С необходимо дать на обсуждение под разными углами зрения исследователям с различным опытом, в том числе в области взаимодействия ионов с веществом и в области исследования открытого космоса и параметров солнечного ветра.

**Заключение.** Таким образом, получены и предлагаются к обсуждению мировому сообществу кадры наблюдения разрушения металлической поверхности в открытом космосе, полученные с первого в мире космического сканирующего зондового микроскопа СММ-2000С.

### Литература

1. Исследование ударной микроструктуры на поверхности медной пластины, экспонированной в открытом космосе / О. Н. Никитушкина, Б. А. Логинов, Л. С. Новиков, В. А. Беспалов // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 2. – С. 28–31.

2. Патент RU 2778278 C1, МПК G01Q70/00 (2010-01-01), B64G1/66 (2006-01-01), B64G4/00 (2006-01-01). Комплекс зондовой микроскопии для работы в космическом пространстве и атмосфере : № 2021128836 : заявлено 04.10.2021 : опубл. 17.08.2022 / Логинов Б. А. ; заявитель: Логинов Б. А. – 8 с.

3. Логинов, Б. А. Первый в мире сканирующий зондовый микроскоп в виде спутника как старт этапа научных спутников-лабораторий / Б. А. Логинов // Наноиндустрия. – 2021. – № 5. – С. 22–26.

4. Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке / Б. А. Логинов, П. Б. Логинов, В. Б. Логинов, А. Б. Логинов // Наноиндустрия. – 2019. – № 6. – С. 352–365.

5. Разработка широкопольного сканера – профилометра и новых способов измерения твердости для первого в мире атомно-силового микроскопа – спутника Земли / Б. А. Логинов, В. А. Беспалов, А. Н. Образцов [и др.] // Наноиндустрия. – 2024. – Т. 17, № 5. – С. 248–258.

УДК 544.22

## СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ СЕГОДНЯ – ОТ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ ДО МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ

В. А. Быков, Т. Г. Матюшин

ООО «КСИЛЛЕКТ», ООО «ТЕХНОСТЕК ХОЛДИНГ», Москва, Россия

*Сканирующая зондовая микроскопия за почти 50 лет после появления стала мощным методом исследования, применяющимся как в большинстве естественно-научных исследований, так и производствах. В данной работе изложена как история, так и последние достижения российских разработчиков в этой области.*

**Ключевые слова:** сканирующий зондовый микроскоп, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, комбинационное рассеяние, Рамановская спектроскопия, Рамановская микроскопия сверхвысокого разрешения, ближнепольная оптическая микроскопия, безапертурная сканирующая зондовая микроскопия ближнего поля, кантилевер, нанотехнология, метрология, нанометрология, наноэлектроника, медицина, диагностика, онкология, вирусы, сканирующая капиллярная микроскопия.

**Введение.** Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) зародилась в 1966 г. с работы Рассела Янга [1], а в 1971 г. его группой был изготовлен первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – ТОПОГРАФИНЕР [2]. Развитие методов началось с 1980-х годов с работ швейцарской группы компании ИВМ – Генриха Рорера, Герда Биннига (в 1980 г. был сделан первый сверхвысоковакуумный СТМ и получено атомарное разрешение на кремнии Si (111), Нобелевская премия по физике 1986 г.) и Христову Герберу (атомно-силовой микроскоп (АСМ) в 1986 г., Kavli Prize, 2016). В 1988 г. появилась первая работа с современной, оптико-позиционной схемой АСМ – «лазер – кантилевер – фотодиод» [3]. В 1986 г. появились первые работы по ближнепольной оптической микроскопии (БОМ) [4].

Первые работы по резонансной или «теппинг моде» появились в 1990 г. [5], что и привело к широкому развитию и становлению АСМ [6] и первой компании-производителя современных атомно-силовых микроскопов – Digital Instruments (Santa Barbara, CA, USA, основатель и президент – Верджил Эллинкс, впоследствии это Veeco, а в настоящее время – Bruker).

Практически в то же самое время появилась и начала развиваться БОМ [7], а с 2000–2003 гг. усилиями компаний ЗАО «НТ-МДТ» (Зеленоград), Tokyo Instruments и СОЛАР (Минск) зародились и начали развиваться комбинированные методы АСМ и Рамановской спектроскопии [8].

Сканирующая микроскопия ионной проводимости (СМИП) была предложена профессором Паулем Хансма в 1989 г., а ее развитие началось с работ Юрия Корчева (Imperial College London) с 1996 г.

Подробный обзор работ по возникновению и развитию СЗМ можно найти в докторской диссертации В. А. Быкова «Приборы и методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования и модификации поверхностей» (Москва, 2000 г.), а капиллярной микроскопии ионной проводимости – в докторской диссертации А. С. Ерофеева «Нанокapиллярные сенсоры для исследования биофизических параметров единичных клеток под действием внешних факторов» (МИСиС, 2025 г.).

**Результаты и обсуждение.** К настоящему времени развитие СЗМ позволяет активно и результативно проводить исследования во многих отраслях науки и промышленности – от фундаментальных и прикладных исследований материалов и процессов до практической медицины.

Приборы позволяют регистрировать:

- профиль поверхностных структур и его зависимость от давления прижима;
- неоднородность силы трения в системе «зонд – поверхность»;
- неоднородность адгезионных сил;
- распределение поверхностного потенциала (Кельвин-мода);
- распределение электрической емкости в системе «кантилевер – поверхность»;
- распределение теплопроводности;
- распределение модуля Юнга;
- пределы упругой деформации;
- распределение магнитных сил;
- распределение пьезоэлектрических характеристик поверхностных структур;
- возможность модификации поверхности с созданием и исследованием свойств полученных наноструктур.

Комбинацией с видимой и ИК-спектроскопией, спектроскопией комбинационного рассеяния возможно исследовать оптические свойства поверхностей с пространственным разрешением до 10 нм, а с использованием перестраиваемых лазеров в ИК-диапазоне возможно получать информацию о распределении функциональных групп по поверхности.

К настоящему времени нашей группой компаний созданы атомно-силовые микроскопы для исследования пластин диаметром до 200 мм [9, 10] с разре-



шением вплоть до атомарного, что в особенности интересно для прикладных и фундаментальных исследований в области нанoeлектроники. На рис. 1 приведена фотография прибора N-LEKTA, установленного в настоящее время в Зеленоградском нанотехнологическом центре.

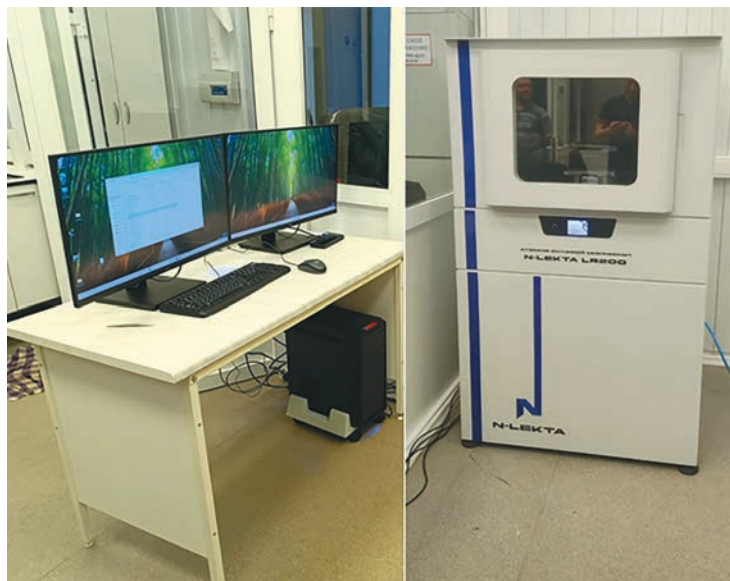


Рис. 1. ACM N-LEKTA LR200 разработки и производства ООО «КСИЛЛЕКТ» и ООО «ТЕХНОСТЕК ХОЛДИНГ», эксплуатирующийся с настоящее время в ЗНТЦ, Зеленоград

С использованием ACM N-LEKTA LR200 возможно комплексное исследование образцов размером до  $200 \times 200 \times 20$  мм с возможностью получения атомарного разрешения в условиях обычной лаборатории. Прибор снабжен внутренней системой термостабилизации. Рабочая температура внутри прибора устанавливается на 5–7 градусов выше комнатной температуры. Прибор оснащен мощной системой активной виброзащиты, обеспечивающей возможность достижения атомарного разрешения при работе в условиях лаборатории без дополнительных систем вибро- и акустозащиты.

Прибор оснащен трубчатым пьезосканером с 3-координатными емкостными датчиками, обеспечивающим размер скана до  $100 \times 100 \times 10$  мкм<sup>3</sup> –  $2,0 \times 2,0 \times 0,2$  мкм в режиме высокого разрешения при уровне шума не более 300 пм по X, Y и 30 пм по Z. Шум управляющей электроники – не более 5 мкВ/Гц<sup>1/2</sup>. Прибор позволяет изучать и контролировать многие технологические процессы современной нанoeлектроники, а также работать в большинстве других приложений, включая токовые режимы, режимы магнитно-силовой микроскопии, атомно-силовой микроскопии с автоматическим определением параметров сканирования.

Атомно-силовая микроскопия позволяет определять и жесткость изучаемых объектов, в том числе живых клеток организма, что интересно как для исследований, так и в приложениях к практической медицине (рис. 2). Это позволяет регистрировать и различать нормальные и раковые клетки [11], что интересно и важно как в исследованиях, так и в практической медицинской диагностике.

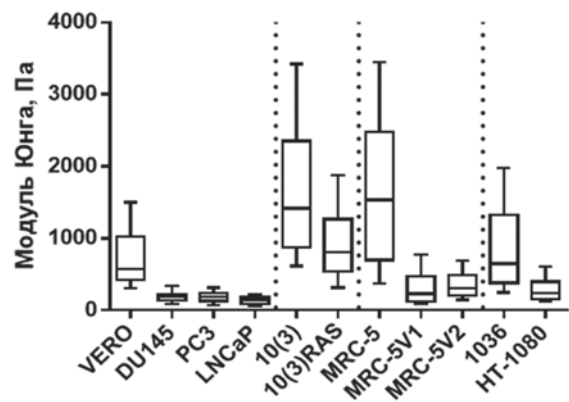


Рис. 2. Модули Юнга клеток четырех клеточных систем. Для первой системы (клетки линии Vero и три линии рака простаты) измерения проводились в PBS при комнатной температуре, для остальных трех систем – в среде DMEM/HAM с добавлением HEPES при 37 °С. Скорость снятия силовых кривых – 1 мкм/с [11]

Для тестирования и исследования биологических объектов, в особенности биологических клеток, весьма интересна и продуктивна так называемая капиллярная микроскопия (рис. 3, 4). Сама методика была предложена в конце 80-х годов прошлого века Паулем Хансма [12], а развилась и превратилась в информативную благодаря работам Юрия Корчева и его группы [13, 14].

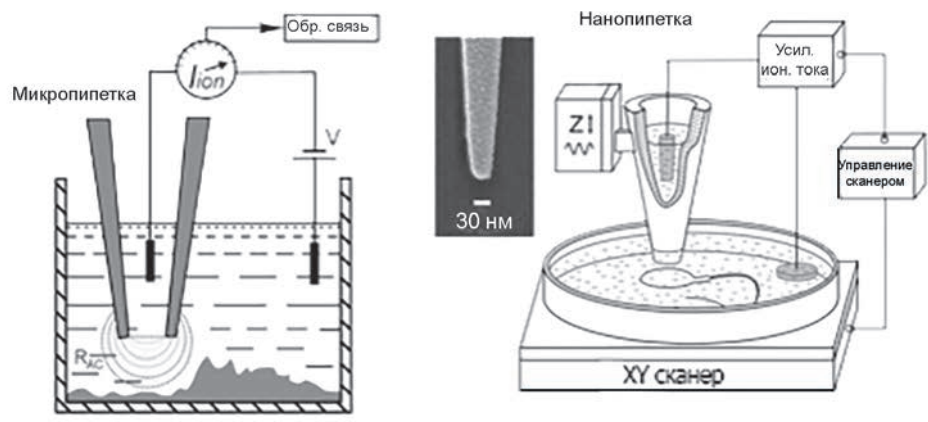


Рис. 3. Принцип работы капиллярного микроскопа

Измерения проводятся на твердой поверхности в водном растворе электролита. В качестве зонда в системе используется стеклянный капилляр с выходным отверстием от 100 до 20 нм, внутрь которого вводится металлический, чаще всего хлорсеребряный электрод (рис. 5). Второй электрод помещают в раствор электролита. Исследования проводят в так называемой хоппинг-моде (скачущей) (предложено Корчевым).

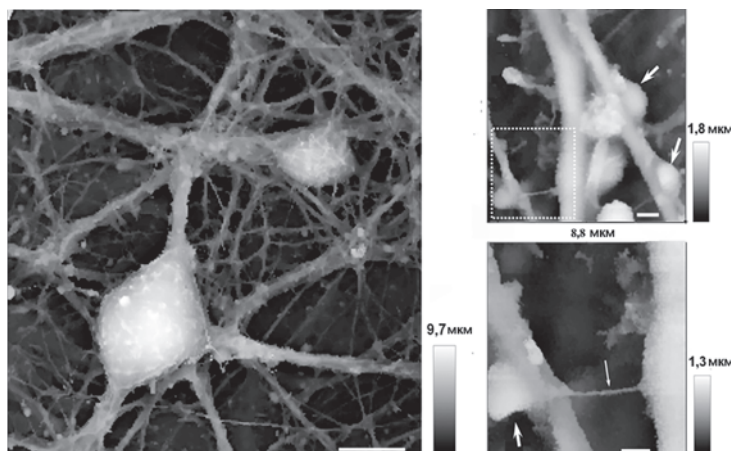


Рис. 4. Живые клетки [15]



Рис. 5. Капиллярный микроскоп исследовательской лаборатории А. С. Ерофеева в университете МИСиС (Москва) и внешний вид капилляров

Для исследования оптических свойств поверхности в видимой (спектроскопия комбинационного рассеяния с пространственным разрешением до 10 нм) и ИК-области спектра с разрешением, значительно превышающим дифракционные ограничения (ближнепольная безапертурная оптическая микроскопия), совместными усилиями российских и белорусских специалистов разрабатываются и в настоящее время используются в целом ряде исследовательских

организаций специализированные приборы [8], дальнейшее совершенствование которых позволит расширить их использование и на промышленность. Возможна и разработка безапертурных инфракрасных и терагерцевых спектроскопов с пространственным разрешением до 10 нм для качественного анализа поверхности, для чего необходимы перестраиваемые инфракрасные лазеры.

## Литература

1. Young, R. D. Field Emission Ultramicrometer / R. D. Young // *Review of Scientific Instruments*. – 1996. – Vol. 37, No. 3. – P. 275–278.
2. Young, R. The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography / R. Young, J. Ward, F. Scire // *Review of Scientific Instruments*. – 1972. – Vol. 43, No. 7. – P. 999–1011.
3. Meyer, G. Erratum: novel optical approach to atomic force microscopy / G. Meyer, N. M. Amer // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 53, No. 24. – P. 2400–2402.
4. Durig, U. Near-field optical-scanning microscopy / U. Durig, D. W. Pohl, F. Rohner // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 59, No. 10. – P. 3318–3327.
5. Ducker, W. A. Force measurement using an AC atomic force microscope / W. A. Ducker, R. F. Cook, D. R. Clarke // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 67, No. 9. – P. 4045–4052.
6. Sarid, D. Review of scanning force microscopy / D. Sarid, V. Elings // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1991. – Vol. 9, No. 2. – P. 431–437.
7. Durig, U. Near-field optical scanning microscopy with tunnel-distance regulation / U. Durig, D. Pohl, F. Rohner // *IBM Journal of Research and Development*. – 1986. – Vol. 30, No. 5. – P. 478–483.
8. Объявлен шорт-лист претендентов на Международную премию RUSNANOPRIZE 2014 // Группа РОСНАНО. – URL: <https://www.rusnano.com/news/20141001-rusnanoprize-short-list/> (дата обращения 19.06.2025)
9. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : Рос. акад. наук, Ин-т физики микроструктур, 2004. – 110 с.
10. Быков, В. А. Новые системы на базе сканирующей зондовой микроскопии для микро- и наноэлектроники / В. А. Быков, Т. Г. Матюшин // *Нанофизика и наноэлектроника : тез. докл. XXIX симп., Нижний Новгород, 10–14 марта 2025 г. / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации [и др.]*. – Нижний Новгород, 2025. – С. 445.
11. Ефремов, Ю. М. Исследование механических свойств клеток и структуры цитоскелета методами атомно-силовой микроскопии : дис. ... канд. биол. наук. : 03.01.02 / Ефремов Юрий Михайлович ; Моск. гос. фак. им. М. В. Ломоносова. – М., 2014. – 143 л.
12. The scanning ion-conductance microscope / P. K. Hansma, B. Drake, O. Marti [et al.] // *Science*. – 1989. – Vol. 243. – P. 641–643.
13. Scanning ion conductance microscopy of living cells / Y. E. Korchev, C. L. Bashford, M. Milovanovic, I. Vodyanoy // *Biophys J. Elsevier*. – 1997. – Vol. 73, No. 2. – P. 653–658.
14. Ерофеев, А. С. Нанокapиллярные сенсоры для исследования биофизических параметров единичных клеток под действием внешних факторов : дис. д-ра физ.-мат. наук : 1.5.2 / Ерофеев Александр Сергеевич ; Нац. исслед. технол. ун-т «МИСИС». – М., 2025. – 255 л.
15. Nanoscale live-cell imaging using hopping probe ion conductance microscopy / P. Novak, C. Li, A. I. Shevchuk [et al.] // *Nature Methods*. – 2009. – Vol. 6. – P. 279–281.

## МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ В РАСШИФРОВКЕ НАЧАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА АСМ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

**И. А. Морозов**

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия*

*При проведении индентирования в воздушной среде контакту зонда АСМ с поверхностью предшествует скачок острия к поверхности. Взаимодействие с поверхностью моделировали гармоническим осциллятором. Показано, что высокая скорость изгиба кантилевера на бесконтактном участке ведет к потере значимых точек силовой кривой. Для решения этой проблемы предлагается использовать машинное обучение в связке с моделированием. Рассмотрена задача определения момента контакта.*

**Ключевые слова:** АСМ, контакт, гармонический осциллятор, машинное обучение.

**Результаты и обсуждение.** Исследуем начальный участок индентирования – силового взаимодействия зонда с поверхностью, ту область, где острие начинает притягиваться к поверхности, а затем возникает контакт. При столкновении с поверхностью движение острия замедляется. Поэтому за начало наблюдаемого контакта острия с поверхностью в эксперименте целесообразно принять абсолютный максимум скорости изгиба кантилевера [1]. Проблема заключается в том, что под действием сил притяжения острие развивает достаточно высокую скорость. В результате экспериментальная силовая кривая на участке быстрого сближения содержит малое количество точек. Для детального исследования этого участка используем модель гармонического осциллятора (сосредоточенная масса на пружине) – дифференциальное уравнение второго порядка относительно изгиба  $d$ :

$$m\ddot{d} + \alpha\dot{d} + kd = F_{tot},$$

где  $m$  – эффективная масса,  $m = k / (2\pi\omega_0)^2$ ;  $k$  и  $\omega_0$  – соответственно жесткость и первая резонансная частота кантилевера.

Коэффициент  $\alpha$  демпфирования вычисляем, используя выражение для консоли [2]:

$$\alpha = \eta_0 L W^3 / H^3,$$

где  $H$  – расстояние между поверхностями образца и кантилевера:  $H = H_{tip} + h$ , где  $H_{tip}$  – высота пирамидального острия ( $H_{tip} = 15$  мкм),  $h$  – изменение зазора;  $\eta_0$  – вязкость воздуха ( $1,98 \cdot 10^{-5}$  Па·с);  $L$  и  $W$  – длина и ширина кантилевера.



$F_{tot}$  – внешние силы, действующие со стороны поверхности. На участке бесконтактного взаимодействия, когда зазор больше равновесного расстояния  $a_0$ , внешней силой является ван-дер-ваальсовое притяжение:  $F_{tot} = F_{vdw}$  при  $h > a_0$ . Вблизи поверхности, но вне контакта действует сила адгезии:  $F_{tot} = F_{adh}$  при  $h \leq a_0$ . Контактное взаимодействие при  $h \leq 0$  моделируем вязкоупругой моделью Кельвина – Фойгта – сумма упругой и вязкой составляющих:  $F_{tot} = F_{el} + F_v$ .

Возможным наличием на поверхностях жидкой пленки пренебрегаем. Сила Ван-дер-Ваальса между плоскостью и сферой радиуса  $R$  при  $h > a_0$  (для полимеров  $a_0 \approx 0,5$  нм):

$$F_{vdw} = -\frac{2A_{ts}R^3}{3h^2(h+2R)^2},$$

где  $A_{ts}$  – параметр взаимодействия (константа Гамакера) между атомами острия и поверхности:  $A_{ts} = \sqrt{A_t A_s}$ , где  $A_t$  и  $A_s$  – константы Гамакера для острия и поверхности соответственно. На меньшем расстоянии между поверхностями начинает действовать адгезия, которую вычисляем по модели Дерягина – Мюллера – Топорова:  $F_{vdw} = -\frac{A_{ts}R}{6a_0^2}$  при  $h \leq a_0$ .

При  $h = 0$  начинается вязкоупругое контактное взаимодействие. В данной работе контактное взаимодействие представлено для демонстрации модели и не рассмотрено; подробности можно найти в работе [1].

Поверхность приближается к зонду с постоянной скоростью  $V_z$ . Расстояние  $h$  между острием и образцом изменяется:  $h(t) = h_0 - z + d(t)$ , где  $h_0$  – начальный зазор (в модели  $h_0 = 50$  нм);  $z = V_z t$  – смещение поверхности при движении с постоянной скоростью  $V_z$  по направлению к острию зонда;  $d(t)$  – изгиб балки из решения уравнения движения.

Дифференциальное уравнение движения решаем численно с шагом интегрирования 0,5 нс. Начальные условия:  $d(0) = 0$ ,  $dd/dt = 0$ .

Рассмотрим индентирование полиуретанового эластомера калиброванным зондом CSG30 (производство TipsNano):  $k = 0,8$  Н/м,  $\omega_0 = 55$  кГц,  $R = 25$  нм. Использовали ACM Ntegra Prima в режиме быстрого индентирования Hybrid 3.0: скорость сближения  $V_z = 1$  мкм/с; частота записи данных – 31 кГц. Константа Гамакера между кремниевым зондом и полиуретаном  $A_{ts} = 1,0 \cdot 10^{-19}$  Дж, модуль упругости и коэффициент вязкости полиуретана – 5 МПа и 600 Па·с [1].

Модель достаточно точно описывает скачок зонда к поверхности полимера (рис. 1), включая прохождение точки контакта с поверхностью и внедрение зонда в полимер. Отклонение кантилевера в момент наблюдаемого контакта, полученное из эксперимента, и отклонение, вычисленное на основе модели (когда  $h = 0$ ), не совпадают. Это объясняется тем, что высокая скорость изгиба в окрестности поверхности и недостаточная частота записи данных не позволяют зафиксировать истинное начало контакта. Т. е. момент контакта, регистрируемый на АСМ, соответствует состоянию, когда острие уже внедрилось на некоторую глубину в поверхность полимера.



Рис. 1. Начальный участок взаимодействия зонда CSG30 с поверхностью полиуретана: расчет модели и типичная экспериментальная кривая для скорости сближения  $V_z = 1$  мкм/с. Отмечены точки контакта, полученные из модели и из эксперимента

и соответствующие им значения изгибов  $d_c$  в момент контакта, вычисленные с помощью модели.

Первичный анализ данных, используя коэффициент корреляции  $r_s$  Спирмена, показал, что величина изгиба в момент контакта имеет слабую корреляцию с  $a_0$ :  $r_s = 0,006$ . Слабой корреляцией обладает и связь между  $d_c$  и  $V_z$ :  $r_s = 0,06$ . Т. е. скорость, которую развивает острие благодаря силам вандерваальсового притяжения, во много раз превышает  $V_z$ , делая измерения нечувствительными к изменениям скорости сближения. Другие параметры обладают сильной корреляцией с  $d_c$ .

Для уменьшения объема данных из массива  $X$  удалили столбцы  $a_0$  и  $V_z$ , оставив только варианты, соответствующие  $a_0 = 0,5$  нм и  $V_z = 1$  мкм/с. Удаление незначимых данных позволило дополнить расчеты серединами интервалов размеров, т. е., например,  $L$  варьировали от 215 до 235 мкм с шагом 5 мкм. Полученные данные нормировали:  $X' = (X - \mu) / \sigma$ , где  $\mu$  и  $\sigma$  – средние и стандартные отклонения в соответствующих столбцах. Вся выборка была разделена на две части: обучающую и тестовую в соотношении 70 : 30. Первую часть использовали для определения коэффициентов алгоритма машинного обучения, вторую часть – для верификации работы МО.

Исследовали два метода МО: нелинейная регрессия и сверточные нейронные сети (СНС). Использовали язык программирования Python. В первом случае наилучшие результаты показал полином третьей степени (35 весовых коэффициентов). Во втором случае использовали СНС на базе пакета TensorFlow с надстройкой Keras. Оптимальные результаты показала сеть с 16 нейронами

Для определения отклонения в момент контакта в эксперименте предлагается использовать машинное обучение (МО) – класс методов искусственного интеллекта, характерной чертой которого является не прямое решение задачи, а обучение в процессе решения множества подобных задач. В нашем примере варьировали:  $R$  – от 6 до 30 нм с шагом 2 нм,  $V_z$  – от 0,1 до 10 мкм/с с шагом 0,1 мкм/с,  $A_{ts}$  – от 1 до  $50 \cdot 10^{-20}$  Дж с шагом  $0,5 \cdot 10^{-20}$  Дж. Изменяли размеры кантилевера CSG30,  $L = (225 \pm 10)$  мкм,  $W = (25 \pm 7)$  мкм, и толщину  $t = (2 \pm 1)$  мкм. Используя размеры, вычисляли резонансную частоту  $\omega_0$  и жесткость  $k$  кремниевой балки [3]. Кроме этого, варьировали параметр  $a_0$  – 0,25 либо 0,5 нм. Таким образом получили массив входных параметров  $X = \{a_0; V_z; A_{ts}; R; \omega_0; k\}$ , содержащий  $\sim 1,4$  млн комбинаций,

на первом слое, тремя внутренними слоями с 64 нейронами в каждом и с 15 циклами тренировки.

Второй случай обладает большей точностью (коэффициент детерминации  $R^2 = 0,999$ , рис. 2, а), однако он привязан к созданной к модели нейронной сети. Первый случай, хоть и обладает меньшей точностью ( $R^2 = 0,985$ , рис. 2, б), но позволяет удовлетворительно воспроизвести результаты на любом языке программирования без привязки к данным.

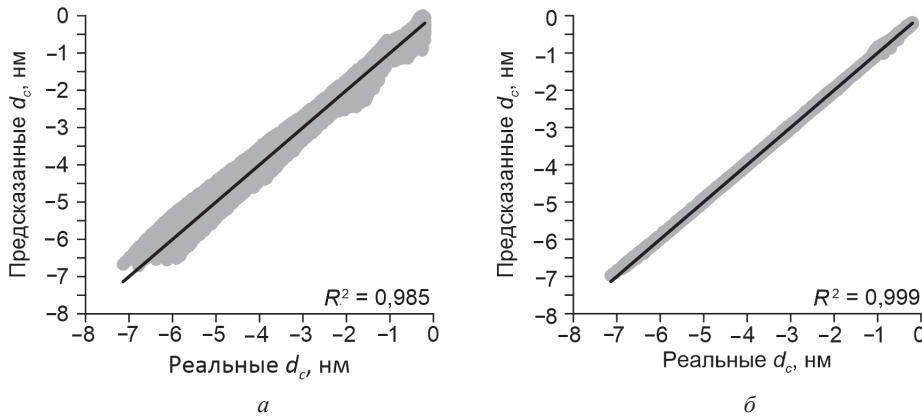


Рис. 2. Реальные и предсказанные с помощью нейронной сети (а) и нелинейной регрессии (б) отклонения в момент контакта

**Закключение.** В работе исследовали начальный участок кривой индентирования: притяжение острия зонда АСМ под действием сил Ван-дер-Ваальса в воздушной среде к (деформируемой) поверхности полимера. На этапе бесконтактного взаимодействия кантилевер развивает высокую скорость изгиба, которая, в силу относительно низкой частоты записи данных, ведет к потере значимых точек силовой кривой.

Недостающие данные предлагается получать методами машинного обучения, натренированными на решении множества модельных задач. Предлагаемый подход проиллюстрирован определением точки контакта острия с поверхностью и может быть расширен и для нахождения других параметров материала. Машинное обучение во много раз ускоряет обработку массивов силовых кривых экспериментов по быстрому индентированию.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-21-20086.*

### Литература

1. Morozov, I. A. Influence of experimental conditions on apparent AFM tip-surface contact in air / I. A. Morozov, R. I. Izyumov // Ultramicroscopy. – 2025. – Vol. 273. – Art. 114148. – DOI: 10.1016/j.ultramicro.2025.114148.
2. Bao, M. Squeeze film air damping in MEMS / M. Bao, H. Yang // Sensors and Actuators A. – 2007. – Vol. 136. – P. 3–27.
3. Clifford, C. A. The determination of atomic force microscope cantilever spring constants via dimensional methods for nanomechanical analysis / C. A. Clifford, M. P. Seah // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 1666–1680.

## ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК

С. А. Филатов, Е. В. Батырев, В. В. Чикунов, М. Н. Долгих

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

*Описаны особенности реализации исследовательского комплекса для изучения нано- и микроразмерных структур биологических клеток методами атомно-силовой и флуоресцентной микроскопии.*

**Ключевые слова:** *атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия, исследования клеток.*

**Введение.** Атомно-силовая микроскопия (АСМ) и флуоресцентная микроскопия предоставляют взаимодополняющие возможности для исследования клеток. АСМ позволяет изучать топографию поверхности клетки и ее структур, механические свойства фиксированных и живых клеток, в то время как флуоресцентная микроскопия дает возможность визуализировать клеточные компоненты и процессы, в том числе используя меченые флуоресцентными красителями молекулы.

**Результаты и обсуждение.** В соответствии с заданием ГНТП «Наноиндустрия» в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси был разработан исследовательский комплекс для изучения нано- и микроразмерных структур биологических клеток в процессе их жизнедеятельности *in vitro* методами оптической, флуоресцентной и атомно-силовой микроскопии. По своим характеристикам (модульная конструкция АСМ с полем сканирования  $100 \times 100$  мкм, пространственное разрешение 5–10 нм с возможностью работы с живыми биологическими структурами и клетками в стандартной культуральной посуде – чашках Петри диаметром 25 мм с толщиной дна до 1 мм) разработанный специализированный атомно-силовой микроскоп, совмещенный с инвертированным флуоресцентным микроскопом, является эффективным комплексом, позволяющим решать сложные комплексные задачи в микробиологии и исследованиях клеток. Особенностью конструкции является наблюдение клеток в оптический флуоресцентный микроскоп через дно чашек Петри с изучением механических характеристик биологических объектов сканирующим АСМ в воздушной (газовой) или в жидкой среде благодаря использованию специализированного держателя зонда. Исследовательский комплекс предназначен для регистрации оптических, флуоресцентных и АСМ-изображений биологических объектов на микро- и наноуровне, в том числе для оценки реакции клеток на внешние факторы, локальной эластичности и адгезионной способности клеток.

Программное обеспечение измерений поддерживает основные методики АСМ, оптической и флуоресцентной микроскопии, такие как контактная статическая атомно-силовая микроскопия, латерально-силовая микроскопия, полуконтактная динамическая атомно-силовая микроскопия, микроскопия фазового контраста и флуоресцентная микроскопия (включая поддержку TIRFM-, StED-, RESOLFT-, PALM-методик флуоресцентной микроскопии), обеспечена совместимость с отечественным АСМ NT-206 на уровне прикладного ПО.

В АСМ используется специализированный быстросъемный держатель чипов кантилевера стандартного размера  $1,6 \times 3,4 \times 0,3$  мм с возможностью быстрой замены держателя с предустановленным чипом. Предусмотрена возможность установки держателя чипов в соответствии с требованиями заказчика (изолированный держатель, оптоволоконный осветитель, оптоволоконный спектрометр и т. д.). В процессе работы сканирование осуществляется пьезоплатформой, на которой закреплен держатель чашки Петри (допускается установка стандартных предметных стекол  $76 \times 26 \times 1$  мм), рис. 1.

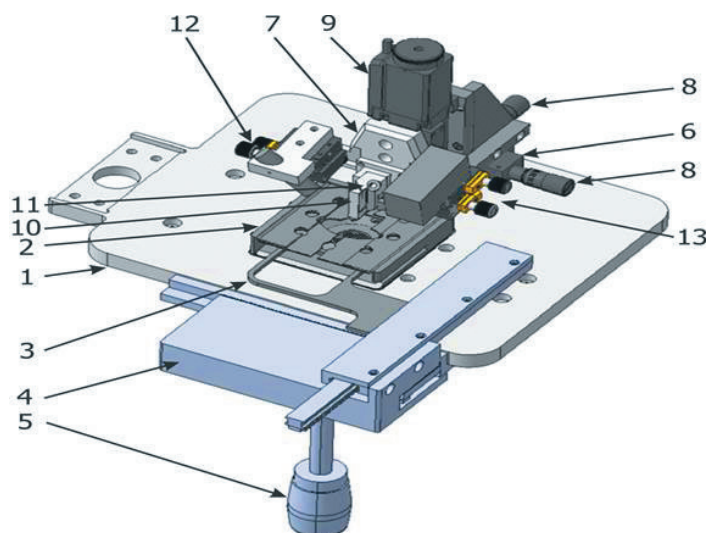


Рис. 1. Блок сканирования модульного атомно-силового микроскопа: 1 – основание; 2 – держатель образца (чашка Петри); 3 – манипулятор (ручной или моторизованный); 4, 5 – система перемещения образца; 6 – платформа XY-перемещения АСМ; 7 – платформа АСМ; 8 – ручки горизонтального перемещения АСМ; 9 – механизм вертикального (Z) перемещения АСМ; 10 – держатель кантилевера; 11 – фиксатор держателя кантилевера; 12 – механизм регулировки положения лазера; 13 – механизм регулировки положения квадрантного фотодетектора

Оптическое увеличение, допускаемое в комплексе, определяется типом и комплектацией применяемых объективов ( $\times 4$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$ ,  $\times 40$ ) флуоресцентного микроскопа. При использовании стандартных чашек Петри с толщиной дна более 200 мкм применение объективов  $\times 60$  и более практически невозможно,



что компенсируется высоким разрешением АСМ. В процессе сканирования имеется возможность наблюдать в оптический микроскоп, какая именно часть объекта сканируется. Тип, марка и комплектация флуоресцентного микроскопа могут быть изменены по требованию заказчика (рис. 2–7). В базовой комплектации устанавливался инвертированный микроскоп MICROS Sundew MSXI600. В ряде созданных комплексов реализована подсистема обеспечения жизнедеятельности клеток (термостатирование образца с поддержанием температуры и заданного состава газовой атмосферы по концентрации  $\text{CO}_2$ ).



Рис. 2. Общий вид комплекса в базовом исполнении

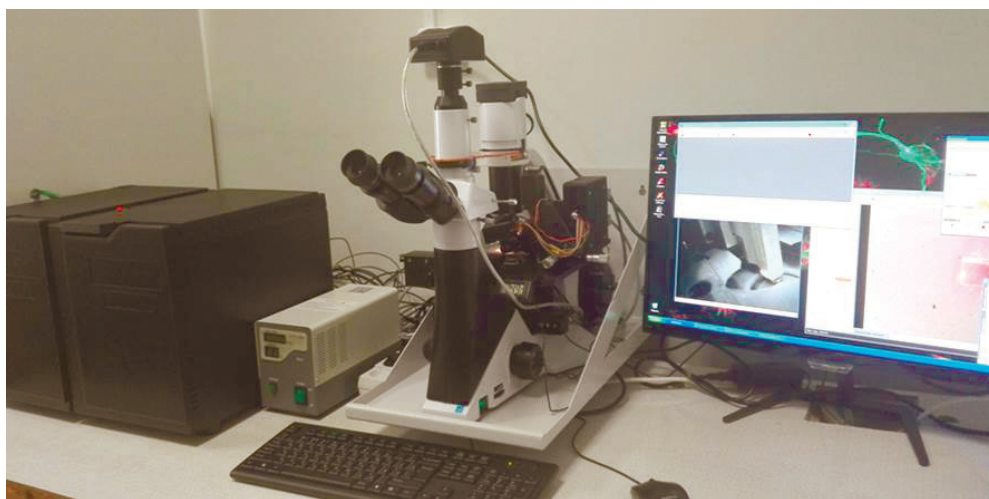


Рис. 3. Общий вид комплекса в Институте биофизики и клеточных технологий с дополнительной камерой для наблюдения за областью исследования и настройкой фокусировки лазера на кантилевере



Рис. 4. Общий вид комплекса в РНПЦ по животноводству с дополнительной камерой терморегуляции и системой УФ-стерилизации рабочей зоны, сканер АСМ повернут на 90° к оси флуоресцентного микроскопа



Рис. 5. Общий вид комплекса в Институте прикладной физики НАН Беларуси (установлен дополнительный неинвертированный цифровой микроскоп с большим рабочим отрезком и система подсветки непрозрачных образцов)

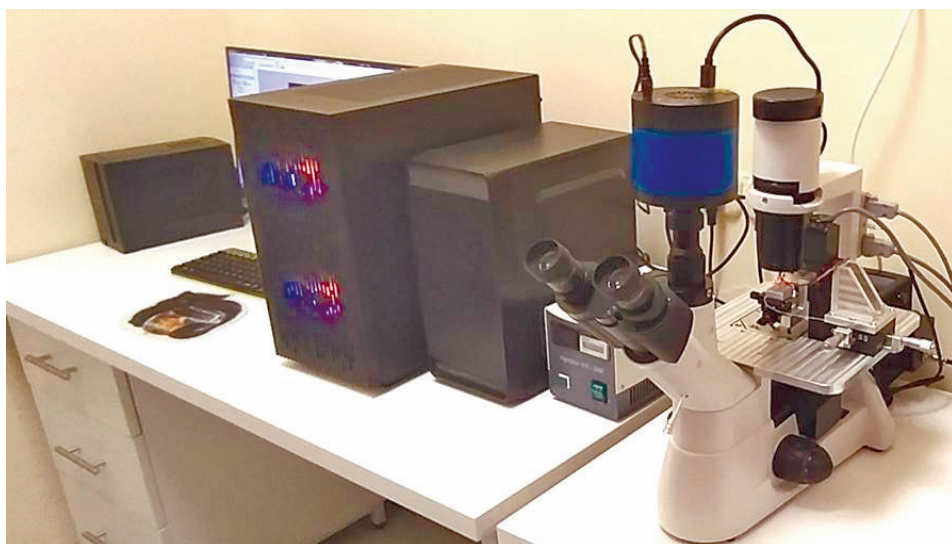


Рис. 6. Общий вид комплекса в Институте физиологии НАН Беларуси со специализированным держателем чипа кантилевера для освещения чипа под углом, близким к  $90^\circ$ , и с возможностью работы с живыми клетками в жидкой среде



Рис. 7. Общий вид комплекса в Физико-техническом институте НАН Беларуси (основная охлаждаемая CCD-камера 12Mpix, вспомогательная CMOS-камера 5Mpix)

Особенностью комплексов в Институте физиологии НАН Беларуси и Физико-техническом институте стало применение 12 Мп камеры MTR3CCD12000KPA (SONY) для регистрации флуоресцентных изображений в спектральном диапазоне 380–650 нм с охлаждением детектора до  $-40^\circ\text{C}$  для снижения теплового шума.

**Заключение.** Разработанные технические решения и конструкторскую документацию на исследовательский комплекс предполагается использовать при выполнении договорных работ и международных проектов с учетом опыта эксплуатации в институтах НАН Беларуси.



## ОЦЕНКА ВИБРАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ НА БАЗЕ МЭМС-УСТРОЙСТВА

Н. В. Полуян<sup>1</sup>, Р. Э. Трухан<sup>2</sup>, В. В. Чикун<sup>2</sup>, С. А. Чижик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

*Рассмотрена перспектива применения датчика на базе МЭМС-модуля GY-521 для измерения вибрационного ускорения в диапазонах, критичных для работы АСМ. Прибор на основе такого датчика позволит учитывать шумовые колебания при обработке АСМ-изображений.*

**Ключевые слова:** датчик, модуль GY-521, вибрационное ускорение, атомно-силовая микроскопия.

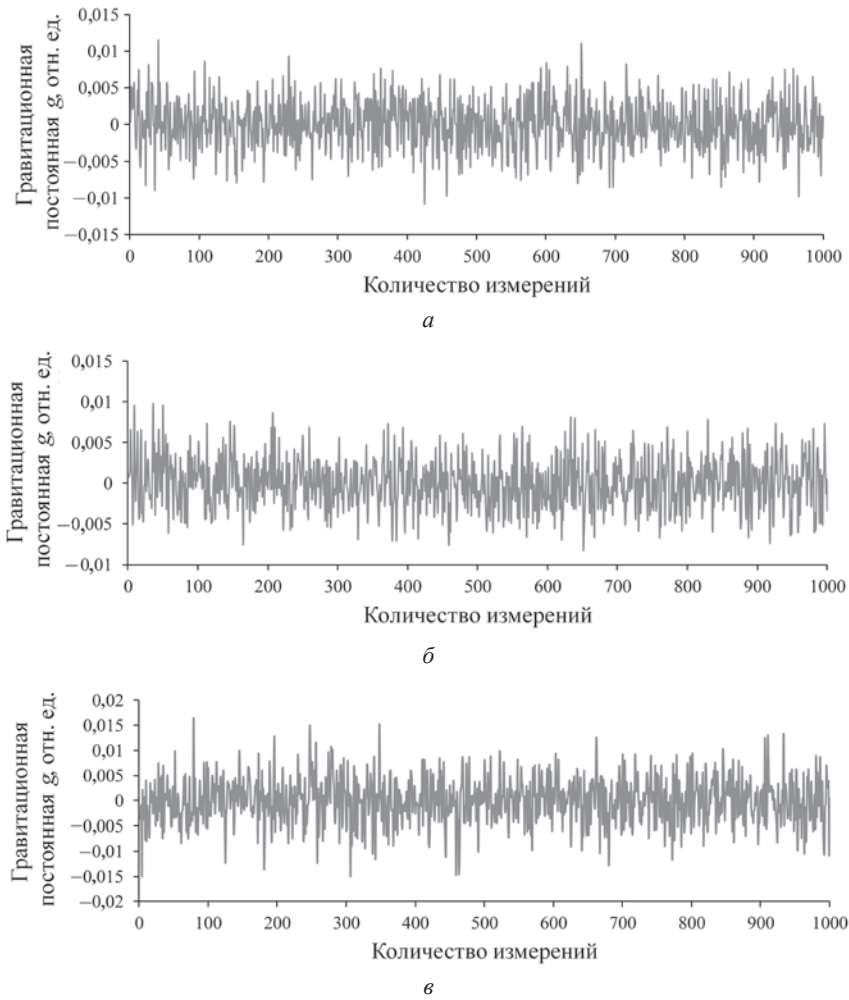
Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является высокоточным методом исследования поверхности на наноуровне. Одним из ключевых факторов, ограничивающих разрешающую способность АСМ, являются внешние механические вибрации измерительной платформы и акустические колебания окружающей среды. Даже микроскопические колебания конструкции или опорной поверхности приводят к значительному зашумлению изображений, искажениям топографии сканируемого участка поверхности и снижению достоверности результатов измерений. Для обеспечения надежных данных требуется не только применение antivибрационных устройств и шумоизоляционных камер, но и постоянный мониторинг величины внешних механических вибраций, передающихся на измерительный узел микроскопа.

В настоящей работе поставлена задача создания высокоточного прибора для измерения вибрационного ускорения в диапазонах, критичных для работы АСМ. Разработан датчик на базе МЭМС-модуля GY-521, сочетающего в себе компактность, широкий динамический диапазон и возможность интеграции в платформу микроскопа без существенного изменения ее конструкции.

Модуль GY-521 сформирован с использованием интегрированного сенсорного чипа MPU6050, объединяющего трехосевой акселерометр, трехосевой гироскоп и встроенный температурный датчик. Эта микросхема служит ядром системы, предоставляя по интерфейсу I<sup>2</sup>C данные о линейных ускорениях, угловых скоростях и температуре в цифровом виде.

При непосредственной установке модуля GY-521 на опорную плиту атомно-силового микроскопа датчики акселерометра и гироскопа оказываются максимально локализованы вблизи точки возникновения вибраций. Это позволяет фиксировать микроколебания конструкции с минимальным запаздыванием и нивелировать искажения, вносимые длинными передачами сигнала.

Важным является то, что разработанное устройство позволяет оценить пространственные вибрационные воздействия как в вертикальном направлении измерений (ось  $Z$ ), так и в латеральной плоскости сканирования (оси  $X$ ,  $Y$ ) (см. рисунок). Учет шумовых колебаний в плоскости сканирования в практике использования АСМ, как правило, отсутствует. Оценка данных колебаний вносит дополнительную новизну в создание алгоритмов корректировки и фильтрации АСМ-изображений.



Пример измеренного вибрационного профиля платформы  
(в относительных единицах измерения): а – ось  $X$ ; б – ось  $Y$ ; в – ось  $Z$

При выборе GY-521 для встраивания в систему контроля вибраций ключевым параметром является диапазон измерений акселерометра и гироскопа, задаваемый программно через регистры чипа. Изменяя диапазон от  $\pm 2\text{ g}$  до  $\pm 16\text{ g}$  для акселерометра и от  $\pm 250\text{ }^\circ/\text{с}$  до  $\pm 2000\text{ }^\circ/\text{с}$  для гироскопа, необходимо со-

гласовать чувствительность измеряемой системы в соответствии с амплитудой возникающих колебаний: меньшие диапазоны обеспечивают максимальное разрешение, а большие – защиту от насыщения при интенсивных вибрационных импульсах. Разрядность 16-битного преобразователя при этом гарантирует точность оцифровки сигнала, позволяя фиксировать изменения на уровне долей процента от полной шкалы.

Ширина полосы пропускания сенсоров регулируется через встроенный цифровой фильтр DLPF, который снижает уровень высокочастотного шума на выходе чипа. В сочетании с возможностью программирования частоты дискретизации до 1 кГц это позволяет подобрать оптимальный компромисс между скоростью реакций на вибрации и чистотой сигнала. При настройке на более низкие частоты среза системы подавления паразитных гармоник становятся эффективнее, но реакция на резкие всплески уменьшается, что важно учитывать в режимах «быстрых» АСМ-сканирований.

Интерфейс обмена данными I<sup>2</sup>S с тактовой частотой до 400 кГц делает GY-521 очень удобным для интеграции в существующие контроллеры микроконтроллера. Адрес датчика может переключаться на программном уровне, позволяя задействовать несколько модулей на одной шине и организовывать многоточечное измерение вибраций. Встроенный линейный стабилизатор питания устраняет необходимость в дополнительном источнике 3,3 В: модуль питается напрямую от стандартной 5-вольтовой линии, но при этом ток потребления в активном режиме остается на уровне нескольких миллиампер, что не создает избыточной нагрузки на систему.

Точность измерений поддерживается автоматической компенсацией смещения нуля и температурной калибровкой: встроенные регистры позволяют корректировать дрейфы, возникающие при изменениях окружающей температуры. При длительных экспериментах это критично для сохранения стабильности показаний. Использование дополнительных программных алгоритмов, например фильтра Калмана, который объединяет данные акселерометра и гироскопа, дает возможность еще более снизить конечную погрешность измерений и компенсировать кратковременные выбросы шума.

Наконец, согласование характеристик GY-521 с требованиями системы АСМ по разрешающей способности и временной реакции позволяет достигать оптимального баланса между скоростью обновления данных и качеством топографической съемки. Гибкость в настройках диапазонов, фильтрации и интерфейса обмена делает этот модуль универсальным решением для контроля и активной компенсации вибрационных помех в самых требовательных наноизмерениях.

Несмотря на высокую скорость и чувствительность, гироскоп подвержен накоплению погрешности, а акселерометр реагирует на внешние ускорения и шум. Влияние температуры, качество калибровки и механическая развязка также влияют на итоговую точность. Регулярная калибровка и эффективная фильтрация позволяют свести эти искажения к минимуму.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание № 3.03.3).*



## ABSTRACTS

### PLENARY SESSION

#### SCANNING PROBE MICROSCOPY – A COMPREHENSIVE INSTRUMENTAL BASIS FOR SURFACE NANOENGINEERING

S. A. Chizhik, V. A. Lapitskaya, S. O. Abetkovskaia, V. V. Chikunov

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

**Abstract.** The development of scanning probe microscopy (SPM) methods is presented and new approaches to the comprehensive characterization of materials and trends in the development of SPM methods, which are implemented on domestic devices, are demonstrated.

**Keywords:** scanning probe microscopy, methodology, characterization, digital twin, artificial intelligence.

#### PROBE MICROSCOPY OF MAGNETIC NANOSTRUCTURES

V. L. Mironov, E. V. Skorokhodov, D. A. Tatarsky

*Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, Russia*

**Abstract.** The report provides an overview of scanning probe microscopy and Lorentz transmission electron microscopy applications to the study of magnetic states and resonance oscillations of magnetization in planar ferromagnetic nanostructures. In particular, the control of the domain structure of films with perpendicular magnetic anisotropy, studies of magnetostatic interaction in dense arrays of magnetic nanoparticles, ferromagnetic resonance in microstrips, vortex and antivortex states, and gyrotropic oscillations of magnetic vortices in ferromagnetic disks are discussed.

**Keywords:** ferromagnetic nanostructures, magnetic force microscopy, Lorentz microscopy, magnetic resonance force microscopy.

#### THE INFLUENCE OF SUBSTRATE BIAS VOLTAGE ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF ZrN COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

B. Warcholinski<sup>1</sup>, T. A. Kuznetsova<sup>2</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>2</sup>, A. V. Khabarava<sup>2</sup>,  
S. A. Chizhik<sup>2</sup>, A. Gilewicz<sup>1</sup>, T. V. Hamzeleva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland*

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

<sup>3</sup>*O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The substrate bias voltage ( $U_B$ ) plays an important role in the coating formation processes using the Physical Vapor Deposition method.  $U_B$  affects the morphology of the coatings as well as their physical properties, microhardness, elastic modulus, stresses, as well as the structure and phase composition, microstructure or density. The obtained results can be used in developing wear-

resistant coatings for friction units of various devices in mechanical engineering and instrument making, power engineering, and transport.

**Keywords:** coating, ZrN, magnetron deposition, morphology, grain size, mechanical properties, tribological properties, atomic force microscopy, nanoindentation.

## COMPLEX APPROACH TO THE STUDY OF STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF SUPERPROTONIC CRYSTALS

A. L. Tolstikhina, R. V. Gainutdinov, I. P. Makarova

*A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

**Abstract.** Approaches to the study of hydrogen-containing compounds belonging to the family of superprotonic crystals are described. The results of diagnostics of isostructural crystals of  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  by methods of microscopy and structural analysis are presented. The applications of contact and non-contact techniques of atomic force microscopy (AFM) for studying the surface and local electrical characteristics of crystals are discussed. Based on the comparison of the results of conductivity and structure studies, an increase in conductivity associated with the formation of superprotonic phases and changes in the hydrogen bonding system is found. The obtained information on the real and atomic structure, conductivity, stability and phase transformations is important for planning further experimental studies, as well as for the development of composite materials based on these compounds.

**Keywords:** atomic force microscopy, crystals, superprotonic phase transition, hydrogen bonds, current-voltage characterization, conductivity, real structure.

## STUDY OF CHARGE QUANTIZATION BY SCANNING KELVIN PROBE MICROSCOPY

A. V. Ankudinov<sup>1</sup>, A. C. Vlasov<sup>1</sup>, M. S. Dunaevskiy<sup>1</sup>, V. Yu. Axenov<sup>1</sup>, I. V. Ilkiv<sup>2</sup>,  
A. V. Malevskaya<sup>1</sup>, V. D. Rodin<sup>1</sup>, A. S. Schenin<sup>1</sup>, A. M. Mintairov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Alferov University, Saint Petersburg, Russia*

**Abstract:** The report presents the results of studies of the charge states of metal nanoparticles with sensitivity in fractions of an elementary charge.

**Key words:** quantization of electric charge.

## NANOCOMPOSITES BASED ON SEGMENTAL COPOLYURETHANIMIDES: MORPHOLOGY, TRIBOLOGICAL AND LOCAL PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

T. E. Sukhanova<sup>1,2</sup>, T. A. Kuznetsova<sup>3</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>3</sup>, M. E. Vylegzhanina<sup>1</sup>,  
V. M. Svetlichny<sup>1</sup>, A. L. Didenko<sup>1</sup>, A. A. Kutin<sup>1</sup>, S. A. Chizhik<sup>3</sup>, V. V. Kudryavtsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute n. a. B. P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute" – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Federal State Unitary Enterprise "S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber",  
Saint Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The paper presents an overview of the results on the production and study of a wide range of nanocomposite films of segmented copoly(urethane-imide)s (coPUI) modified with nano-

particles of various nature, structure, and morphology. Single-walled carbon nanotubes, carbon nanofibers, graphene, tungsten disulfide or diselenide nanoparticles were used as modifiers, with their concentration in the coPUI films varying in the range from 0.1 wt.% to 10 wt.%. A set of probe methods was used to determine the morphology, local mechanical and tribological properties of the synthesized films: atomic force and scanning electron microscopy, nanoindentation, and nanotribology. It has been established that modified coPUI films, due to their specific multiblock morphology, have good mechanical and tribological properties (friction coefficients less than 0.05 and high wear resistance), which makes them promising for use in various areas of human activity.

**Keywords:** atomic force microscopy, nanoindentation, nanotribology, copoly(urethane-imide)s, segmented multiblock copolymers, nanocomposites, morphology, local mechanical and nano- and microtribological properties.

## STUDY OF ACTION MECHANISMS OF ANTIFRICTION MODIFIERS IN MAO COATINGS BY MICROSCOPY METHODS

E. V. Torskaya<sup>1</sup>, I. V. Shkalei<sup>1</sup>, A. V. Morozov<sup>1</sup>, V. N. Malyshev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, Russia*

**Abstract.** Microarc oxidation (MAO) is often used to improve the wear resistance of aluminum alloys. This paper proposes a modification of MAO coatings, during the formation of which nanodiamonds (ND) and microdispersed silver were added to the electrolyte. A comprehensive method for studying the coatings included friction and wear tests at room and elevated temperatures, analysis of cross sections and friction surfaces using microscopy methods. The higher the test temperature, the more modifiers must be used to avoid fracture. Samples with the largest volume of modifiers had a friction coefficient in the range of 0.34–0.37 at all temperatures.

**Keywords:** scanning electron microscopy, MAO coatings, friction.

## OXIDATION RESISTANCE OF 2D AND 3D COATINGS BASED ON THE Zr–Si–N SYSTEM

V. V. Uglov, S. V. Zlotski

*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

**Abstract.** In this paper, we present a comparative study of oxidation resistance of Zr–Si–N coatings with 2D or 3D interface geometry: Zr–Si–N nanocomposites and nanoscale multilayer ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings. Both types of coatings were obtained by reactive magnetron sputtering on Si wafers in Ar + N<sub>2</sub> plasma discharges. Oxidation resistance in air was studied using in situ X-ray phase analysis in the temperature range from 400 to 950 °C. While ZrN starts to oxidize at 550 °C, much higher oxidation resistance was found for multilayer coatings, up to 860–950 °C for ZrN/SiN<sub>x</sub> coatings with the ratio of elementary layer thicknesses of 5 nm/10 nm, 3 nm/5 nm, 2 nm/5 nm. Zr–Si–N nanocomposites show improved oxidation resistance with increasing Si content compared to ZrN, but their stability is the worst compared to the case of multilayer coatings.

**Keywords:** nanocomposites, multilayer coatings, oxidation resistance.

## MOLECULAR BEAM EPITAXY OF III-NITRIDE HETEROSTRUCTURES AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

E. V. Lutsenko

*B. I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The paper discusses the application of scanning probe microscopy for optimization of molecular beam epitaxy of InAlGaN heterostructures on various substrates and templates. It is shown how surface roughness and defectiveness of seed layers, which can be judged by the scanning probe microscopy picture, affect the quality of heterostructure growth, their optical, electrical, and laser properties. A new approach to studying substrates, templates, and heterostructures using scanning probe microscopy is proposed. Namely, preliminary wafer mapping based on scattering of short-wave laser radiation ( $\lambda = 213$  nm) by the plate surface. This allows one to preliminarily see inhomogeneities on the wafer surface, identify characteristic areas, and examine them using scanning probe microscopy, which provides an answer to what exactly these inhomogeneities are caused by. The problems facing molecular beam epitaxy of III-nitrides are discussed, in the solution of which scanning probe microscopy can take an active part.

**Keywords:** molecular beam epitaxy, scanning probe microscopy, AlN, GaN heterostructures, growth defects, surface roughness.

## INTERPRETATION OF NANOINDENTATION RESULTS IN THE FRAMEWORK OF ELASTIC AND ELASTOPLASTIC FOUNDATION MODELS

S. M. Aizikovich, I. A. Panfilov, P. A. Lapina

*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

**Abstract.** One of the important methods of non-destructive testing for monitoring and determining the elastic properties of materials is nanoindentation. When interpreting test results, a non-trivial problem of finding an adequate mathematical model of the nanoindentation process itself is arisen. As a rule, in many cases, analytical formulas obtained within the framework of the elastic formulation of the problem of introducing a non-deformable punch into a homogeneous linearly deformable elastic half-space are used. In this work, we analyze the use of the solution obtained taking into account the full plastic nonlinear behavior of the material.

**Keywords:** continuous contact, contact mechanics, contact problem, indentation, conical indenter, spherical indenter, finite element method.

### Session I

## INVESTIGATION OF GYROTROPIC MODE OF MAGNETIC VORTEX OSCILLATIONS BY MAGNETIC RESONANCE FORCE MICROSCOPY

E. V. Skorokhodov, D. A. Tatarsky, I. Y. Pashenkin, A. A. Fraerman, V. L. Mironov

*Institute for Physics of Microstructures of RAS, Nizhny Novgorod, Russia*

**Abstract.** The report presents the results of a study of the gyrotropic oscillations in systems of interacting magnetic vortices using magnetic resonance force microscopy. The control of resonant frequencies by exchange and magnetostatic interaction between ferromagnetic disks, as well as by the field of magnetic resonance force microscope probe, is discussed.

**Keywords:** ferromagnetic nanostructures, magnetic force microscopy, magnetic resonance force microscopy.

# STRUCTURE OF FERROELECTRIC CRYSTALS OF TRIGLYCINE SULFATE WITH LAYER-BY-LAYER INTRODUCTION OF THE INTERSTITIAL IMPURITIES ACCORDING TO THE SPM DATA

A. K. Lashkova<sup>1</sup>, R. V. Gainutdinov<sup>1</sup>, A. L. Tolstikhina<sup>1</sup>, A. A. Shiryaev<sup>2</sup>, A. G. Ivanova<sup>1</sup>,  
V. N. Shut<sup>3</sup>, I. F. Kashevich<sup>4</sup>, S. E. Mozzharov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus*

<sup>4</sup>*Vitebsk State University n. a. P. M. Masherov, Vitebsk, Belarus*

**Abstract.** A comprehensive study of the periodic structure of ferroelectric triglycine sulfate crystals with layer-by-layer introduction of the interstitial impurities – chromium (Cr) and copper (Cu) – was carried out. Panoramic images of the TGS – TGS + Cr layered structure were obtained with the piezoresponse force microscopy (PFM). The boundary between the stripes of nominally pure TGS and TGS with a chromium impurity was studied with the Scanning capacitance microscopy (SCM). SPM techniques were applied to the TGS – TGS + Cu sample; layered structure was not detected. The SPM study results were confirmed by X-ray fluorescence analysis (XRF).

**Keywords:** triglycine sulfate, layered ferroelectrics, atomic force microscopy, scanning probe microscopy.

## MATHEMATICAL MODELING OF COATINGS NANOINDENTATION

S. S. Volkov<sup>1</sup>, A. S. Vasiliev<sup>1</sup>, A. L. Nikolaev<sup>1</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

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

**Abstract.** Nanoindentation, as an experimental research method using low-precision local force action on the material and simultaneous recording of deformation responses with nanometer resolution, is one of the most popular methods for studying the physical and mechanical properties of modern materials on the nanometer scale. Post-processing of the data obtained from the experiment is based on solving contact problems for homogeneous materials and does not take into account the simultaneous response of the coating and the substrate. To determine the elastic modulus of the coating, it is recommended to conduct experiments at depths not exceeding 10 % of the coating thickness. However, in some cases, for thin coatings it is impossible to obtain reliable data at such an indentation depth. In addition, when the elastic moduli of the coating and the substrate differ significantly, even when penetrating to a depth of 10 %, the influence of the substrate may still be large, and the measurement of the Young's modulus of the coating will be incorrect. In the present paper, a mathematical model based on an original analytical solution of the axisymmetric problem of the linear theory of elasticity for a half-space with a coating is proposed, allowing a more correct description of the experiment on nanoindentation of the "coating-substrate" system. Analytical representations are given for the indentation stiffness in the case of conical and spherical indenters. Corrections are given for the radius of the sphere and the angle of the indenter depending on the calibrations of the shape of the corresponding one.

**Keywords:** contact problem, indentation, coating, indentation rigidity, experiment analysis.



## STUDY OF THE FRACTURE SURFACE IN GEOMATERIALS USING AFM, SEM, MICRO- AND NANOINDENTATION TESTING METHODS

I. Zh. Bunin, A. N. Kochanov

*N. V. Melnikov's Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of RAS,  
Moscow, Russia*

**Abstract.** Using the methods of atomic force and analytical scanning electron microscopy, nanoindentation and microhardness testing, we studied changes in the morphology, structural state (microdefects) of the surface and mechanical properties of rock samples and natural minerals under explosive and electromagnetic pulse-periodic impacts.

**Keywords:** rocks, minerals, atomic force and scanning electron microscopy, nanoindentation, mechanical properties, high-energy impacts.

## ESTIMATION OF MICROSTRUCTURE PARAMETERS OF ELASTOMERIC COMPOSITES WITH CARBON BLACK PARTICLES OF DIFFERENT DISPERSION BY SPM METHOD

Yu. V. Kornev, Kh. Kh. Valiev, R. F. Gilyazova, D. N. Muromtsev,  
A. N. Vlasov, Yu. N. Karnet

*Institute of Applied Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** For samples of elastomer composites based on DSSK-628 rubber filled with carbon black particles of different dispersion and concentration, the dispersion quality of filler particles was assessed. For all studied samples of elastomer composites, distribution functions were obtained for filler particle agglomerates, as well as for the distances between them, determined from AFM images processed in the SPIP software. Asymmetry and excess coefficients were used to describe the distribution functions. It was found that this method allows one to quantitatively assess the dispersion quality and the degree of agglomeration of carbon black particles of different dispersion (grades P-234 and T-900) and degrees of filling in the elastomer composites. It was found that the dispersion quality of filler particles in a series of elastomer composite samples is associated with the content of dispersed filler in these samples, as well as with the value of the generalized parameter  $\Theta$ , and changes along a curve with a maximum.

**Keywords:** elastomeric composites, composite structure parameters, dispersion quality, mechanical properties, atomic force microscopy, dispersed particles, carbon black.

## COMPLEX INFLUENCE OF PROBE AND MATERIAL CHARACTERISTICS, AMPLITUDE OF PIEZOGENERATOR VIBRATION ON PROBE OSCILLATION MODE IN TAPPING ATOMIC FORCE MICROSCOPY

S. O. Abetkovskaia, S. A. Chizhik

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

**Abstract.** Influence of a set of characteristics on implementation of an attractive, repulsive or mixed mode of intermittent contact interaction between a probe and a sample was studied using mathematical modeling methods. Regularities in onset of a steady-state mode of elastic interaction between probes and material samples were revealed, which ensures obtaining of high-quality AFM images.

**Keywords:** atomic force microscopy, tapping mode, probe spring constant, the Young modulus, the Hamaker constant, quality factor of a probe, oscillation amplitude of a piezoelectric generator, bi-stability.

## APPROACH TO PRECISION FABRICATION OF “SQUARE”-TYPE MICROSTRUCTURES USING PHOTOLITHOGRAPHY AND ELECTROCHEMISTRY

O. L. Voitik, K. I. Delendik, N. V. Kolyago, Y. V. Kavalchuk, L. Y. Roshchyn

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

**Abstract.** This work presents a combined fabrication method for precision metallic microstructures, integrating dry photolithographic technologies with electrochemical deposition. The developed approach enables the production of ordered microstructural arrays with controlled geometric parameters and high reproducibility. Square-type microstructures were fabricated with the following specifications: height  $(100 \pm 5) \mu\text{m}$ , lateral dimension  $(180 \pm 5) \mu\text{m}$ , and inter-element spacing  $(90 \pm 5) \mu\text{m}$ . The obtained structures demonstrated excellent performance under prolonged ultrasonic exposure during testing. Their geometric and mechanical characteristics make them suitable for applications in microchannel heat exchangers for cooling systems, electromechanical sensors, and microfluidic lab-on-a-chip (LOC) devices.

**Keywords:** copper microstructures, nickel microstructures, photolithography, electrochemical deposition, electrochemistry.

## ANALYSIS OF EFFECTIVE MODULI OF TRANSVERSELY ISOTROPIC THERMOELASTIC MATERIALS WITH RANDOM NANOSCALE POROSITY AND THE POSSIBILITY OF THEIR IDENTIFICATION BASED ON THE RESULTS OF NANOINDENTATION EXPERIMENTS

L. Y. Dolgoplova<sup>1</sup>, A. S. Lednov<sup>1,2</sup>, A. V. Nasedkin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

<sup>2</sup>*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

**Abstract.** The methods for determining the effective material properties of thermoelastic nanoporous materials are presented, including the theory of effective moduli of composite mechanics, the finite element method, and modeling representative volumes. The nanostructure of pores was considered using the Gurtin-Murdoch surface stress model. It is noted that numerical and experimental data on effective moduli, percentage of porosity, characteristic pore size, and distribution of their sizes can be used to determine surface material coefficients.

**Keywords:** thermoelasticity, transverse isotropy, porous material, nanoscale, surface stresses, Gurtin-Murdoch model, homogenization, finite element method, identification of model parameters.

### Session 2

## ANISOTROPY OF MECHANICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE ENERGY MATERIALS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

E. K. Kosareva<sup>1</sup>, I. V. Ananyev<sup>2</sup>, A. N. Pivkina<sup>1</sup>, I. L. Dalinger<sup>3</sup>,  
D. B. Meerov<sup>1</sup>, N. V. Muravyev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Research Center of Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** In this work, local elasticity modulus of the faces of the energetic materials crystals is connected to the impact sensitivity of the compounds. It was found that the presence of faces with a

low elasticity modulus leads to a decrease in the mechanical sensitivity, since part of the energy transferred to crystal during initiation is spent on mechanical deformation of the surface.

**Keywords:** energetic materials, monocrystals, anisotropy, atomic force microscopy, nanoindentation, elastic modulus, impact sensitivity.

## CHARACTERIZATION OF MORPHOMECHANICAL PROPERTIES OF THERMOSENSITIVE MICROGELS BASED ON P(NIPAM) BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

N. R. Lobanova, Yu. M. Efremov, S. V. Kostyuk, S. L. Kotova,  
A. I. Shpichka, P. S. Timashev

*Institute for Regenerative Medicine, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University,  
Moscow, Russia*

**Abstract.** The study focused on thermosensitive microgels derived from poly-N-isopropylacrylamide (p(NIPAM)) and a variety of copolymers. The morphological and mechanical properties of the samples were investigated using atomic force microscopy (AFM), revealing that all microgels exhibited a distinct phase transition when subjected to heating. The nature of this transition was found to be contingent upon the specific composition of each microgel. These findings hold significant potential for the development of advanced «smart» polymer systems tailored to exhibit specific properties.

**Keywords:** microgels, poly(N-isopropylacrylamide), p(NIPAM), atomic force microscopy.

## SPM STUDY OF THIN LAYERS OF 2D MATERIALS ON THE SURFACE OF GRAPHENE/SiC

E. V. Gushchina, A. D. Rodionchikova, M. S. Dunaevsky, N. M. Schmidt

*Ioffe Institute of RAS, Saint Petersburg, Russia*

**Abstract.** In this work, flakes of hexagonal boron nitride (h-BN) were studied. Characteristic ranges of permissible forces for the reversal of h-BN flakes were measured. It was shown that it was possible to obtain layers with a thickness of 5–6 nm from initially thick fragments. MoTe<sub>2</sub>/graphene/SiC flakes were also studied. It was found that the work function of thin layers depends on their thickness. In addition, curved and stressed regions (wrinkles) can appear on the surface of thin MoTe<sub>2</sub> layers, the work function of which differs from the work function on flat regions. It was shown the necessity of controlling the topography features and RMS value of the graphene surface at all stages of biosensor development. It was SPM visualized the presence of influenza A, B and SARS-CoV-2 virions on the graphene surface.

**Keywords:** graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), MoTe<sub>2</sub> flakes, biosensors.

## SCANNING PROBE MICROSCOPY STUDY OF STRUCTURAL INHOMOGENEITIES IN THIN PEROVSKITE FILMS CsFAPbI<sub>3</sub>

M. S. Dunaevsky<sup>1,2</sup>, P. A. Alekseev<sup>1,2</sup>, A. D. Furasova<sup>2</sup>, D. S. Saranin<sup>2,3</sup>, E. I. Terukov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*ITMO University, Saint Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*MISIS University, Moscow, Russia*

**Abstract.** We have investigated Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl perovskite solar cell thin films using Kelvin probe force microscopy (KPFM). The study revealed that films without protective coatings develop dendritic structural inhomogeneities with characteristic lateral dimensions of ~ 10 μm, covering approxi-

mately 25 % of the surface. These dendrites were identified as consisting of  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> phase. Our results demonstrate that unprotected Cs(FA)PbI<sub>3</sub>Cl films undergo phase segregation, decomposing into dendritic  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> regions surrounded by FAPbI<sub>3</sub> matrix. In contrast, films with protective top coatings maintain their structural stability.

**Keywords:** perovskite solar cells, Cs(FA)PbI<sub>3</sub> perovskite thin films, Kelvin probe force microscopy, phase segregation (FAPbI<sub>3</sub>/ $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub>).

## MORPHOLOGY ANALYSIS OF MAGNESIUM-DOPED ZINC OXIDE FILMS PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

V. V. Sidski<sup>1</sup>, A. V. Semchenko<sup>1</sup>, O. I. Tyulenкова<sup>1</sup>, V. V. Malyutina-Bronska<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus*

<sup>2</sup>*SSPA "Optics, optoelectronics and laser technology", Minsk, Belarus*

**Abstract.** In recent years, materials for ultraviolet (UV) sensors have been actively researched for various applications, including industry and medicine. Zinc oxide (ZnO) thin films doped with magnesium exhibit high photosensitivity and show promise for the development of effective UV sensors. This study synthesized ZnO:Mg films using the sol-gel method, confirming high quality and varying particle sizes depending on magnesium concentration, thus opening new opportunities for applications in nanoelectronics and optoelectronics.

**Keywords:** ZnO:MgO films, sol-gel method, atomic force microscopy, subroughness, annealing, centrifugation method.

## USING SCANNING PROBE MICROSCOPY TO DETERMINE DEFECTS AND ROUGHNESS OF III-N/4H-SiC(0001) TRANSISTOR HETEROSTRUCTURES

A. G. Vainilovich, D. A. Shohonov, V. V. Mikulich, E. V. Lutsenko

*B. I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The paper presents the results of topographic studies of the surface of various layers of transistor heterostructures grown on 4H-SiC (0001) substrates by the NH<sub>3</sub>-MBE method. The measurements were performed on a Certus LS scanning probe microscope with a positioning device for substrates with a diameter of up to 100 mm. The measurements were carried out in the semi-contact mode using commercial silicon probes with a rated tip radius of at least 10 nm and a typical cantilever stiffness of 1.74 N/m. Sufficient content-richness of the obtained SPM images allows using the microscope for express control of the morphology and surface roughness of the heterostructures and optimization of their growth conditions.

**Keywords:** scanning probe microscopy, III-N semiconductors, molecular beam epitaxy, growth defects, surface roughness.

## CHANGE OF GLASS SURFACE MORPHOLOGY BY TREATMENT IN ION BEAM AND PLASMA STREAMS AT LOW AND ATMOSPHERIC PRESSURE

D. A. Kotov<sup>1</sup>, K. T. Logunov<sup>1</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>2</sup>, A. V. Aksiychyts<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

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

**Abstract.** The paper investigates the change in the surface morphology of glass substrates after treatment in plasma and ion beam. The methods of ion-beam cleaning, cleaning in inductively coupled high-density plasma at low pressure, and cleaning in dielectric barrier discharge plasma at atmospheric

pressure are considered. It is shown that the nature of the effect on the surface depends significantly on both the type of discharge and the parameters of the generated plasma or ion beam, which should be taken into account when preparing substrates before the application of functional layers and coatings.

**Keywords:** surface cleaning, dielectric barrier discharge (DBD) plasma at atmospheric pressure, ion-beam source with anode layer, high-density inductively coupled plasma, surface morphology, atomic force microscopy.

## STRUCTURE AND WETTABILITY OF PET TM MODIFIED WITH TWO-LAYER POLYETHYLENIMINE/POLYVINYL CARBAZOLE COATINGS

A. S. Baranova<sup>1</sup>, G. B. Melnikova<sup>1</sup>, D. V. Sapsaliou<sup>1</sup>, T. N. Tolstaya<sup>1</sup>, S. A. Chizhik<sup>1,2</sup>,  
I. V. Korolkov<sup>3,4</sup>, N. N. Zhumanazar<sup>2</sup>, M. V. Zdorovets<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Eurasian National University n. a. L. N. Gumilev, Astana, Kazakhstan

<sup>4</sup>Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** The paper describes a method for modifying polyethylene terephthalate track membranes (PET TM) with a pore diameter of 50, 100 and 200 nm with two-layer coatings based on polyethyleneimine (PEI) and polyvinylcarbazole (PVC). The PVC layers were formed by spin coating and Langmuir – Blodgett methods on the surface of PET TM pre-activated in a weakly alkaline solution and modified with a PEI-layer. Based on AFM data and the results of surface wettability assessment, the formation of dense uniform PEI+/PVC layers is shown regardless of the modification method used.

**Keywords:** track membranes, atomic force microscopy, Langmuir – Blodgett method, spin coating.

## CORRECTION TO THE HERZ MODEL FOR RELATIVELY LARGE INDENTATION DEPTHS

A. A. Makhaniok, R. E. Trukhan, V. A. Lapitskaya, S. A. Chizhik

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

**Abstract.** In this paper, based on the results of computational experiment, a correction to the Hertz model is proposed. This correction allows taken into account the effect of relatively large deformation and thereby expand the scope of application of the Hertz model.

**Keywords:** Hertz model, computational experiment, correction.

## THIN FILM COATINGS OF POLY(VINYL CARBAZOLE)–POLYMETHYL METHACRYLATE COMPOSITION, FORMED BY SPIN-COATING

D. V. Sapsaliou<sup>1,2</sup>, G. B. Melnikova<sup>1</sup>, T. N. Tolstaya<sup>1</sup>, S. A. Chizhik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Pedagogical University n. a. Maxim Tank, Minsk, Belarus

**Abstract.** In this work, structural and morphological characteristics of thin-film polymer coatings of poly(vinyl carbazole) – polymethyl methacrylate formed by spin-coating on the surface of silicon wafers were investigated. It is shown that dense homogeneous films from polymer mixtures are formed at PVCz (c = 0.25 mg/ml) – PMMA (c = 0.25 mg/ml) mass ratios is of 20 % : 80 %, 35 % : 65 % and 50 % : 50 %.

**Keywords:** thin polymer films, spin-coating, atomic force microscopy, poly(vinyl carbazole), polymethyl methacrylate.



## ATOMIC FORCE MICROSCOPY METHODS IN FUSED SILICA OPTICAL GLASS SURFACE STUDIES

S. A. Filatov, E. V. Batyrev, M. N. Dolgikh

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

**Abstract.** The article considers the prospects for using atomic force microscopy methods to study the processes of synthetic optical quartz glass synthesis and its surface modification methods optimization.

**Keywords:** AFM, optical quartz glass, silanol, subsurface layer.

### Session 3

## USING SEM AND SPM METHODS IN STUDYING MAO COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

T. I. Muravyeva<sup>1</sup>, O. O. Shcherbakova<sup>1</sup>, E. V. Torskaya<sup>1</sup>, M. N. Savvateev<sup>1</sup>, V. N. Malyshev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, Russia*

**Abstract.** The surfaces of D16 and V95 samples with a traditional MAO coating and with an MAO coating modified with polytetrafluoroethylene were examined by scanning electron and probe microscopy before and after tribological tests. Comparison of the chemical composition of the original samples showed that the polytetrafluoroethylene-modified MAO coatings have areas with a high fluorine content (about 50 % by weight), indicating the formation of a polymer layer. The study of the surfaces after tribological tests revealed that significant changes occur on the surface of the samples – it becomes smoother, and fluorine in its composition is found in a minimal amount (about 3 % by weight). This indicates that during friction, the fluorine-containing ceramic polymer is abraded and does not enter the contact zone in sufficient quantities during further wear of the material, but due to friction with the polymer, significant smoothing of the friction track occurs. This fact is favorable for the further process of frictional interaction.

**Keywords:** scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, MAO coatings, aluminum alloys.

## USING ELECTRON AND PROBE MICROSCOPY IN THE STUDY OF MODIFIED FROST-RESISTANT RUBBERS

O. O. Shcherbakova, T. I. Muravyeva

*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** The study investigated the prospects for modifying frost-resistant rubbers based on epichlorohydrin rubber (ECHR) with functionalized carbon nanotubes to improve their tribological properties. The objects of the study were samples with the addition of 1 % and 10 % nanotubes, which were compared with unmodified rubber. Operating conditions were modeled by tribological tests carried out in express mode. SEM and SPM studies of samples before and after testing revealed the nature of the surface change. It was found that the introduction of nanotubes promotes the formation of agglomerates of a characteristic shape, increased surface homogeneity and its greater stability under friction. Differences in surface topography are less pronounced in samples with 1 % nanotubes and

significantly increase in samples with 10 % nanotubes. The conducted SPM studies (topography and elastic properties) of sample sections after tribotesting showed that the surface at the cut edge is denser and smoother than in the bulk layers of the sample, but the elasticity values of these areas are almost the same. Thus, it was revealed that the introduction of activated functionalized carbon nanotubes into the EPCG leads to strengthening of the elastomer and increases its wear resistance.

**Keywords:** scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, surface topography, rubber, carbon nanotubes, tribological properties.

## MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Al–Cr–B–N COATINGS

V. A. Lapitskaya<sup>1</sup>, T. A. Kuznetsova<sup>1</sup>, B. Warcholinski<sup>2</sup>, A. Gilewicz<sup>2</sup>,  
A. V. Khabarava<sup>1</sup>, S. A. Chizhik<sup>1</sup>, T. V. Hamzeleva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Koszalin University of Technology, Koszalin, Poland*

<sup>3</sup>*O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The microstructure, mechanical and microtribological properties of AlCrBN coatings were studied by the high-precision probe devices – atomic-force microscope and nanoindenter (using nanoindentation and nanoscratch testing methods). The changes in the coating's microstructure were established. The relationship between the microstructure, adhesion force and dissipation of the coatings surface with microtribological properties using atomic force microscopy has been established. The influence of deposition parameters and substrate type on mechanical and microtribological properties of AlCrBN coatings was established.

**Keywords:** cathode-arc Al–Cr–B–N coatings, surface micro- and nanostructure, substrate, mechanical and microtribological properties, high-precision probe methods.

## STUDY OF THE SURFACE OF CARBON COMPOSITES BY SCANNING ELECTRON AND PROBE MICROSCOPY

T. I. Muravyeva, O. O. Shcherbakova, A. G. Shpenev

*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** Scanning electron and probe microscopy are the main tools for studying changes in the surface of materials after tribological tests. In this paper, these methods were used to study samples of carbon-carbon composites for friction purposes based on graphitized and carbonized fibers after tribological tests simulating operating conditions. The features of the surface morphology of the composites were established. It was shown that differences in the temperature of heat treatment of the fibers cause differences in both the structure of the fibers themselves and the structure of the matrix. Graphitized fibers lie almost parallel to the friction surface, while more flexible carbonized fibers can lie at small angles to the working surface. It was found that the destruction of both materials occurs by the wear mechanism with surface destruction and chipping of inclusions.

**Key words:** electron microscopy, probe microscopy, carbon fibers, carbon-carbon composites, tribological testing.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF AlN COATINGS WITH VARIOUS STOICHIOMETRY OBTAINED BY REACTIVE MAGNETRON DEPOSITION

A. L. Nikolaev<sup>1</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>2</sup>, A. V. Khabarava<sup>2</sup>, S. S. Volkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

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

**Abstract.** In the present paper, a series of magnetron sputtered AlN coatings are characterized in terms of their stoichiometry, microgeometry, and microstructure. The coatings were deposited at nitrogen fluxes of 1 sccm, 2, 3, and 4 sccm. Their thickness and microstructure were studied by scanning electron microscopy, and the stoichiometry was obtained using energy-dispersive X-ray analysis. The microgeometry of the coatings was obtained using atomic force microscopy. Stable conditions for producing AlN coatings with nitrogen contents ranging from 6.31 to 25.48 atomic percent with an average deposition rate of about 3.3 angstroms per second are shown. The results showed a nearly linear relationship between the coating composition and the composition of the gas mixture during the deposition process. This observation can be used to predict the required gas mixture composition for given process parameters to produce AlN coatings of the desired thickness and elemental composition.

**Keywords:** magnetron sputtering, AlN, scanning electron microscopy, mechanical properties, atomic force microscopy, stoichiometric ratio.

## STUDY OF THE SURFACE OF SILICON PLATES AFTER ETCHING BY SEM AND SPM METHODS

O. O. Shcherbakova, T. I. Muravyeva

*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** The methods of electron and probe microscopy were used to study the topography and spatial geometry of silicon samples after etching in an acid environment with different times of their action. The parameters of surface roughness were determined and samples with regular roughness were selected for further study of their adhesive properties.

**Key words:** silicon plates, electron microscopy, probe microscopy, roughness.

## INVESTIGATION OF THE SURFACE OF GRAPHITE FOILS BY SPM AND OPTICAL PROFILOMETRY METHODS

P. O. Bukovskiy<sup>1</sup>, D. V. Demchenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**Abstract.** This study investigates the surfaces of graphite foil with densities of 1.0, 1.3 and 1.6 g/cm<sup>3</sup> produced from purified natural graphite with particle sizes ranging from 40 to 80 μm. The surface roughness was measured after cold rolling and friction tests conducted under static conditions (0.001 mm/s) and dynamic conditions at frequencies of 0.1 Hz and 1 Hz. The results showed that static friction testing yielded roughness values similar to those of the original surface ( $S_a \approx 0.5\text{--}0.7\text{ }\mu\text{m}$ ) for all densities. However, dynamic friction testing revealed increased roughness on all GF samples tested. Friction coefficients decreased as sliding velocity increased, ranging from 0.17 to 0.13.

**Keywords:** optical profilometry, thermally expanded graphite, tribology, coefficient of friction, roughness.

## STRUCTURAL AND ELECTROPHYSICAL FEATURES OF GRAPHENE OXIDE FILMS REDUCED BY LASER RADIATION

S. I. Babenko<sup>1</sup>, A. S. Bryleva<sup>1</sup>, K. V. Kanaev<sup>1</sup>, O. A. Kudryavtsev<sup>1</sup>, R. R. Nigmatullina<sup>1</sup>,  
K. A. Rayanova<sup>1</sup>, A. D. Sudakova<sup>1</sup>, I. A. Komarov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of RAS, Chernogolovka, Russia*

**Abstract.** The development of alternative silicon electronics, in particular flexible and devices for flexible and organic electronics, requires the creation of new materials. Of the variety of materials, including but not corresponding to organic semiconductors, nanotubes and fullerenes, one of the most promising is graphene oxide. Depending on the method and parameters of further reduction, the graphene oxide film can act as a semiconductor or conductor in electronic devices. In this paper, a graphene oxide film deposited by the spin-coating method and reduced by laser radiation are used to form electronic devices. A transistor in a circuit with a lower gate and electrodes on the surface of the semiconductor layer was considered as a device. The resulting n-type transistors have a mobility of  $2-8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Keywords:** contact angle, graphene oxide, reduced graphene oxide, thin films, transistor.

## VARIABILITY OF FRACTAL CHARACTERISTICS OF METAL THIN-FILM STRUCTURES

V. A. Anofriev<sup>1</sup>, A. S. Antonov<sup>1</sup>, N. B. Kuz'min<sup>1</sup>, M. S. Afanasiev<sup>2,3</sup>,  
E. M. Semenoiva<sup>1</sup>, N. Yu. Sdobnyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tver State University, Tver, Russia*

<sup>2</sup>*MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Fryazino Branch of V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics  
of Russian Academy of Sciences, Fryazino, Russia*

**Abstract.** This review article discusses the results of fractal analysis of titanium, iron, molybdenum and platinum film surfaces. The variability of the fractal dimension of the surface of thin films is shown depending on the choice of metal and the method of obtaining thin films.

**Keywords:** fractal dimension, thin metal films, iron, molybdenum, titanium, platinum, atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, scanning probe microscopy.

## FLUORINATION OF Cu(111) SURFACE USING C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> AND CaF<sub>2</sub> MOLECULES

V. O. Surov

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**Abstract.** Emergence of two types of F-induced structures with tricestigonal symmetry on the Cu(111) surface was observed after spraying of C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> fluorofullerene molecules. Experimentally obtained data have been confirmed by computer modeling using the density functional theory method.

**Keywords:** surface, copper, fluorination, fluorofullerene.

## ATOMIC FORCE MICROSCOPE CANTILEVER MODIFICATION WITH BORON-CARBON COATING

A. A. Bykov, S. Yu. Krasnoborodko, O. V. Polschikova, D. A. Zhuravlyov,  
A. A. Korneeva, Yu. E. Vysokikh

*Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** Atomic force microscopy is widely applied in various industrial, electronic fields as well as for bio-object research. A key element of atomic force instruments is a cantilever (probe) consisting of a quartz console with a sharp tip on an unsecured end. The following work is aimed at researching new perspective materials that enable enhancing atomic force microscopy capabilities by improving the qualities of wear-resistant probe coatings and increasing conductivity of probe coatings. One perspective coating with high hardness and conductivity is the coating created from boron and carbon compounds at their various concentrations. In this work a modification of an atomic force microscope probe by applying a protective coating that has diamond-like qualities and a fairly decent volt-ampere characteristic comparable in its characteristics to probes with tungsten carbide coatings was conducted.

**Keywords:** diamond-like films, thin films, atomic force microscopy.

## SURFACE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF FULLERITE-SELENIUM FILMS

L. V. Baran

*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The surface morphology and mechanical properties of fullerite-selenium films with different atomic fractions of Se were studied using atomic force microscopy. When condensed in a vacuum on a substrate of monocrystalline silicon, homogeneous nanosized films are formed with an average arithmetic roughness of 1.6 to 3.5 nm depending on the atomic fraction of the metal, while the size of the structural elements decreases from 38 nm to 28 nm with an increase in the atomic fraction of selenium in the films from 4 to 8 %. The dependence of the elastic modulus and the stiffness coefficient of fullerite-selenium films on the atomic fraction of selenium was established using the jumping mode atomic force microscopy.

**Keywords:** fullerite-selenium films, jumping mode atomic force microscopy, elastic modulus.

## IMPLICATION OF MAGNETRONIC COATING PARAMETERS ON STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF TiN AND AlN COATINGS

A. V. Khabarava<sup>1</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>1</sup>, S. A. Chizhik<sup>1</sup>,  
A. L. Nikolaev<sup>2</sup>, E. V. Sadyrin<sup>2</sup>, S. S. Volkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

**Abstract.** The structure and mechanical properties of TiN and AlN coatings deposited under different technological modes by magnetron method have been investigated. The increase of nitrogen flow significantly affects the formation of the type of structure, grain size and surface roughness of the coatings. The optimal combination of deposition parameters of TiN and AlN coatings to achieve low surface roughness and high physical and mechanical properties was determined.

**Keywords:** TiN coating, AlN coating, magnetron sputtering, roughness, elastic modulus, micro-hardness.

## MORPHOLOGY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYPYRROL COATINGS SYNTHESIZED FROM VAPOR PHASE UNDER AT- MOSPHERIC PRESSURE

M. D. Sushkevich<sup>1,2</sup>, E. G. Petrova<sup>1</sup>, A. A. Rogachev<sup>1</sup>, D. A. Danilova<sup>3</sup>, A. M. Mikhalko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

<sup>3</sup>*State Institution Scientific and Practical Center of the State Forensic Examination Committee  
of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>4</sup>*Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus*

**Abstract.** Polypyrrole coatings were obtained by vapor-phase polymerization in the presence of ferric chloride at room temperature under atmospheric conditions. Using the methods of scanning probe (SPM) and scanning electron microscopy (SEM), the morphology and conductivity of layers obtained at various concentrations of the oxidant were studied. The proposed method is promising for the production of functional thin-film electrically conductive coatings.

**Keywords:** polypyrrole, scanning probe microscopy, chemical vapor deposition.

## COMPOSITE COATINGS MADE OF POLYURETHANE, ZINC OXIDE, POLYANI- LINE AND OCTADECYLTRICHLOROSILANE OLIGOMERS

A. V. Kaliutsik<sup>1</sup>, A. E. Salamianski<sup>1</sup>, T. A. Pohodina<sup>2</sup>, Yu. V. Matveenko<sup>1</sup>,  
Nguyen Thuy Duong<sup>3</sup>, Thai Thu Thuy<sup>3</sup>, Gia Vu Pham<sup>3</sup>, Vu Ke Oanh<sup>3</sup>, Tran Dai Lam<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>3</sup>*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam*

**Abstract.** The morphology, wettability, and tribological properties of a layered polyurethane coating doped with zinc oxide nanoparticles with polyaniline (PU–ZnO–PANI) and octadecyltrichlorosilane (o-OTS) oligomers obtained on the surface of carbon steel by centrifugation have been studied. It was found that the formation of an o-OTS layer on the surface of the PU–ZnO–PANI coating increases its water contact angle from  $76.3^\circ \pm 1.4^\circ$  to  $95.3^\circ \pm 0.9^\circ$  and reduces the friction coefficient from 0.40 to 0.06.

**Keywords:** composite coatings, polyurethane, octadecyltrichlorosilane, hydrophobicity, atomic force microscopy, morphology, microtribometer.

## ULTRATHIN “SMART” MULTILAYER COATINGS BASED ON BIOPOLYMERS AND THEIR DERIVATIVES FOR MEDICAL DEVICES

M. A. Bialiauskaya, D. V. Chykuyonak, K. S. Hileuskaya,  
V. V. Nikalaichuk, E. V. Khainskaya

*Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The paper presents the results of formation of ultrathin multilayer coatings based on pectin and chitosan derivatives with specified properties (morphology, thickness, hydrophilicity, resistance to sterilization) suitable for modification of polypropylene mesh implants.

**Keywords:** chitosan, pectin, polypropylene, modification, atomic force microscopy, quartz micro-meshing method, mesh implant, layer-by-layer deposition.



## COMPREHENSIVE CHARACTERIZATION OF HYDROABRASIVE MICRO- AND NANOWEAR

A. L. Khudoley

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

**Abstract.** The issues of complex characterization of the surface after hydroabrasive wear are discussed. It is shown that the range of ultra-precision machining processes is based on the use of the phenomenon of micro- and nanowear. Six stages of surface characterization are proposed using the example of considering the abrasive effect during magnetorheological polishing.

**Keywords:** micro- and nanowear, complex surface characterization, ultra-precision machining.

## INVESTIGATION OF SURFACE STRUCTURE CHANGES IN SILICON SOLAR CELLS UNDER POTENTIAL-INDUCED DEGRADATION USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY

S. M. Baraishuk<sup>1</sup>, O. M. Mikhalkovich<sup>2</sup>, M. Murodov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State Pedagogical University n. a. Maxim Tank, Minsk, Belarus*

<sup>3</sup>*Namangan engineering-construction institute, Namangan, Uzbekistan*

**Abstract.** The correlation between potential-induced degradation (PID) of silicon solar cells and morphological changes in their surface was investigated. Using cyclic voltammetry and atomic force microscopy (AFM), a two-stage degradation mechanism was identified. A reduction in photoelectric conversion efficiency by  $(16.2 \pm 0.8) \%$  and a 9.2-fold increase in surface roughness were observed, attributed to selective etching and defect accumulation. The results confirm that the degradation of functional characteristics is directly linked to alterations in surface topography, underscoring the necessity of developing passivating coatings with ion migration barrier properties to suppress PID.

**Keywords:** potential induced degradation, silicon solar cells, roughness, cyclic voltammetry, atomic force microscopy.

## THEORETICAL ASPECTS OF MODELING MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE CARBON COATINGS

O. A. Belyak<sup>1,2</sup>, I. V. Kolesnikov<sup>1</sup>, D. V. Maksimov<sup>1</sup>,  
M. M. Chetverik<sup>1</sup>, K. N. Polityko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russia*

<sup>2</sup>*The Southern Scientific Centre of RAS, Rostov-on-Don, Russia*

**Abstract.** This work examines both theoretical and experimental approaches to identifying the mechanical properties of thin wear-resistant composite carbon coatings doped with transition metals. The theoretical approaches to identifying the mechanical properties of thin films, in the isotropic approximation, are reduced to determining the effective elastic modulus and hardness by solving the contact problem of a punch penetrating into an elasto-plastic material. The presented approaches to identifying the mechanical properties of thin coatings demonstrate the necessity of proper processing of indentation data, taking into account both geometric factors and the physico-mechanical properties of the layered structure.

**Keywords:** wear-resistant coatings, indentation, molecular dynamics, contact problem.

## MORPHO-MECHANICAL CHANGING OF LIVING BUCCAL EPITHELIAL CELLS, STUDIED BY SCANNING ION-CONDUCTIVITY MICROSCOPY

N. A. Bezrukov<sup>1</sup>, S. N. Pleskova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup>Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract.** The paper presents obtained by scanning ion-conductance microscopy morphomechanical properties of living buccal epithelial cells to establish features associated with mucosal immunity. Living buccal epithelial cells had a characteristic height of up to 20  $\mu\text{m}$  and an average Young's modulus of  $(343.50 \pm 106.49)$  Pa, while the cell surface was non-uniform: a pronounced difference was observed between the morphology of the apical and basal surfaces of the membrane. The apical surface had a wavy structure with local cavities, which created a convenient place for localization of normal microflora. Most of the basal surface was covered with microvilli, which provided a high average roughness of up to 500 nm. At the same time, on the apical surface of some cells, plates of a different nature were found with a characteristic Young's modulus 20 % higher compared to the rest of the cell and an average roughness of up to 150 nm, which may be associated with additional mechanical protection and providing worse adhesion capabilities for bacteria. Additional "soft" zones up to 2  $\mu\text{m}$  in diameter with low rigidity were also found.

**Keywords:** buccal epithelial cells, scanning ion-conductance microscopy, morphology, viscoelastic properties of cells, scanning probe microscopy.

## STUDY OF NEUTROPHIL MIGRATION IN REAL TIME BY HIGH-RESOLUTION SCANNING ION-CONDUCTING MICROSCOPY IN A MODEL OF EXPERIMENTAL SEPTICOPYEMIA

S. N. Pleskova<sup>1,2</sup>, N. A. Bezrukov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup>Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract.** The paper demonstrates that scanning ion-conducting microscopy can be used to study complex physiological and pathophysiological processes in living systems with high resolution and high speed. A model system was created to study neutrophil diapedesis in an experimental septicopyemia model using a gram-negative microorganism – *Proteus mirabilis*. The phenomenon of neutrophil swarming during transendothelial migration to the pyemic focus was studied. Young's modulus shows that such migration can be accompanied by damage to the endothelial cell monolayer.

**Keywords:** scanning ion-conducting microscopy, atomic force microscopy, septicopyemia, migration, neutrophils, bacteria.

## MORPHO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF EXTRACELLULAR VESICLES ISOLATED FROM BLOOD PLASMA OF PATIENTS WITH MULTIPLE MYELOMA

V. V. Shishkov, Yu. M. Efremov, K. R. Zhuk, P. S. Timashev

Institute for Regenerative Medicine, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

**Abstract.** Small extracellular vesicles (sEVs) participate in intercellular communication and are considered as promising biomarkers and platforms for drug delivery. The aim of this study was to compare the morphological and mechanical properties of sEVs isolated from the blood plasma of pa-

tients with multiple myeloma using two ultracentrifugation methods: standard (method A) and using a sucrose cushion (method B). The evaluation was performed using atomic force microscopy (AFM), dynamic light scattering (DLS) and imaging flow cytometry (AMNIS). Method B is expected to provide better preservation of the morphology and mechanical characteristics of sEVs. The results may contribute to improving liquid biopsy protocols and increasing the accuracy of diagnosis in oncohematology.

**Key words:** extracellular vesicles, atomic force microscopy, mechanical properties, morphology.

## EFFECT OF CROSS-LINKING AGENT AND MODIFICATION METHOD ON THE SURFACE STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ALGINATE CARRIERS

A. A. Akovantseva<sup>1</sup>, I. V. Shershnev<sup>1</sup>, A. S. Kopylov<sup>1</sup>, V. A. Timofeeva<sup>1</sup>,  
N. A. Aksenova<sup>1,2</sup>, A. V. Cherkasova<sup>1</sup>, P. S. Timashev<sup>2</sup>, A. B. Solovyeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Institute for Regenerative Medicine, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University,  
Moscow, Russia*

**Abstract.** Hydrogels, xerogels, and aerogels based on calcium alginate and alginic acid were obtained for use as targeted delivery and sustained-release systems. The structural features of these matrices and their local surface mechanical properties were studied using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). It was shown that the use of calcium in hydrogels leads to a denser structure and an increased surface Young's modulus. However, in calcium alginate-based aerogels, an increase in specific surface area and a decrease in Young's modulus were observed compared to alginic acid aerogels. The influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) on the structure of both gels and aerogels was also investigated. It was demonstrated that adding PVP further increases the specific surface area in aerogels and leads to a decrease in the surface Young's modulus in both hydrogels and aerogels.

**Keywords:** cross-linked hydrogels, calcium alginate, alginic acid, aerogels, hybrid matrices, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>), crosslinker, polyvinylpyrrolidone.

## BIOMECHANICAL PROPERTIES OF LENTICULES OBTAINED FROM THE CORNEA OF THE EYE IN THE RELEX® SMILE® MINIMALLY INVASIVE SURGERY

A. A. Frolova<sup>1</sup>, V. S. Kukanova<sup>1</sup>, A. K. Dzamikhova<sup>2,3</sup>, S. E. Avetisov<sup>2</sup>,  
Yu. M. Efremov<sup>1</sup>, P. S. Timashev<sup>1</sup>, S. L. Kotova<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Regenerative Medicine, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University,  
Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Research Institute of Eye Diseases, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Federal Research Clinical Center of Specialized Medical Care and Medical Technologies  
of Federal Medical-Biological Agency of the Russian Federation, Moscow, Russia*

**Abstract.** Myopia is currently the most common refractive disorder of the eye. The important role of the cornea's biomechanical parameters in relation to myopia has long been acknowledged, both for understanding the basic mechanisms of myopia development and for predicting the success of refractive surgery. ReLEx® SMILE® minimally invasive refractive surgery offers new possibilities in the corneal biomechanical studies, however, such studies are still scarce and often produce inconsistent data.

Here, we have examined a considerable number of SMILE-derived lenticules from patients of different ages and with different severity of myopia, using atomic force microscopy, microtester and tensile testing.

As shown in our study, the biomechanical properties of SMILE-derived lenticules were shown to be sensitive to the degree of myopia at long spatial scales (a whole lenticule) and high strain, but not significantly responsive to the patient's age and myopia severity locally and in the low strain conditions. These findings are of interest for the general knowledge of myopia development and for the practical application of ReLEx® SMILE® refractive surgery.

**Keywords:** myopia, refractive surgery, ReLEx® SMILE®, lenticule, cornea, biomechanical properties, atomic force microscopy.

## **SPECIFICS/FEATURES OF PHASE BEHAVIOR OF PNIPAM AND HIS COPOLYMERS THIN FILMS ASCERTAINED BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY**

**V. S. Kukanova<sup>1</sup>, A. A. Frolova<sup>1</sup>, S. L. Kotova<sup>1</sup>, S. V. Kostjuk<sup>1,2</sup>, P. S. Timashev<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Institute for Regenerative Medicine, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University,  
Moscow, Russia*

*<sup>2</sup>Sorbonne Universite, CNRS, Paris, France*

**Abstract.** Thermoresponsive graft copolymers of N-isopropylacrylamide (PNIPAM) are promising materials for cell supports in cell sheet technology. We have studied the thermal behaviour of thin and thick films prepared by spin-coating from PNIPAM and its copolymers using atomic force microscopy. PNIPAM-NtBA and PNIPAM-PLA copolymers, with different molecular weights, were synthesized. Film swelling, Young's moduli and roughness were monitored as the temperature was decreased to the phase transition temperature. The temperature dependences obtained showed that in contrast to pure PNIPAM and PNIPAM-NtBA copolymer films, PNIPAM-PLA films dissolved efficiently at a temperature corresponding to the LCST of the copolymer in solution. The phase transition data obtained in the thin films have important implications for their potential use as cell supports in cell sheet technology.

**Keywords:** thermoresponsive polymer, thin films, spin-coating, atomic force microscopy.

## **METHODOLOGICAL ASPECTS OF AFM-BASED MAPPING OF CELLULAR AND MULTICELLULAR VISCOELASTICITY**

**Yu. M. Efremov, P. S. Timashev**

*Institute for Regenerative Medicine, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University,  
Moscow, Russia*

**Abstract.** Multicellular structures such as spheroids and cell sheets play an important role in biomedical research, including the creation of tissue-engineered constructs and drug testing. Despite the growing interest in their application, data on the mechanical properties of such systems remain limited. In this paper, we describe previously developed methodological approaches for quantitative evaluation of the mechanical characteristics of cells and spheroids using atomic force microscopy (AFM), taking into account the influence of various experimental parameters (sample thickness and hydrodynamic effects). Application of these methods to mesenchymal and epithelial spheroids made it possible to identify differences in surface tension and viscoelastic properties. The results obtained deepen our understanding of the biomechanics of tissue constructs and can be used to optimize the processes of creating tissue-engineered constructs.

**Keywords:** atomic force microscopy, cells, spheroids, viscoelasticity, force spectroscopy, force mapping, indentation.

## EVALUATION OF PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MODERN DENTAL MATERIALS OF INHOMOGENEOUS STRUCTURE AND BIOLOGICAL TISSUES OF THE TOOTH IN THEIR VICINITY

E. V. Sadyrin<sup>1</sup>, P. E. Antipov<sup>1</sup>, R. V. Karotkiyan<sup>1</sup>, V. A. Lapitskaya<sup>2</sup>,  
A. V. Khabarava<sup>2</sup>, L. I. Krenev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

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

**Abstract.** Nanoindentation is a powerful tool for characterizing material properties at the micro- and nanoscale. In this paper, this method is used to study the mechanical and tribological characteristics of a composite filling, enamel in its vicinity, glass ionomer cement filling, and infiltrant-modified enamel in the case of early caries. Measurements of healthy enamel on the medial opposite part of the tooth are also shown for each sample. Analysis of the obtained experimental data showed a number of advantages of using a polymer infiltrant by a dentist over filling materials in the case of early caries. The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-29-00829.

**Keywords:** enamel, dentin, filling, composite, glass ionomer cement, polymer infiltrant, nanoindentation, nanoscratching, atomic force microscopy, adhesion.

## APPLICATION OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY IN THE STUDY OF CHROMATIN ORGANIZATION OF EUKARYOTES

V. Yu. Bayramukov<sup>1,2</sup>, A. V. Ankudinov<sup>3</sup>, M. M. Khalisov<sup>4</sup>,  
R. A. Kovalev<sup>1</sup>, E. Yu. Varfolomeeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*B. P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, Russia*

<sup>2</sup>*Saint Petersburg National Research Academic University of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*Ioffe Physical-Technical Institute of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>4</sup>*I. P. Pavlov Institute of Physiology of RAS, Saint Petersburg, Russia*

**Abstract.** The modern concept of the hierarchical organization of eukaryotic chromatin based on the idea of open and sparse euchromatin, whereas heterochromatin appears to be closed and dense. Novel experimental approaches developed in recent years, in particular, Hi-C, STORM, etc., indicate the compartmentalization of nuclear chromatin forming compartments during transcription, that led to the appearance of condensed chromatin domains [1]. Nevertheless, the data obtained are largely fragmented and there are no approaches to direct visualization of the chromatin structure. We have proposed an approach to visualizing the structure of nuclear chromatin by mechanical deformation of the nuclei and examination of the resulting surface by AFM [2–4]. The morphology of deformed chromatin correlated with processes such as transcription (formation of 100–300 nm condensed domains of supercoiled DNA). The effect of topoisomerase inhibitors and histone deacetylase inhibitors leads to a change in the morphology of chromatin domains. The correlation of AFM images of the chromatin structure with the mechanical properties of the nucleus revealed by AFM rheology is discussed.

**Keywords:** chromatin, cell nucleus, DNA, atomic force microscopy, rheology.

## THE EFFECT OF DRUGS ON THE NANOMECHANICAL BEHAVIOR OF TRIPLE NEGATIVE BREAST CANCER CELLS

M. N. Starodubtseva<sup>1,2</sup>, N. N. Shkliarava<sup>2</sup>, I. A. Chelnokova<sup>2</sup>, M. I. Villalba<sup>3</sup>,  
A. Yu. Krylov<sup>4</sup>, E. A. Nadyrov<sup>1</sup>, S. Kasas<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Gomel State Medical University, Gomel, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Radiobiology of NAS of Belarus, Gomel, Belarus

<sup>3</sup>University of Lausanne, Lausanne, Switzerland

<sup>4</sup>State Educational Institution Institute of Further Training and Retraining of the Personnel of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** Based on atomic force microscopy data in the PeakForce QNM and Force Volume modes, as well as the optical nanomotion detection (ONMD) method, the paper presents an analysis of the spatial distribution of nanomechanical properties of the cell surface of triple negative breast cancer (BT-20 line) associated with the structure of the cortical actin cytoskeleton and demonstrates changes in the parameters of biomechanical properties of cells in a response to substances that reorganize the actin cytoskeleton and cause apoptosis of cancer cells. A cytochalazine-dependent increase in the nanomotion signal of BT20 cells in the adhered state and a decrease in the elastic and viscous properties of the cortical layer of BT20 cells caused by the action of the chemotherapeutic drug capecitabine were revealed.

**Keywords:** nanomechanical properties, nanomotion, breast cancer, actin cytoskeleton, elastic modulus.

## EVALUATION BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY OF THE EFFECT OF *IN VITRO* AND *IN VIVO* X-RAY IRRADIATION ON THE ELASTIC PROPERTIES OF FIBROBLASTS

N. N. Shkliarava<sup>1</sup>, I. A. Chelnokova<sup>1</sup>, M. N. Starodubtseva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Radiobiology of NAS of Belarus, Gomel, Belarus

<sup>2</sup>Gomel State Medical University, Gomel, Belarus

**Abstract.** Using atomic force microscopy, the features of the distribution of elastic properties of the surface of rat fibroblasts in the nuclear zone for primary cultures of fibroblasts from skin and lung were studied for the control cells and cells after *in vitro* and *in vivo* irradiation with X-ray radiation at doses of 1 and 10 (15) Gy. Radiation-induced redistribution of submicron regions with different stiffness has been revealed, indicating the formation of stress fibers in the nuclear zone, which enhances the mechanical properties of this cellular zone and may increase the production of extracellular matrix proteins by fibroblasts, leading to radiation-induced fibrosis.

**Keywords:** fibroblasts, rat, elastic modulus, X-rays.

## STUDY OF THE BACTERIOPHAGES ADSORPTION ON SURFACES MODIFIED WITH BIOPOLYMERS

K. S. Hileuskaya<sup>1</sup>, K. V. Khainskaya<sup>1</sup>, A. V. Sidarenka<sup>2</sup>, O. R. Akhmedov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Microbiology of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Institute of Bioorganic Chemistry of AS of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

**Abstract.** Multilayer films based on chitosan and pectin were formed by layer-by-layer deposition and the features of bacteriophage immobilization on them were studied. Using AFM, it was shown that negatively charged *Escherichia coli* bacteriophages (zeta-potential  $(-27.4 \pm 1.1)$  mV) are



adsorbed on a pectin layer with a density of 3.5 particles/ $\mu\text{m}^2$ , while surface treatment with calcium allows increasing the phage density by  $\sim 6$  times (up to 17.6 particles/ $\mu\text{m}^2$ ).

**Keywords:** layer-by-layer self-assembly method, LbL-coatings, polysaccharides, adsorption, bacteriophages.

#### *Session 5*

---

### **DESTRUCTION OF THE SURFACE OF MATERIALS IN OUTER SPACE BASED ON IMAGES FROM THE WORLD'S FIRST SPACE SCANNING PROBE MICROSCOPE SMM-2000S**

**B. A. Loginov<sup>1,2,3</sup>, Yu. V. Khripunov<sup>2,4</sup>, V. B. Loginov<sup>1,3</sup>, A. B. Loginov<sup>1,3,5</sup>, V. S. Akinina<sup>2</sup>, D. A. Baturova<sup>2</sup>, A. V. Pichugina<sup>2</sup>, A. S. Serenok<sup>2</sup>, I. I. Uleva<sup>2</sup>, D. S. Shevchenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology (MIET), Zelenograd, Russia*

<sup>2</sup>*Educational Centre "Sirius", Sirius Federal Territory, Russia*

<sup>3</sup>*JSC PROTON Plant, Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Orel State University n. a. I. S. Turgenev, Orel, Russia*

<sup>5</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**Abstract.** For the first time in the world, footage of the destruction of a metal surface with a resolution of nanometers, shot directly in space, is presented. The destruction, caused primarily by the action of fast ions of the solar wind, changes the numerical parameters of the relief. Graphs of changes in the average roughness, grain size, fractal dimension, and other relief parameters depending on the time spent by the metal surface in outer space are presented. The international scientific community is invited to cooperate in analyzing the results from the world's first space scanning probe microscope CMM-2000C.

**Keywords:** space scanning probe microscope, solar wind.

### **SCANNING PROBE MICROSCOPY TODAY – FROM MICRO- AND NANOELECTRONICS TO MOLECULAR BIOLOGY AND MEDICINE**

**V. A. Bykov, T. G. Matyushin**

*"XILLECT" LLC, "TECHNOSTACK HOLDING" LLC, Moscow, Russia*

**Abstract.** Scanning probe microscopy has become a powerful research method in the nearly 50 years since its birth, used in most natural science research and production. This paper presents both the history and the latest achievements of Russian developers in this field.

**Keywords:** scanning probe microscope, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, Raman scattering, Raman spectroscopy, super-resolution Raman microscopy, near-field optical microscopy, apertureless near-field scanning probe microscopy, cantilever, nanotechnology, metrology, nanometrology, nanoelectronics, medicine, diagnostics, oncology, viruses, scanning capillary microscopy

## MACHINE LEARNING IN INTERPRETATION OF THE INITIAL INTERACTION OF THE AFM PROBE WITH THE SURFACE

I. A. Morozov

*Institute of Continuous media mechanics UB RAS, Perm, Russia*

**Abstract.** During indentation in an air environment, the contact of the AFM probe with the surface is preceded by a jump of the tip to the surface. The interaction with the surface was modeled by a harmonic oscillator. It is shown that high speed of cantilever deflection in the non-contact section leads to the loss of significant points of the force curve. To solve this problem it is proposed to use machine learning. The problem of determining the contact moment is discussed.

**Keywords:** AFM, contact, harmonic oscillator, machine learning.

## RESEARCH COMPLEX FOR STUDYING NANO- AND MICRO-SIZED STRUCTURES OF BIOLOGICAL CELLS

S. A. Filatov, E. V. Baturev, V. V. Chikunov, M. N. Dolgikh

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

**Abstract.** The implementation features of the developed research complex for studying nano- and micro-sized structures of biological cells by atomic force and fluorescence microscopy are described.

**Keywords:** atomic force microscopy, fluorescence microscopy, cell research.

## MEASURING OF VIBRATIONS EFFECTS IN ATOMIC FORCE MICROSCOPY BY MEMS DEVICES

N. Paluyan<sup>1</sup>, R. E. Trukhan<sup>2</sup>, V. V. Chikunov<sup>2</sup>, S. A. Chizhik<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

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

**Abstract.** The article considers the possibility of using the MEMS module GY-521 based sensor for measuring vibration acceleration in ranges critical for AFM operation. Device based on such sensor will allow taking into account noise waves in AFM images processing.

**Keywords:** sensor, GY-521 module, vibration acceleration, atomic force microscopy.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ (СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ)

Абетковская С. О. 39, 99

Аветисов С. Э. 258

Айзикович С. М. 74

Акинина В. С. 299

Акованцева А. А. 254

Аксенов В. Ю. 55

Аксенова Н. А. 254

Аксюциц А. В. 139

Алексеев П. А. 126

Ананьев И. В. 114

Анкудинов А. В. 55, 280

Анофриев В. А. 198

Антипов П. Е. 276

Антонов А. С. 198

Афанасьев М. С. 198

Ахмедов О. Р. 294

Бабенко С. И. 193

Байрамуков В. Ю. 280

Барайшук С. М. 234

Баран Л. В. 211

Баранова А. С. 143

Батурова Д. А. 299

Батырев Е. В. 156, 312

Безруков Н. А. 242, 246

Белявская М. А. 226

Беляк О. А. 238

Брылева А. С. 193

Буковский П. О. 188

Бунин И. Ж. 89

Быков А. А. 206

Быков В. А. 302

Валиев Х. Х. 94

Варфоломеева Е. Ю. 280

Васильев А. С. 85

Виллалба М. И. 285

Власов А. Н. 94

Власов А. С. 55

Войнилович А. Г. 134

Войтик О. Л. 104

Волков С. С. 85, 179, 215

Бу Ке Оанх 223

Вылегжанина М. Э. 58

Высоких Ю. Е. 206

Гайнутдинов Р. В. 51, 80

Гиа Ву Пам 223

Гилевская К. С. 226, 294

Гилязова Р. Ф. 94

Гущина Е. В. 121

Далингер И. Л. 114

Данилова Д. А. 219

Делендик К. И. 104

Демченко Д. В. 188

Дзамихова А. К. 258

Диденко А. Л. 58

Долгих М. Н. 156, 312

Долгополова Л. Ю. 109

Дунаевский М. С. 55, 121, 126

Ефремов Ю. М. 117, 250, 258, 272

Жук К. Р. 250

Жуманазар Н. Н. 143

Журавлёв Д. А. 206

Здоровец М. В. 143

Злоцкий С. В. 68

Иванова А. Г. 80

Илькив И. В. 55

Калютик А. В. 223

Канаев К. В. 193

Карнет Ю. Н. 94

Кароткиян Р. В. 276

Касас С. 285

Кашевич И. Ф. 80

Ковалев Р. А. 280

Ковальчук Е. В. 104

Колесников И. В. 238

Коляго Н. В. 104

Комаров И. А. 193  
Копылов А. С. 254  
Корнев Ю. В. 94  
Корнеева А. А. 206  
Корольков И. В. 143  
Косарева Е. К. 114  
Костюк С. В. 117, 266  
Котов Д. А. 139  
Котова С. Л. 117, 258, 266  
Кочанов А. Н. 89  
Краснобродько С. Ю. 206  
Кренин Л. И. 276  
Крылов А. Ю. 285  
Кудрявцев В. В. 58  
Кудрявцев О. А. 193  
Кузнецова Т. А. 58  
Кузьмин Н. Б. 198  
Куканова В. С. 258, 266  
Кутин А. А. 58

Лапина П. А. 74  
Лапицкая В. А. 39, 58, 85, 139, 148, 179, 215, 276  
Лашкова А. К. 80  
Леднов А. С. 109  
Лобанова Н. Р. 117  
Логинов А. Б. 299  
Логинов Б. А. 299  
Логинов В. Б. 299  
Логунов К. Т. 139  
Луценко Е. В. 72, 134

Макарова И. П. 51  
Максимов Д. В. 238  
Малевская А. В. 55  
Малышев В. Н. 63, 160  
Малютин-Бронская В. В. 130  
Матвеев Ю. В. 223  
Матюшин Т. Г. 302  
Маханек А. А. 148  
Месеров Д. Б. 114  
Мельникова Г. Б. 143, 152  
Микулич В. В. 134  
Минтаиров А. М. 55  
Миронов В. Л. 43, 77  
Михалко А. М. 219  
Михалкович О. М. 234  
Мозжаров С. Е. 80  
Морозов А. В. 63  
Морозов И. А. 308  
Муравьев Н. В. 114  
Муравьева Т. И. 160, 166, 174, 184  
Муродов М. Х. 234  
Муромцев Д. Н. 94

Надыров Э. А. 285  
Наседкин А. В. 109  
Нгуен Тхан Дуонг 223  
Нигаматуллина Р. Р. 193  
Николаев А. Л. 85, 179, 215  
Николайчук В. В. 226

Панфилов И. А. 74  
Пашенькин И. Ю. 77  
Петрова Е. Г. 219  
Пивкина А. Н. 114  
Пичугина А. В. 299  
Плескова С. Н. 242, 246  
Политыко К. Н. 238  
Полуян Н. В. 317  
Польщикова О. В. 206  
Походина Т. А. 223

Раянова К. А. 193  
Рогачев А. А. 219  
Родин В. Д. 55  
Родиончикова А. Д. 121  
Рошин Л. Ю. 104

Савватеев М. Н. 160  
Садырин Е. В. 215, 276  
Сапсальев Д. В. 143, 152  
Саранин Д. С. 126  
Светличный В. М. 58  
Сдобняков Н. Ю. 198  
Семенова Е. М. 198  
Семченко А. В. 130  
Серенко А. С. 299  
Сидоренко А. В. 294  
Сидский В. В. 130  
Скороходов Е. В. 43, 77  
Соловьева А. Б. 254  
Соломянский А. Е. 223  
Стародубцева М. Н. 285, 289  
Судакова А. Д. 193  
Суров В. О. 202  
Суханова Т. Е. 58  
Сушкевич М. Д. 219

Татарский Д. А. 43, 77  
Теруков Е. И. 126  
Тимашев П. С. 117, 250, 254, 258, 266, 272  
Тимофеева В. А. 254  
Толстая Т. Н. 143, 152  
Толстихина А. Л. 51, 80  
Торская Е. В. 63, 160  
Тран Даи Лам 223

Трухан Р. Э. 148, 317  
Тхай Тху Туй 223  
Тюленкова О. И. 130

Углов В. В. 68  
Ульева И. И. 299

Филатов С. А. 156, 312  
Фраерман А. А. 77  
Фролова А. А. 258, 266  
Фурасова А. Д. 126

Хабарова А. В. 179, 215, 276  
Хаинская Е. В. 226, 294  
Халисов М. М. 280  
Хрипунов Ю. В. 299  
Худолей А. Л. 231

Челнокова И. А. 285, 289  
Черкасова А. В. 254  
Четверик М. М. 238  
Чижик С. А. 39, 58, 99, 143, 148, 152, 215, 317  
Чикуёнок Д. В. 226  
Чикунов В. В. 39, 312, 317

Шевченко Д. С. 299  
Шершнев И. В. 254  
Ширяев А. А. 80  
Шишков В. В. 250  
Шкалей И. В. 63  
Шклярова А. Н. 283, 289  
Шмидт Н. М. 121  
Шохонов Д. А. 134  
Шпенев А. Г. 174  
Шпичка А. И. 117  
Шут В. Н. 80

Щенин А. С. 55  
Щербакова О. О. 160, 166, 174, 184

Chizhik S. A. 47, 171

Gilewicz A. 47, 171

Hamzeleva T. V. 47, 171

Khabarava A. V. 47, 171  
Kuznetsova T. A. 47, 171

Lapitskaya V. A. 47, 171

Warcholinski B. 47, 171

## СОДЕРЖАНИЕ

Научная биография Татьяны Анатольевны Кузнецовой.....	4
Воспоминания коллег, друзей и близких .....	14

### ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

<i>Чижик С. А., Лапицкая В. А., Абетковская С. О., Чикунов В. В.</i> Сканирующая зондовая микроскопия – комплексная инструментальная основа наноинженерии поверхности .....	39
<i>Миронов В. Л., Скороходов Е. В., Татарский Д. А.</i> Зондовая микроскопия магнитных наноструктур .....	43
<i>Warcholinski B., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Khabarava A. V., Chizhik S. A., Gilewicz A., Hamzeleva T. V.</i> The influence of substrate bias voltage on the morphology and properties of Zn coatings deposited by magnetron sputtering .....	47
<i>Толстихина А. Л., Гайнутдинов Р. В., Макарова И. П.</i> Комплексный подход к изучению структуры и проводимости кристаллов-суперпротонов .....	51
<i>Анкудинов А. В., Власов А. С., Дунаевский М. С., Аксенов В. Ю., Ильков И. В., Малевская А. В., Родин В. Д., Щенин А. С., Минтаиров А. М.</i> Исследование квантования заряда методом сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии.....	55
<i>Суханова Т. Е., Кузнецова Т. А., Лапицкая В. А., Вылегжанина М. Э., Светличный В. М., Диденко А. Л., Кутин А. А., Чижик С. А., Кудрявцев В. В.</i> Нанокompозиты на основе сегментных сополиуретанимидов: морфология, трибологические и локальные физико-механические свойства .....	58
<i>Торская Е. В., Шкалей И. В., Морозов А. В., Малышев В. Н.</i> Изучение механизмов действия антифрикционных модификаторов МДО-покрытий методами микроскопии.....	63
<i>Углов В. В., Злоцкий С. В.</i> Стойкость к окислению 2D- и 3D-покрытий на основе системы Zr–Si–N .....	68
<i>Луценко Е. В.</i> Молекулярно-пучковая эпитекция гетероструктур III-нитридов и сканирующая зондовая микроскопия.....	72
<i>Айзикович С. М., Панфилов И. А., Лапина П. А.</i> Интерпретация результатов наноиндентирования в рамках упругой и упругопластической моделей основания.....	74

### Секция 1

#### ФИЗИКА И МЕХАНИКА МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

<i>Скороходов Е. В., Татарский Д. А., Пашенькин И. Ю., Фраерман А. А., Миронов В. Л.</i> Исследование гиротропной моды колебаний магнитных вихрей методом магнитно-резонансной силовой микроскопии .....	77
<i>Лашкова А. К., Гайнутдинов Р. В., Толстихина А. Л., Ширяев А. А., Иванова А. Г., Шут В. Н., Кашевич И. Ф., Мозжаров С. Е.</i> Структура сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата с послойным введением примесей типа внедрения по данным СЗМ .....	80
<i>Волков С. С., Васильев А. С., Николаев А. Л., Лапицкая В. А.</i> Математическое моделирование наноиндентирования покрытий .....	85



Бунин И. Ж., Кочанов А. Н. Исследование поверхности разрушения геоматериалов методами АСМ, РЭМ, микро- и наноиндентирования.....	89
Корнев Ю. В., Валиев Х. Х., Гилязова Р. Ф., Муромцев Д. Н., Власов А. Н., Карнет Ю. Н. Оценка параметров микроструктуры эластомерных композитов с частицами технического углерода различной дисперсности методом СЗМ .....	94
Абетковская С. О., Чижик С. А. Комплексное влияние характеристик зонда, материала и амплитуды колебаний пьезогенератора на режим колебаний зонда в динамической полуконтактной атомно-силовой микроскопии.....	99
Войтик О. Л., Делендик К. И., Коляго Н. В., Ковальчук Е. В., Роцин Л. Ю. Подход к прецизионному изготовлению микроструктур типа «квадрат» с использованием фотолитографии и электрохимии.....	104
Долгополова Л. Ю., Леднов А. С., Наседкин А. В. Анализ эффективных модулей трансверсально-изотропных термоупругих материалов со случайной наноразмерной пористостью и возможности их идентификации по результатам экспериментов по наноиндентированию .....	109

## Секция 2

### ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Косарева Е. К., Ананьев И. В., Пивкина А. Н., Далингер И. Л., Мееров Д. Б., Муравьев Н. В. Исследование анизотропии механических свойств кристаллических энергетических материалов методами атомно-силовой микроскопии .....	114
Лобанова Н. Р., Ефремов Ю. М., Костюк С. В., Котова С. Л., Шпичка А. И., Тимашев П. С. Характеризация морфо-механических свойств термочувствительных микрогелей на основе р(NIPAM) методом атомно-силовой микроскопии .....	117
Гуцина Е. В., Родиончикова А. Д., Дунаевский М. С., Шмидт Н. М. Исследование методами СЗМ тонких слоев 2D-материалов на поверхности графен/SiC.....	121
Дунаевский М. С., Алексеев П. А., Фурасова А. Д., Саранин Д. С., Теруков Е. И. Исследование методами СЗМ структурных неоднородностей тонких перовскитных пленок CsFAPbI <sub>3</sub> .....	126
Сидский В. В., Семченко А. В., Тюленкова О. И., Малютина-Бронская В. В. Анализ морфологии пленок оксида цинка, легированных магнием, полученных золь-гель методом Войнилович А. Г., Шохонов Д. А., Микулич В. В., Луценко Е. В. Использование сканирующей зондовой микроскопии для определения дефектов и шероховатости III-N/4H-SiC(0001) транзисторных гетероструктур .....	134
Котов Д. А., Логунов К. Т., Лапицкая В. А., Аксютин А. В. Изменение морфологии поверхности стекла посредством обработки в ионном пучке и потоках плазмы при пониженном и атмосферном давлении .....	139
Баранова А. С., Мельникова Г. Б., Сапсальёв Д. В., Толстая Т. Н., Чижик С. А., Корольков И. В., Жуманазар Н. Н., Здоровец М. В. Структура и смачиваемость ПЭТФ ТМ, модифицированных двухслойными покрытиями полиэтиленмин/поливинилкарбазол .....	143
Маханек А. А., Трухан Р. Э., Лапицкая В. А., Чижик С. А. Поправка в модель Герца при относительно больших глубинах индентирования .....	148
Сапсальёв Д. В., Мельникова Г. Б., Толстая Т. Н., Чижик С. А. Тонкопленочные покрытия состава поливинилкарбазол – полиметилметакрилат, сформированные методом спинкоатинга.....	152
Филатов С. А., Батырев Е. В., Долгих М. Н. Методы атомно-силовой микроскопии в исследованиях поверхности оптического кварцевого стекла .....	156

## ПОКРЫТИЯ, ПЛЕНКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЛОИ И ТРИБОПОВЕРХНОСТИ

<i>Муравьева Т. И., Щербакова О. О., Торская Е. В., Савватеев М. Н., Малышев В. Н.</i> Использование методов СЭМ и СЗМ при изучении МДО-покрытий на алюминиевых сплавах.....	160
<i>Щербакова О. О., Муравьева Т. И.</i> Использование электронной и зондовой микроскопии при изучении модифицированных морозостойких резин.....	166
<i>Lapitskaya V. A., Kuznetsova T. A., Warcholinski B., Gilewicz A., Khabarava A. V., Chizhik S. A., Hamzeleva T. V.</i> Microstructure and properties of Al–Cr–B–N coatings.....	171
<i>Муравьева Т. И., Щербакова О. О., Шпенев А. Г.</i> Изучение поверхности углеродных композитов после трибологических испытаний.....	174
<i>Николаев А. Л., Лапицкая В. А., Хабарова А. В., Волков С. С.</i> Структура и свойства покрытий AlN с различной стехиометрией, полученных методом реактивного магнетронного осаждения.....	179
<i>Щербакова О. О., Муравьева Т. И.</i> Исследование поверхности кремниевых пластин после травления методами СЭМ и СЗМ.....	184
<i>Буковский П. О., Демченко Д. В.</i> Исследование поверхности графитовой фольги методами СЗМ и оптической профилометрии.....	188
<i>Бабенко С. И., Брылева А. С., Канаев К. В., Кудрявцев О. А., Нигаматуллина Р. Р., Раянова К. А., Судакова А. Д., Комаров И. А.</i> Структурные и электрофизические особенности пленок оксида графена, восстановленных лазерным излучением.....	193
<i>Анофриев В. А., Антонов А. С., Кузьмин Н. Б., Афанасьев М. С., Семенова Е. М., Сдобняков Н. Ю.</i> Вариабельность фрактальных характеристик тонкопленочных структур металлов.....	198
<i>Суров В. О.</i> Фторирование поверхности Cu(111) при помощи молекул $C_{60}F_{18}$ и $CaF_2$ .....	202
<i>Быков А. А., Краснобородько С. Ю., Польщикова О. В., Журавлёв Д. А., Корнеева А. А., Высоких Ю. Е.</i> Модификация кантилевера атомно-силового микроскопа бор-углеродным покрытием.....	206
<i>Баран Л. В.</i> Морфология поверхности и механические свойства пленок фуллерит – селен.....	211
<i>Хабарова А. В., Лапицкая В. А., Чижик С. А., Николаев А. Л., Садырин Е. В., Волков С. С.</i> Влияние параметров осаждения магнетронным методом на структуру и физико-механические свойства покрытий TiN и AlN.....	215
<i>Сушкевич М. Д., Петрова Е. Г., Рогачев А. А., Данилова Д. А., Михалко А. М.</i> Морфология и электрическая проводимость полипиррольных покрытий, синтезируемых из газовой фазы при атмосферном давлении.....	219
<i>Калютик А. В., Соломянский А. Е., Походина Т. А., Матвеев Ю. В., Нгуен Тхан Дуонг, Тхай Тху Туй, Гиа Ву Пам, Ву Ке Оанх, Тран Даи Лам.</i> Композиционные покрытия из полиуретана, оксида цинка, полианилина и олигомеров октадецилтрихлорсилана.....	223
<i>Белявская М. А., Чикун Д. В., Гилевская К. С., Николайчук В. В., Хаинская Е. В.</i> Ультратонкие «умные» многослойные покрытия на основе биополимеров и их производных для изделий медицинского назначения.....	226
<i>Худoley А. Л.</i> Комплексная характеристика гидроабразивного микро- и наноизнашивания.....	231
<i>Барайшук С. М., Михалкович О. М., Муродов М. Х.</i> Исследование изменений структуры поверхности кремниевых солнечных элементов при потенциал-индуцированной деградации методом атомно-силовой микроскопии.....	234
	349

Беляк О. А., Колесников И. В., Максимов Д. В., Четверик М. М., Политыко К. Н. Теоретические аспекты моделирования механических свойств композиционных углеродных покрытий .....	238
---	-----

#### Секция 4

### ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ХИМИИ И МЕДИЦИНЕ

Безруков Н. А., Плескова С. Н. Морфо-механические изменения живых буккальных эпителиоцитов, исследованные методом сканирующей ион-проводящей микроскопии.....	242
Плескова С. Н., Безруков Н. А. Исследование миграции нейтрофилов в режиме реального времени методом высокоразрешающей сканирующей ион-проводящей микроскопии в модели экспериментальной септикопиемии.....	246
Шишков В. В., Ефремов Ю. М., Жук К. Р., Тимашев П. С. Морфо-механические характеристики внеклеточных везикул, выделенных из плазмы крови пациентов с множественной миеломой .....	250
Акованцева А. А., Шершнев И. В., Копылов А. С., Тимофеева В. А., Аксенова Н. А., Черкасова А. В., Тимашев П. С., Соловьева А. Б. Влияние сшивающего агента и способа модификации альгинатных носителей на структуру и физико-механические свойства поверхности .....	254
Фролова А. А., Куканова В. С., Дзамихова А. К., Аветисов С. Э., Ефремов Ю. М., Тимашев П. С., Котова С. Л. Биомеханические свойства лентикул, полученных из роговицы глаза при малоинвазивной хирургии ReLEx® SMILE®.....	258
Куканова В. С., Фролова А. А., Котова С. Л., Костюк С. В., Тимашев П. С. Особенности фазовых переходов в тонких пленках PNIPAM и его сополимеров, установленные методом атомно-силовой микроскопии .....	266
Ефремов Ю. М., Тимашев П. С. Методические аспекты картирования вязкоупругости клеток и многоклеточных структур методом АСМ .....	272
Садырин Е. В., Антипов П. Е., Кароткян Р. В., Лапицкая В. А., Хабарова А. В., Кренев Л. И. Оценка физико-механических и трибологических свойств современных стоматологических материалов неоднородной структуры и биологических тканей зуба в их окрестности.....	276
Байрамуков В. Ю., Анкудинов А. В., Халисов М. М., Ковалев Р. А., Варфоломеева Е. Ю. Применение методик атомно-силовой микроскопии в исследовании внутриядерной организации хроматина эукариот .....	280
Стародубцева М. Н., Шклярова А. Н., Челнокова И. А., Виллалба М. И., Крылов А. Ю., Надыров Э. А., Касас С. Влияние лекарственных средств на наномеханическое поведение клеток тройного негативного рака молочной железы.....	285
Шклярова А. Н., Челнокова И. А., Стародубцева М. Н. Оценка с помощью атомно-силовой микроскопии влияния на упругие свойства фибробластов облучения рентгеновским излучением <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i> .....	289
Гилевская К. С., Хаинская Е. В., Сидоренко А. В., Ахмедов О. Р. Исследование адсорбции бактериофагов на поверхностях, модифицированных биополимерами.....	294

## СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПРИБОРОВ, МЕТОДИК И МОДЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ-ДАННЫХ

<i>Логинов Б. А., Хрипунов Ю. В., Логинов В. Б., Логинов А. Б., Акинина В. С., Батунова Д. А., Пичугина А. В., Серенко А. С., Ульяева И. И., Шевченко Д. С.</i> Разрушение поверхности материалов в открытом космосе по кадрам с первого в мире космического сканирующего зондового микроскопа СММ-2000С .....	299
<i>Быков В. А., Матюшин Т. Г.</i> Сканирующая зондовая микроскопия сегодня – от микро- и нанoeлектроники до молекулярной биологии и медицины .....	302
<i>Морозов И. А.</i> Машинное обучение в расшифровке начального взаимодействия зонда АСМ с поверхностью .....	308
<i>Филатов С. А., Батырев Е. В., Чикунов В. В., Долгих М. Н.</i> Исследовательский комплекс для изучения нано- и микроразмерных структур биологических клеток .....	312
<i>Полуян Н. В., Трухан Р. Э., Чикунов В. В., Чижик С. А.</i> Оценка вибрационных воздействий в атомно-силовой микроскопии на базе МЭМС-устройства .....	317
ABSTRACTS .....	320
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ .....	344

Научное издание

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

**XIV Международная конференция,  
посвященная памяти Кузнецовой Татьяны Анатольевны  
Минск, 21–24 октября 2025 г.**

**СБОРНИК ДОКЛАДОВ**

Редактор *Н. Ю. Казакова*  
Художественный редактор *В. В. Домненков*  
Технический редактор *О. А. Ткачева*  
Компьютерная верстка *Н. И. Кашуба*

Подписано в печать 01.10.2025. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 28,6. Уч.-изд. л. 22,5. Тираж 120 экз. Заказ 189.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».  
Свидетельства о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя  
печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013, № 2/196 от 05.04.2017.  
Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск.