

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

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

СБОРНИК ДОКЛАДОВ



Минск
«Беларуская навука»
2012

УДК 53.086(082)
ББК 22.338я43
М54

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

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

ISBN 978-985-08-1483-8

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

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

РЕСУРСЫ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ БЕЛАРУСИ

А. И. Свириденюк

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

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

Таблица 1. Статистические данные международной конференции БелСЗМ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 2. Мировой рынок наноматериалов (первичных продуктов)

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

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

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

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

- интеллектуального потенциала, научно-производственной инфраструктуры и финансирования;

- природных материально-сырьевых ресурсов;

- международного взаимодействия.

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

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

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

- выполнение экспертных и образовательных функций [2].

Интеллектуальный потенциал, инфраструктура и финансирование.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Рассмотрим примеры, основанные на использовании *nanoSiO₂*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

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

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

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

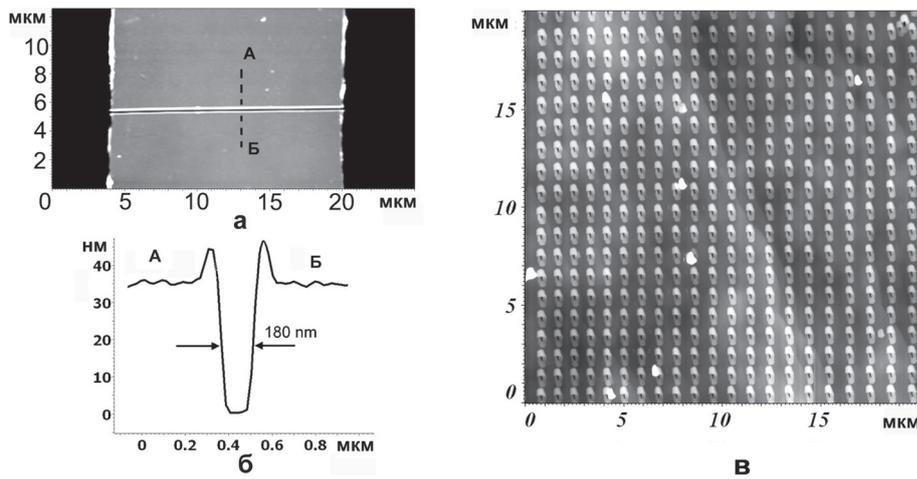


Рис. 1. АСМ-изображения литографических масок, полученных методом точечного нанондентирования в ПММА: *а* – наноканавка между двумя окнами для контактных площадок; *б* – профиль данной наноканавки вдоль линии АБ; *в* – маска из нанотверстий для последующего получения наночастиц

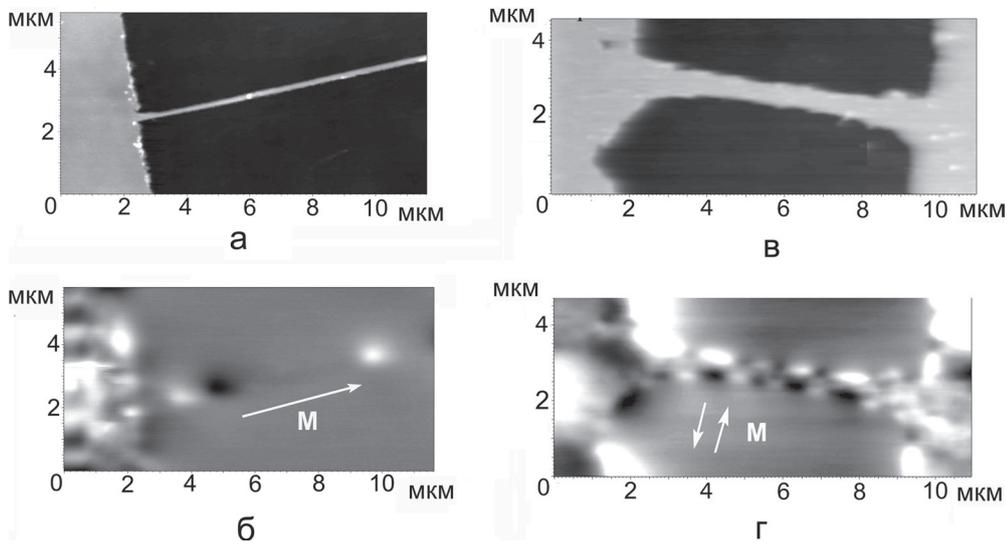


Рис. 2. АСМ-изображения (*а*, *в*) и соответствующие им МСМ-изображения (*б*, *г*) двух нанопроволок никеля шириной 170 нм (*а*, *б*) и 430 нм (*в*, *г*). Стрелками указано направление намагниченности в доменах

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

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

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

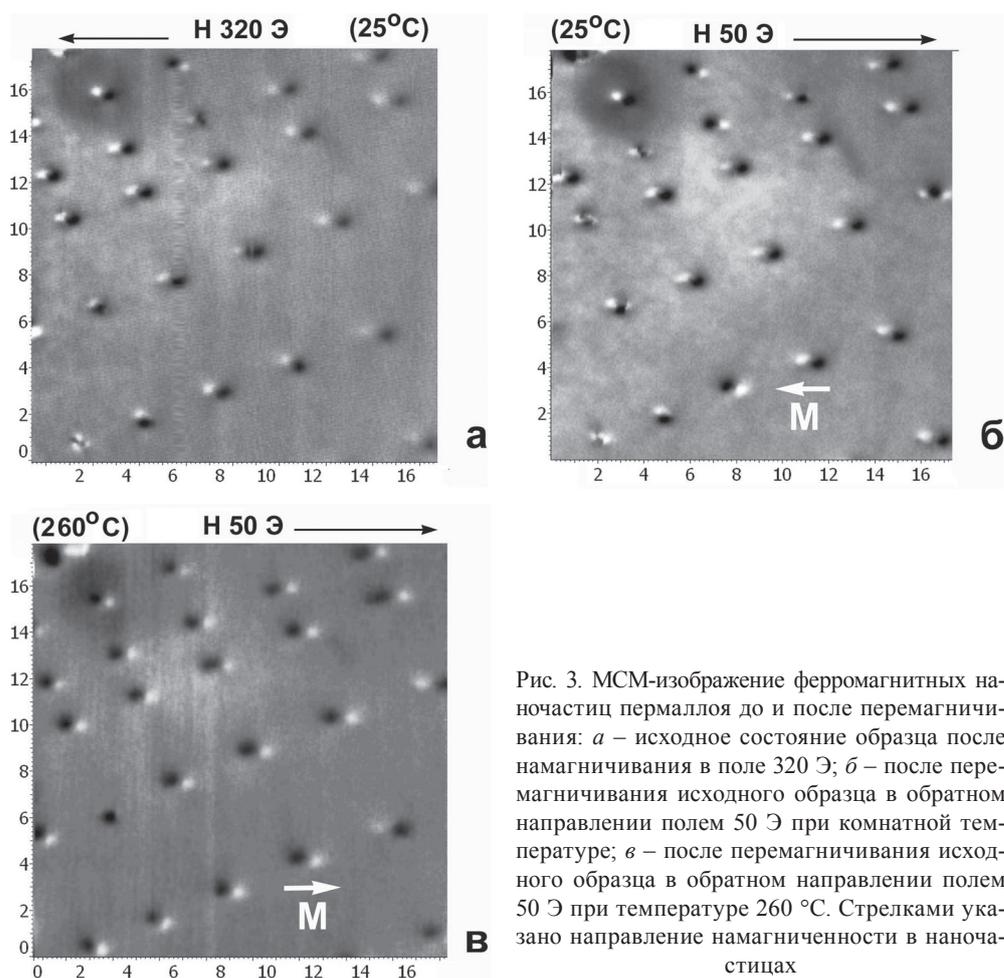


Рис. 3. МСМ-изображение ферромагнитных наночастиц пермаллоя до и после перемагничивания: *a* – исходное состояние образца после намагничивания в поле 320 Э; *б* – после перемагничивания исходного образца в обратном направлении полем 50 Э при комнатной температуре; *в* – после перемагничивания исходного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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В БЕЛАРУСИ

С. А. Чижик

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

МАГНИТНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ

В. Л. Миронов, О. Л. Ермолаева

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

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

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

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

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

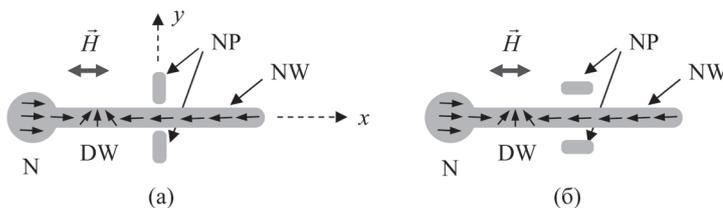


Рис. 1. Схематическое изображение NW–NP-систем: *a* – система I; *б* – система II

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

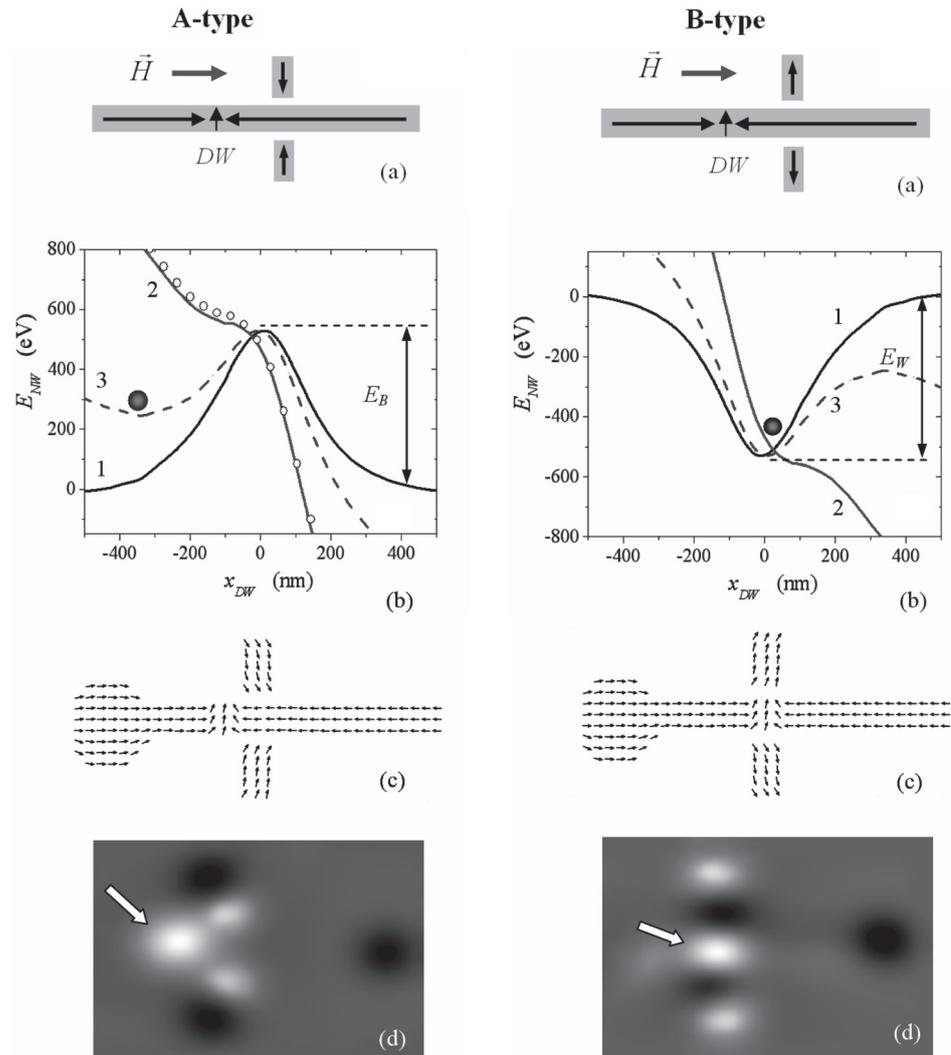


Рис. 2. Моделирование системы I: *a* – конфигурация намагниченности двух типов; *b* – соответствующие профили энергии системы для различных значений внешнего магнитного поля: 1 – энергия в нулевом магнитном поле; 2 – энергия в магнитном поле, равном полю депиннинга; 3 – энергия в поле, составляющем половину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

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

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

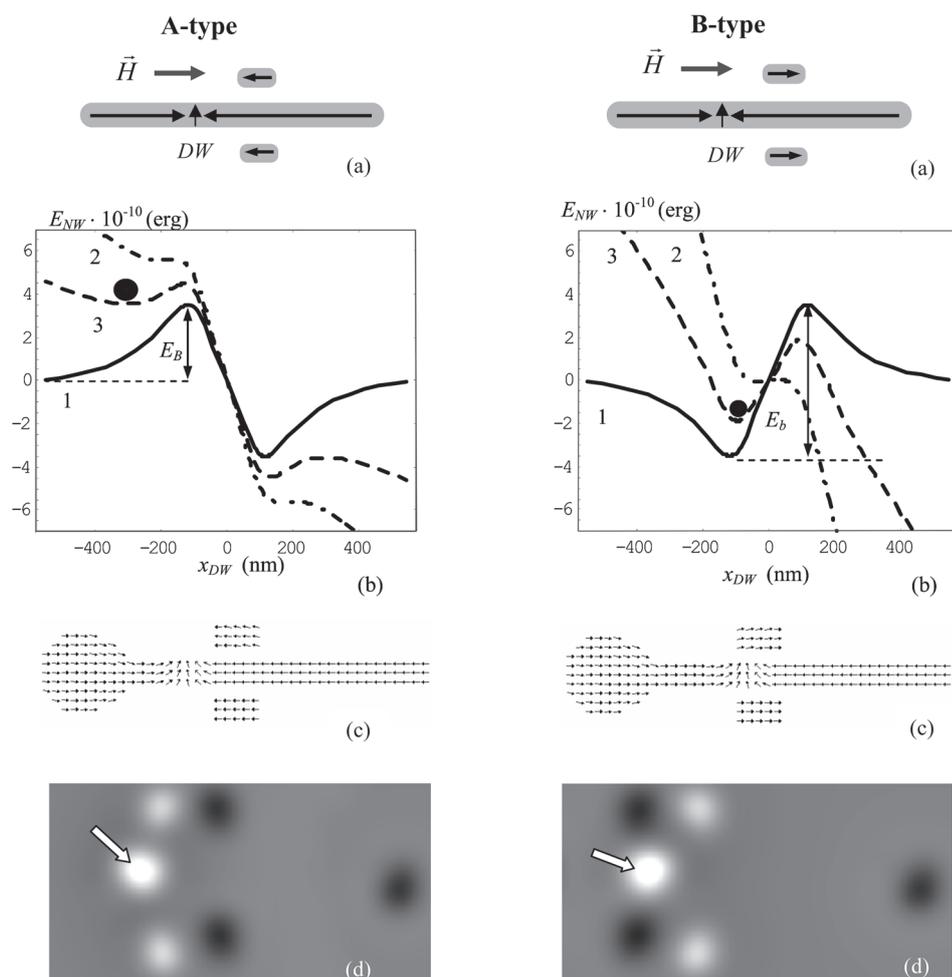


Рис. 3. Моделирование системы II. Обозначения те же, что и на рис. 2

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

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

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

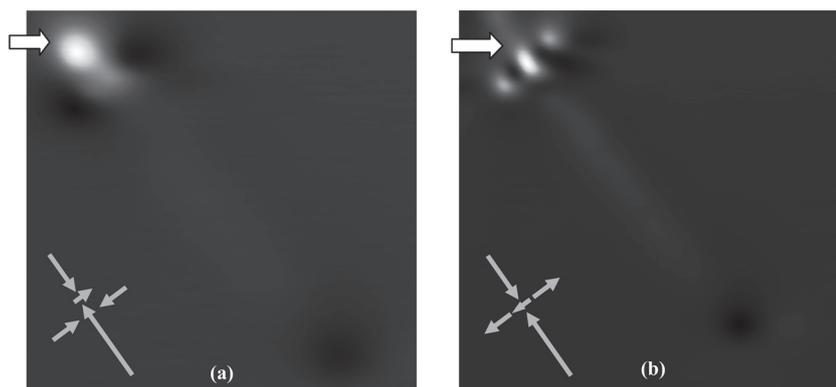


Рис. 4. МСМ-изображения системы I с различной конфигурацией магнитных моментов NP (указаны стрелкой слева вверху): *a* – пиннинг DW на барьере вблизи частиц; *b* – пиннинг в потенциальной яме между частицами. Пространственная конфигурация магнитных моментов NW и NP показана схематически (слева внизу)

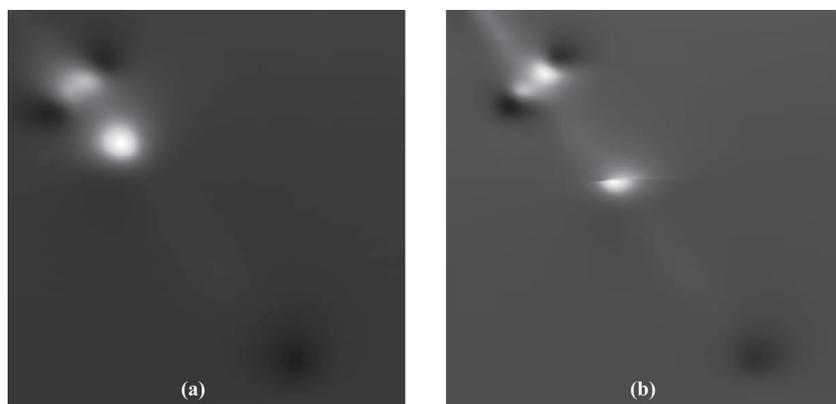


Рис. 5. Последовательные МСМ-изображения системы I, демонстрирующие смещение DW под действием поля МСМ зонда: *a* – DW смещена зондом из области пиннинга на магнитных NP; *b* – новое положение DW после дополнительного смещения

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

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

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

Список использованных источников

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

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Изучение топографии поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов бинарных и тройных наносистем на поверхности твердотельных подложек (слюда и стекла), проводили методом АСМ на приборе «Nanotop NT-206» («Микротестмашины», Беларусь). Каплю раствора наносили на подложку и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Измерения проводили в контактном и полуконтактном режимах в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов CSC38 и NSC11. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью программы «Surface Explorer».

Результаты и их обсуждение. При нанесении полимерных наноструктур из раствора на твердотельные подложки для исследования в АСМ необходимо учитывать целый ряд факторов, которые существенно влияют на структурно-морфологические характеристики наблюдаемых структур, что осложняет анализ результатов, затрудняет их воспроизводимость и может приводить к артефактам. Большое влияние при этом оказывают процессы нанесения и высушивания тонких пленок, сопровождаемые неконтролируемым изменением локальных концентраций препарата, неполное удаление растворителя, присутствие воды на подложке с адсорбированными макромолекулярными агрегатами, а также характер взаимодействия с подложкой.

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

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

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

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

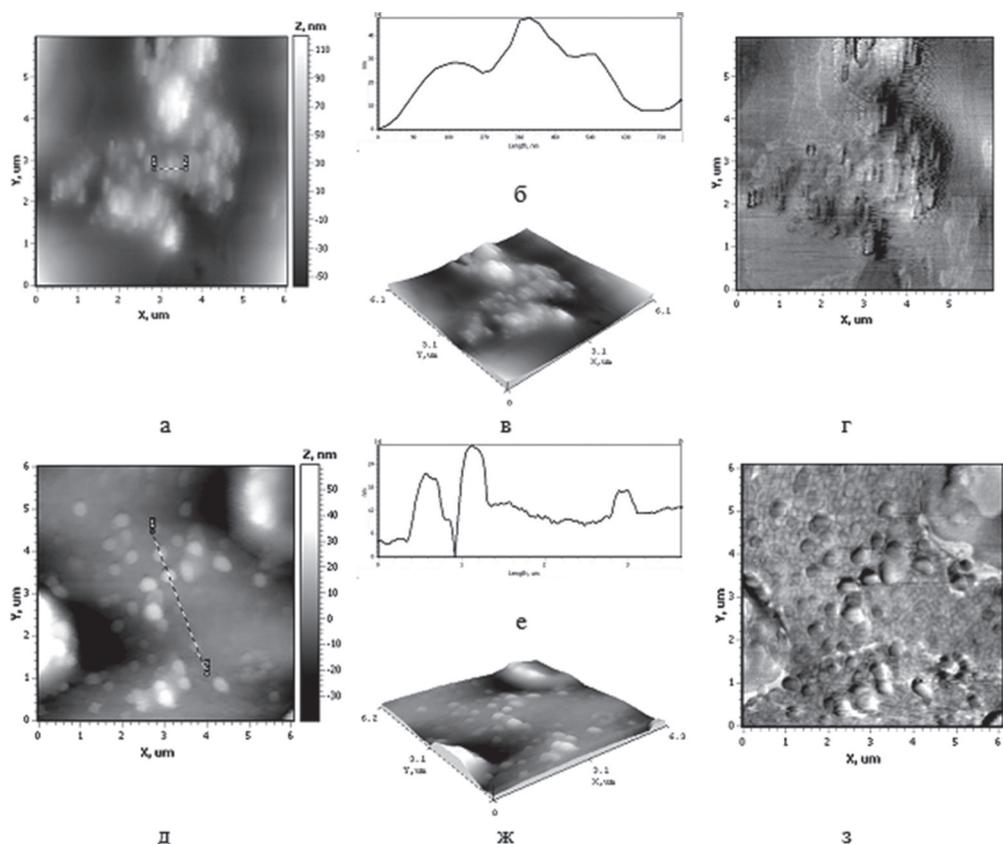


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности тонкой пленки наносистемы $\text{Se}/\text{ФД}$, полученной из водного раствора на слюде (а–г) и на стекле (д–з): а, д – топография поверхности; б, е – профили выделенных участков; в, ж – 3D-изображения; г, з – контраст латеральных сил

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

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

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

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

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

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

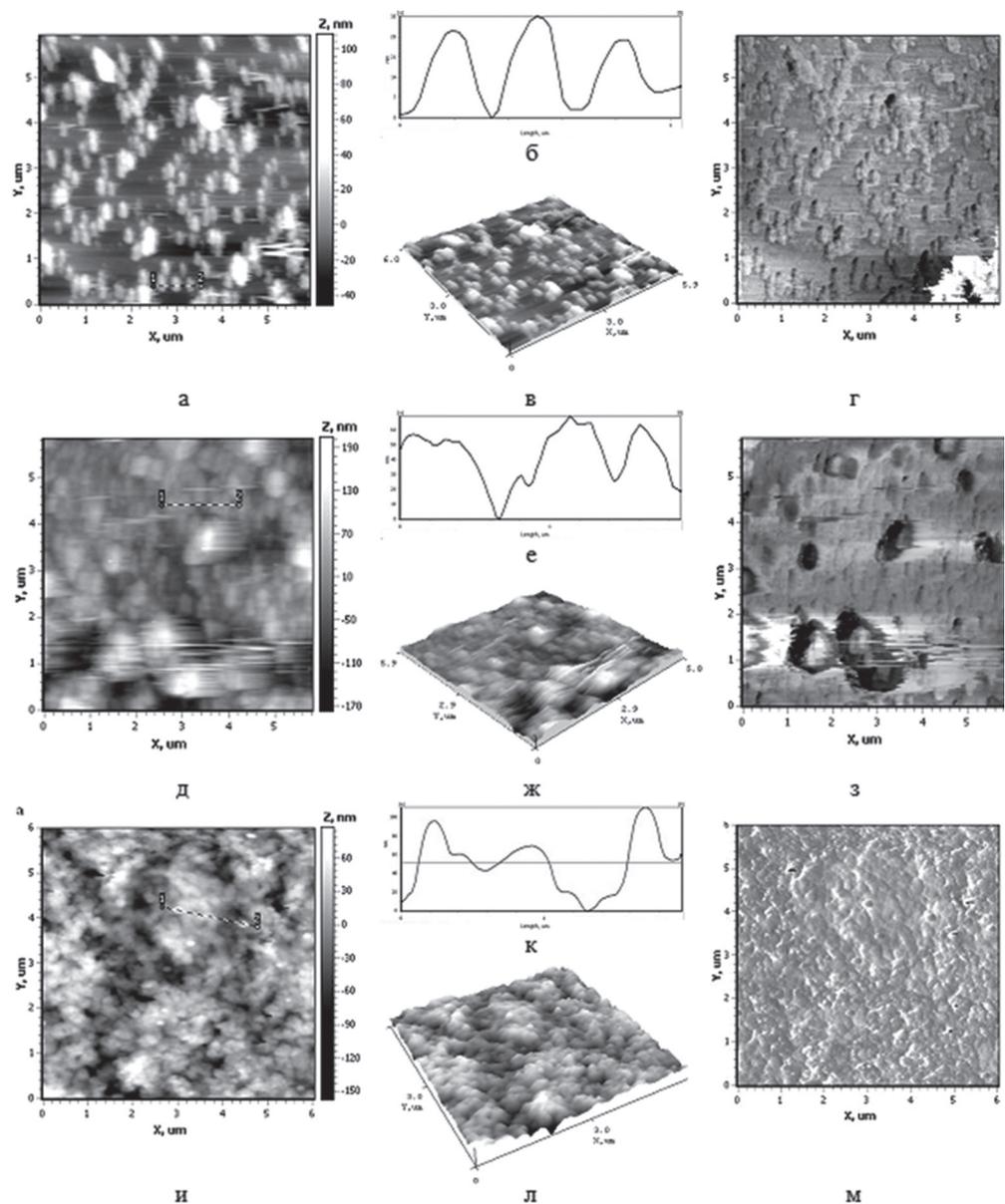


Рис. 2. АСМ изображения поверхности тонких пленок наносистемы ZnSe/ПМАК, полученных из водного раствора на слюде (а-г) и на стекле (д-з), и системы Se/ПМАК, полученной из водного раствора на стекле (и-м); а, д, и – топография поверхности; б, е, к – профили выделенных участков; в, ж, л – 3D-изображения;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

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

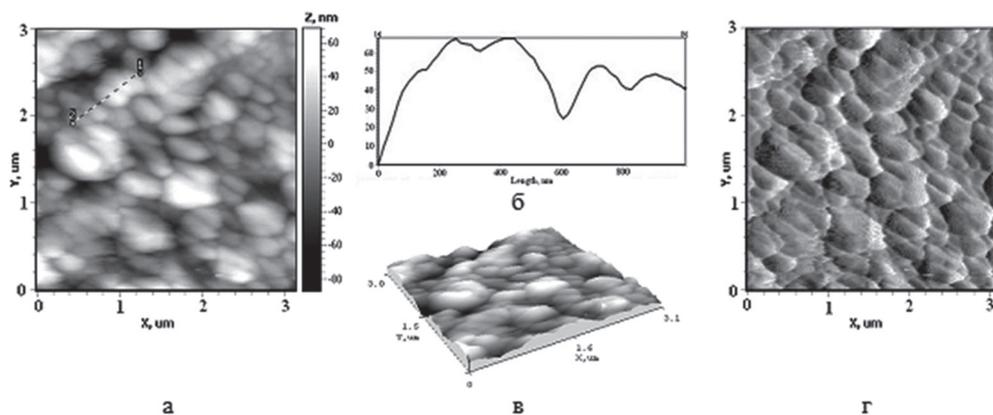


Рис. 3. АСМ изображения поверхности тонкой пленки тройной наносистемы ZnSe/ПМАК/ФД, полученной из водного раствора на блюде (a – d); a – топография поверхности; b – профиль выделенного участка; c – 3D-изображение; d – контраст латеральных сил

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

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

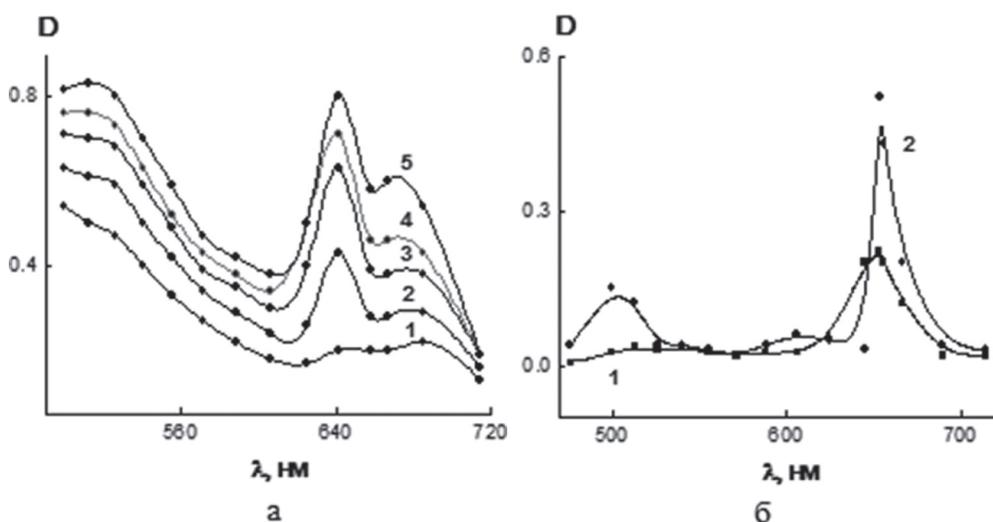


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ для: a – наносистемы Se/ФД с содержанием ФД 1 мкл (кривая 1); 2 мкл (кривая 2); 3 мкл (кривая 3); 4 мкл (кривая 4); 5 мкл (кривая 5); b – исходного ФД (кривая 1) и тройной наносистемы ZnSe/ПМАК/ФД (кривая 2)

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

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

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

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

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

¹Hue University of Sciences, Hue city, Vietnam

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

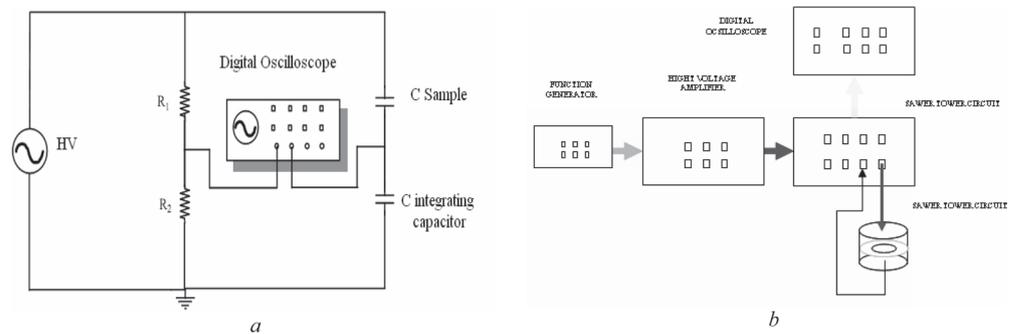


Fig. 1. Schemas of the Sawyer–Tower loop system: *a* – theoretical blocks; *b* – building blocks

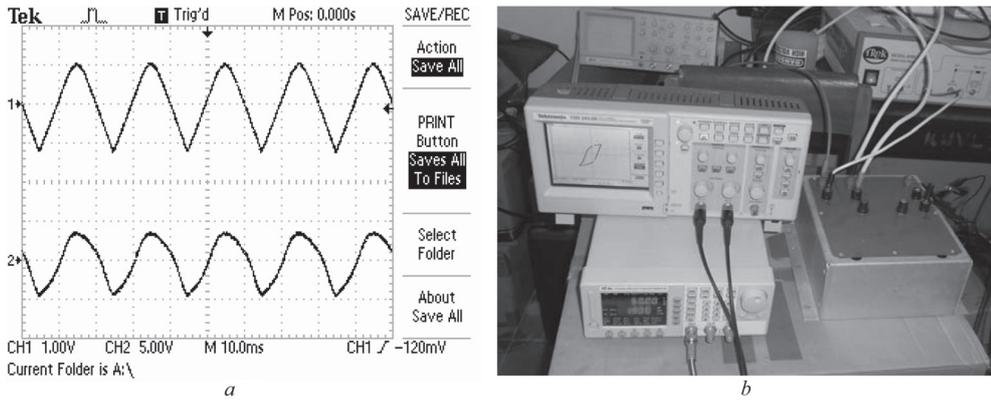


Fig. 2. Picture of the modulation of the stimulus triangular wave on the ferroelectric capacitor (a); the measure system and the result of hysteresis loop on oscilloscope (b)

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

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

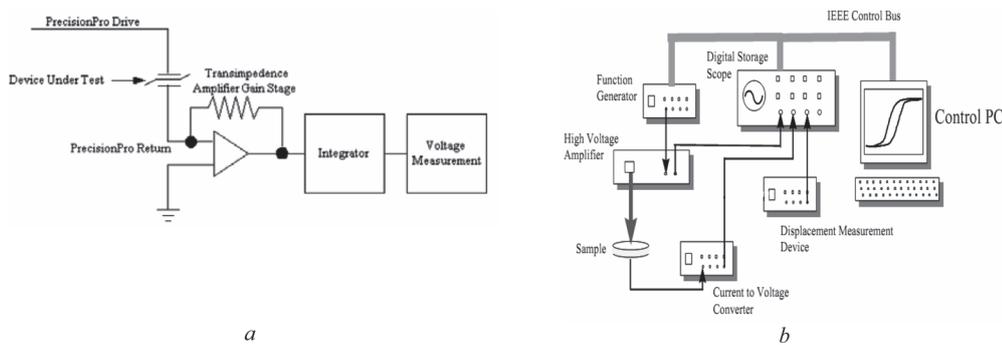


Fig. 3. Principle of the VGMS (a); the Radiant Technologies RT66A system with the VGMS (b)

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

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

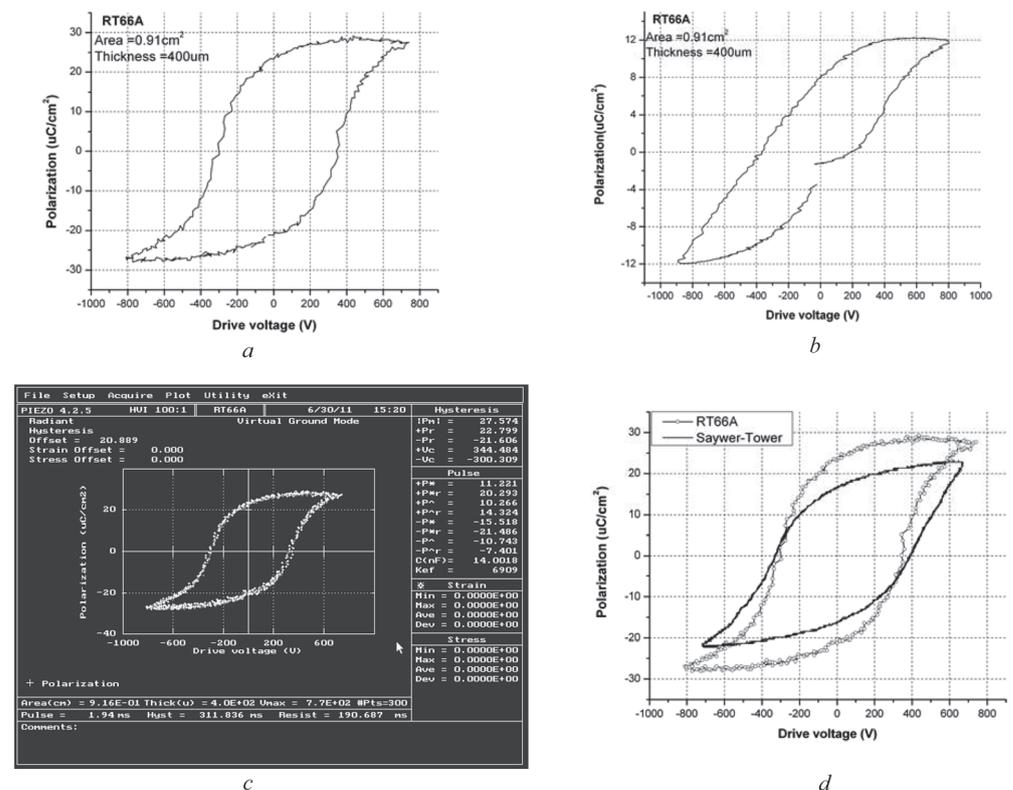


Fig. 4. Hysteresis loops of ceramics with «soft» (a) and «hard» (b) variations using RT66A system, the program to define the parameters of a hysteresis loop (c), the comparison results of the RT66A and the Sawyer–Tower circuits (d)

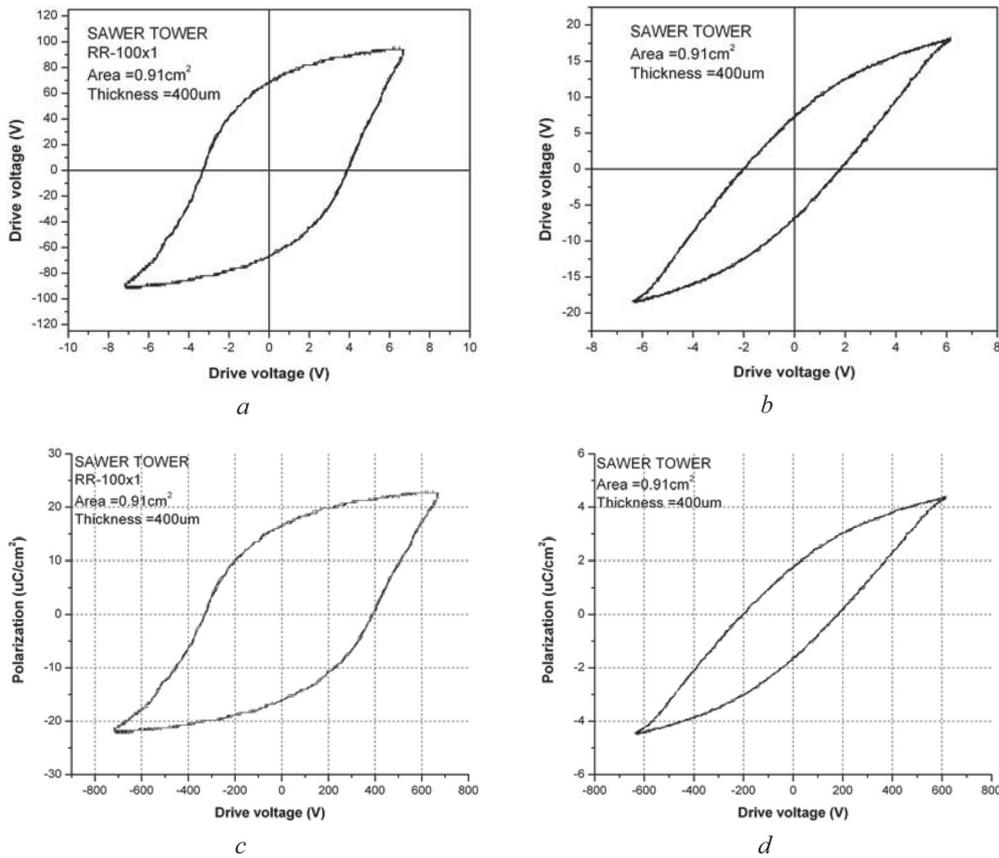


Fig. 5. Hysteresis loops of ceramics with «hard» (a) and «soft» (b) variations using Sawyer–Tower; the data which are processed to defining the parameters of a hysteresis loop (c, d)

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

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

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

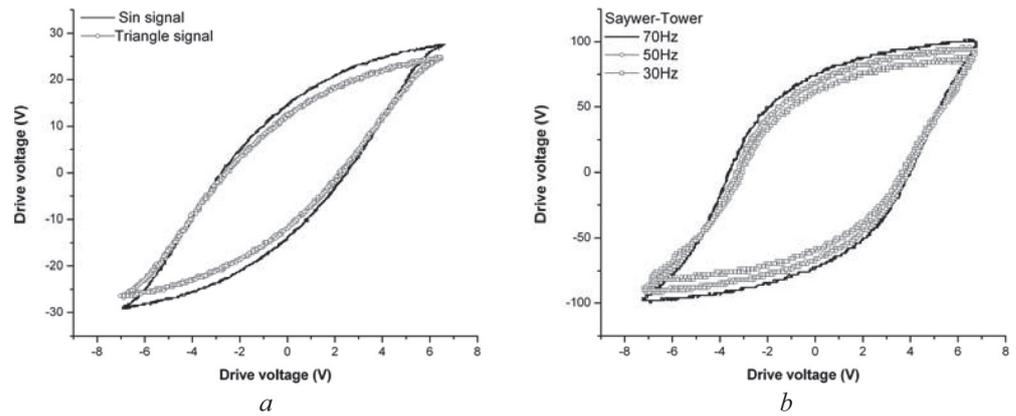


Fig. 6. The hysteresis loops: *a* – the different input signals; *b* – the different frequencies

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

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

References

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

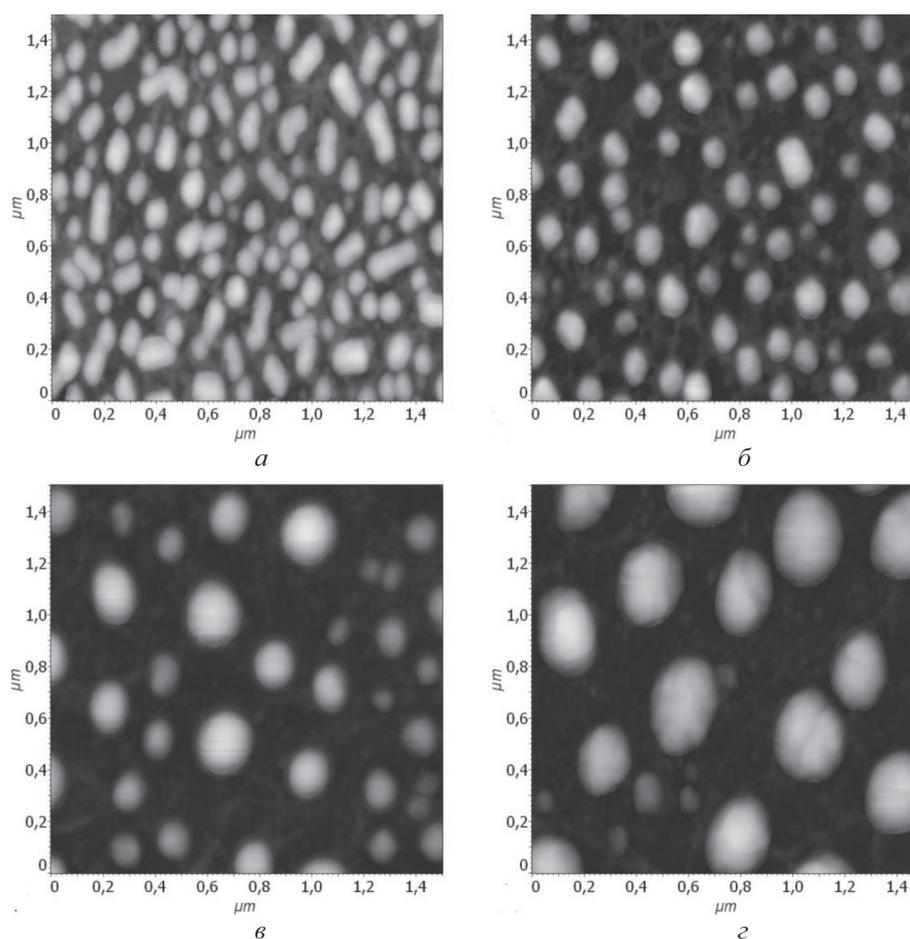


Рис. 1. МПО-изображения пленки P[VDF-TrFE], демонстрирующие рост нанокристаллов в зависимости от времени отжига: *a* – начальная стадия отжига; время отжига: *б* – 1 мин; *в* – 4 мин; *з* – 6 мин

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

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

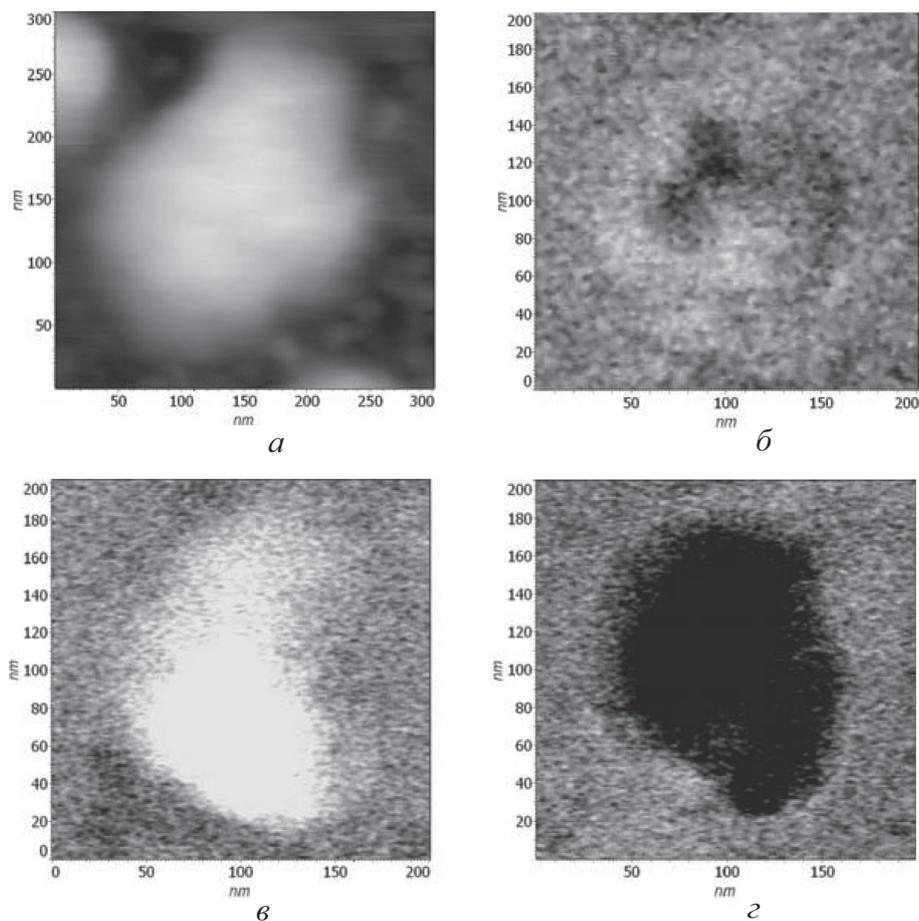


Рис. 2. Переключение нанокристалла: *а* – топографическое АСМ-изображение; МПО-изображения: *б* – исходное; *в* – после подачи напряжения +10В; *г* – после подачи напряжения –10В

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

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

ОПТОВОЛОКОННЫЙ ЗОНД ДЛЯ БЛИЖНЕПОЛЕВОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОЛИТОГРАФИИ

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

¹*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
²*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь*

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

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

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

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

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

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

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

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

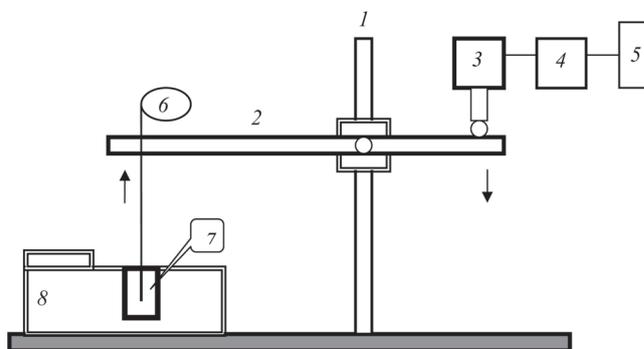


Рис. 1. Установка динамического химического травления оптического волокна: 1 – стойка штатива; 2 – рычаг; 3 – толкатель двигателя постоянного тока; 4 – драйвер двигателя постоянного тока; 5 – персональный компьютер; 6 – оптоволокно; 7 – кювета с плавиковой кислотой; 8 – термостат

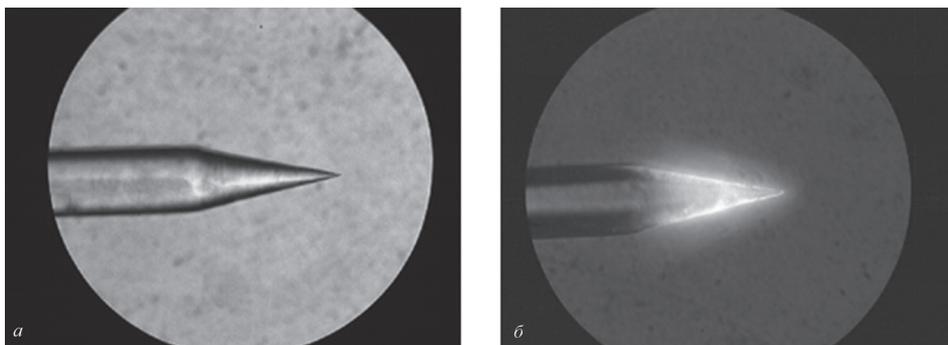


Рис. 2. Заостренная часть конуса оптоволокна OPTRAN UV 400/ 440/470P (а) при введении излучения (б)

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

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

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

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

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

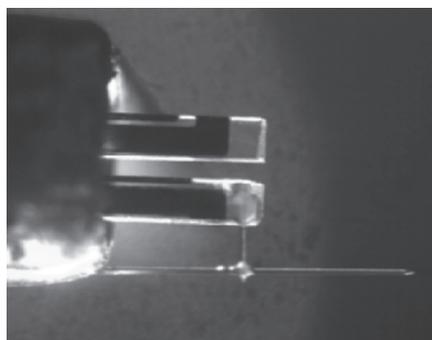


Рис. 3. Датчик силы на основе кварцевого камертона и оптоволоконного зонда нового типа на основе волокна OPTRAN UV 400

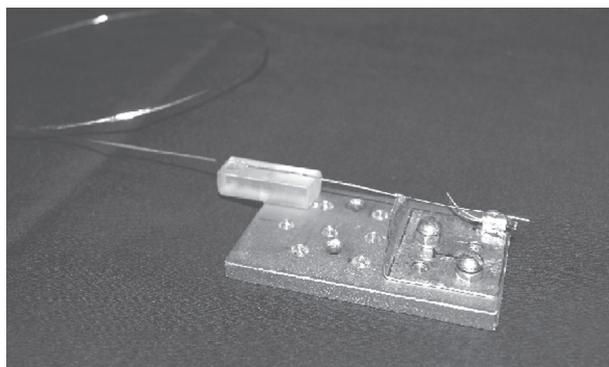


Рис. 4. Конструкция датчика силы на основе кварцевого камертона и оптоволоконного зонда нового типа на основе волокна OPTRAN UV 400

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

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

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

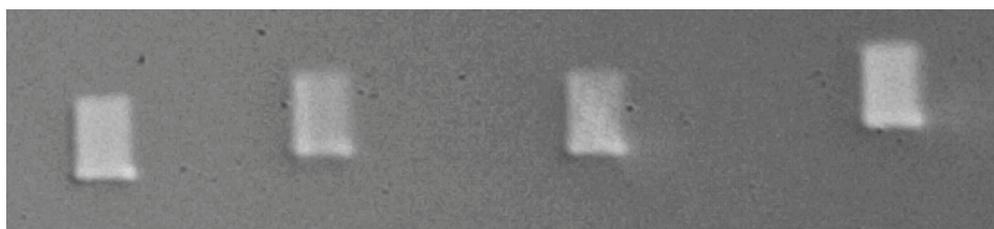


Рис. 5. Изображения, записанные на фоторезисте. 40×60 мкм

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

Список использованных источников

1. Tseng, A. A. Recent developments in nanofabrication using scanning near-field optical microscope lithography / A. A. Tseng // *Optics & Laser Technology*. – 2007. – Vol. 39. – P. 514–526.
2. Karrai, K. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes / K. Karrai, R. D. Grober // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 1842.
3. Karrai, K. Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes / K. Karrai, R. D. Grober // *Ultramicroscopy*. – 1995. – Vol. 61, N 1. – P. 197–205.
4. Double-resonance probe for near-field scanning optical microscopy / A. P. Cherkun [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2006. – Vol. 77. – P. 033703.
5. Чикунов, В. В. Разработка сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа для биофизических исследований / В. В. Чикунов, В. М. Ясинский // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии* : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова ; редкол.: С. А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 144–148.
6. Сенсор поверхности для сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа : пат. 7345 Респ. Беларусь, МПК8 G 01 M 15/00 / В. М. Ясинский, А. Г. Смирнов, А. А. Рыжевич ; заявитель ГНУ «Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси» – № u20101030 ; заявл. 09.12.10 ; опубл. 30.06.11 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2011. – № 3. – С. 223–218.

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

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

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

*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

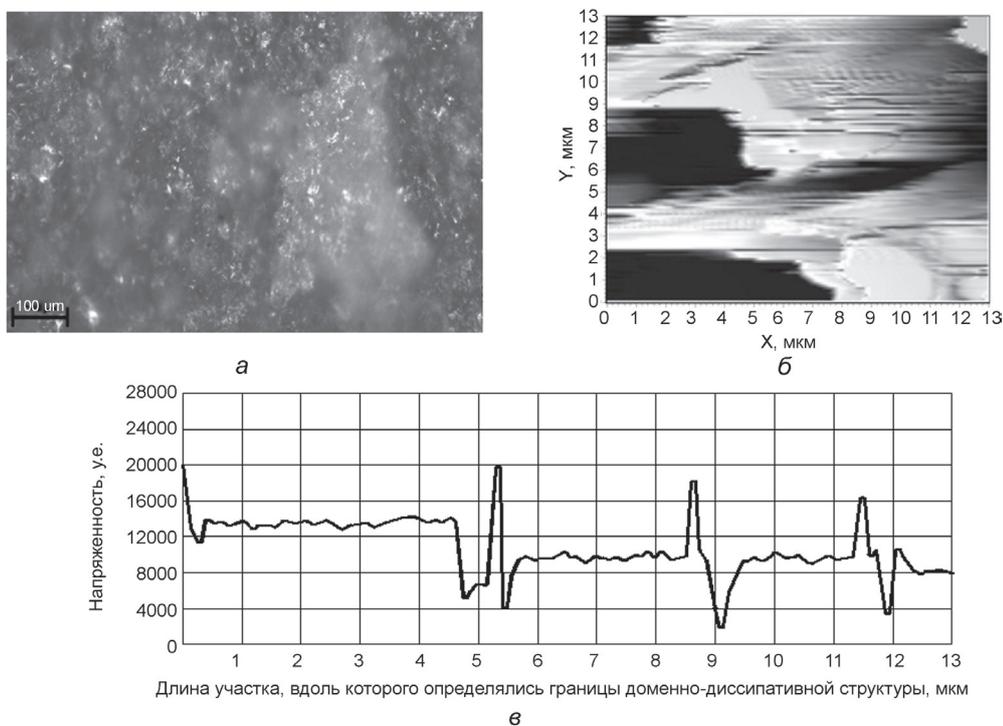
Исследования поверхности элементов из пьезоэлектрической керамики, а также изучение границ образованных структур после комбинированной электронной микрообработки проводили с применением растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (Япония) в центре коллективного пользования украинского представительства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

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

чительных структурных и химических изменений в результате такого воздействия.

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

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



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

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

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

Список использованных источников

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

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

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

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

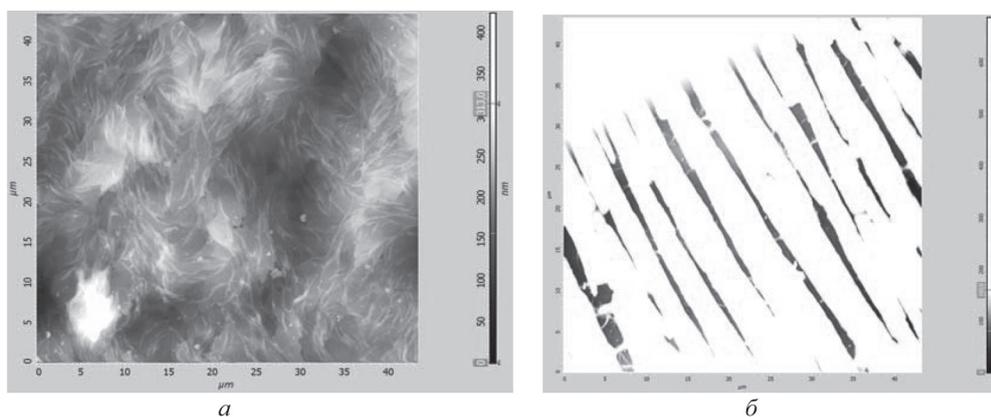


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности прозрачной пленки с углеродными нанотрубками, осажденными из ПАВ на поверхность ПЭН из раствора: *а* – ЦТАБ; *б* – ДСН

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

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

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

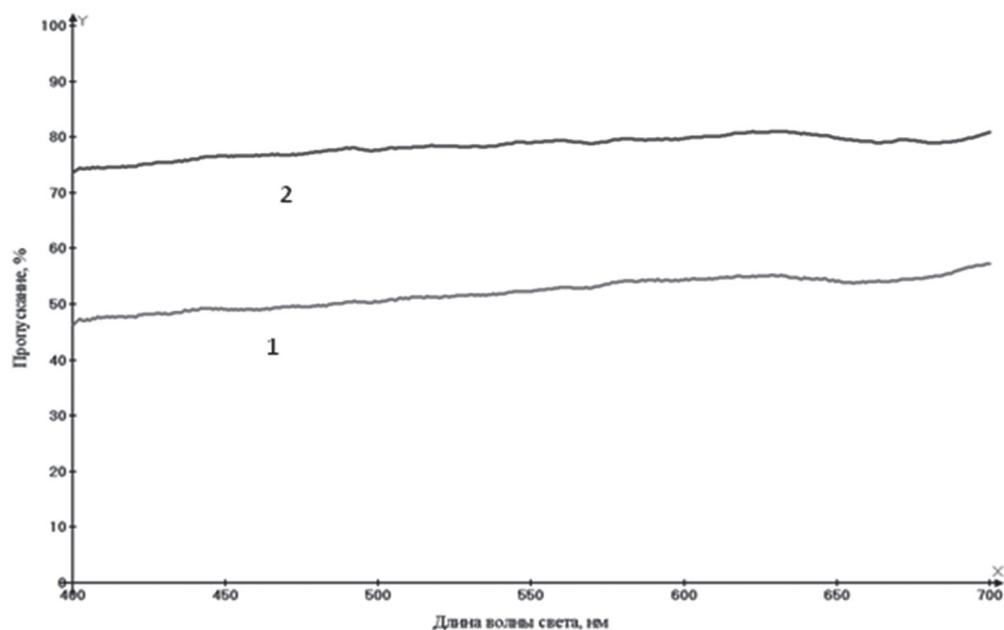


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны видимого света для структуры с ОСНТ, осажденными из раствора: 1 – ЦТАБ; 2 – ДСН

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

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

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

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

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

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

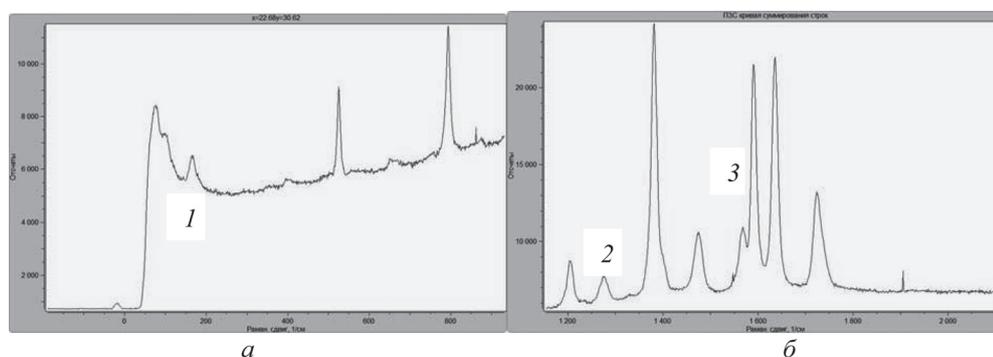


Рис. 3. Спектры углеродных нанотрубок, осажденных из растворов поверхностно-активных веществ: *а* – радиальная дышащая мода углеродных нанотрубок (1); *б* – область D-пика углеродных нанотрубок (2, 3), характерная для функционализированных нанотрубок

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

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

С. В. Стецюра, И. В. Маляр

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

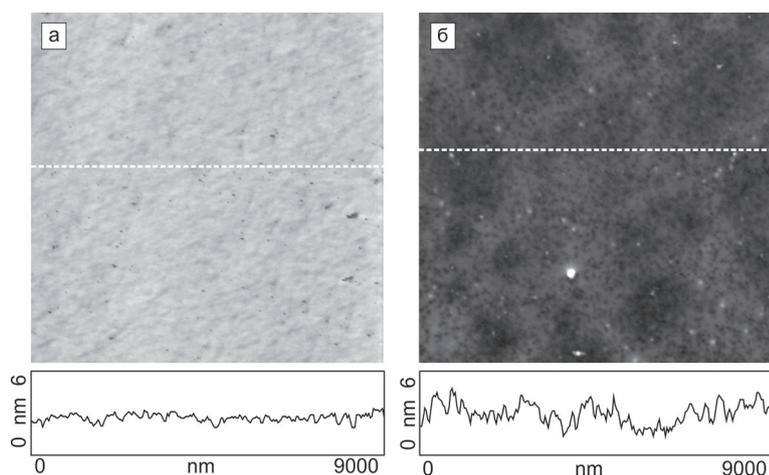


Рис. 1. АСМ-изображения и поперечные сечения монокристаллической кремниевой подложки *n*-типа: *a* – после кипячения в перекисно-аммиачном растворе; *б* – с последующим осаждением слоя ПЭИ

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

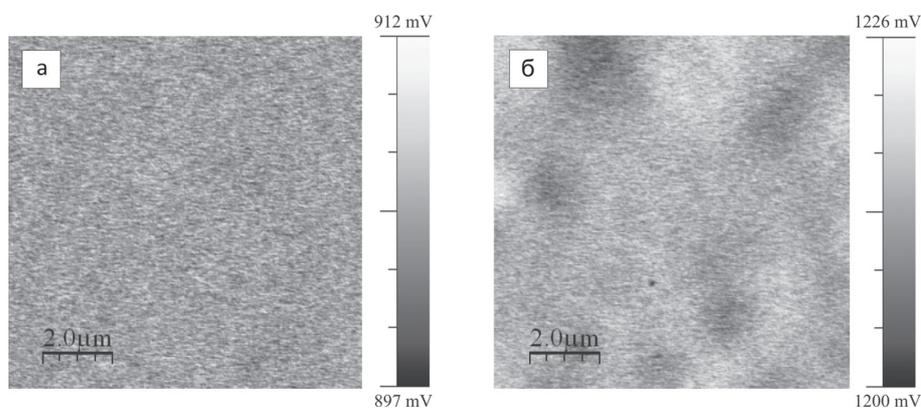


Рис. 2. СМЗК-изображения кремниевой подложки *n*-типа: *a* – после кипячения в перекисно-аммиачном растворе; *б* – с последующим осаждением слоя ПЭИ

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

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

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

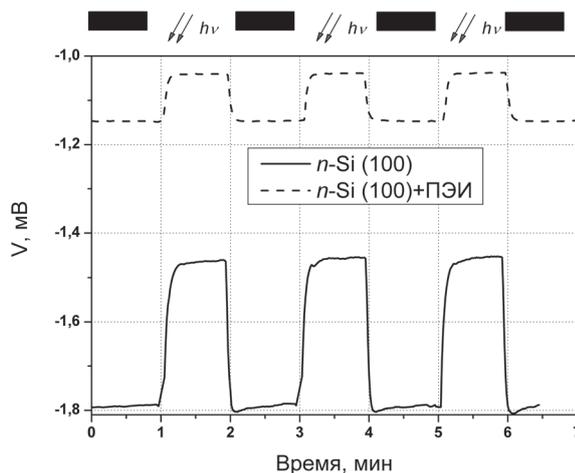


Рис. 3. Изменение потенциала относительно золотого зонда во времени при импульсном освещении, измеряемое методом зонда Кельвина. Измерения проводились для подложек n -Si после кипячения в перекисно-аммиачном растворе (сплошная линия) и после осаждения ПЭИ (пунктирная линия)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК

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

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

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

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

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

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

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

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

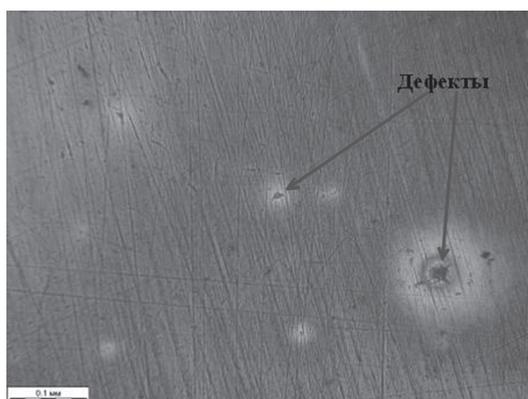


Рис. 1. Поверхность образца с оксидной пленкой и дефектами в исходном состоянии

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

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

Таблица 1. Нанорельеф образцов различных оксидных пленок, нм

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

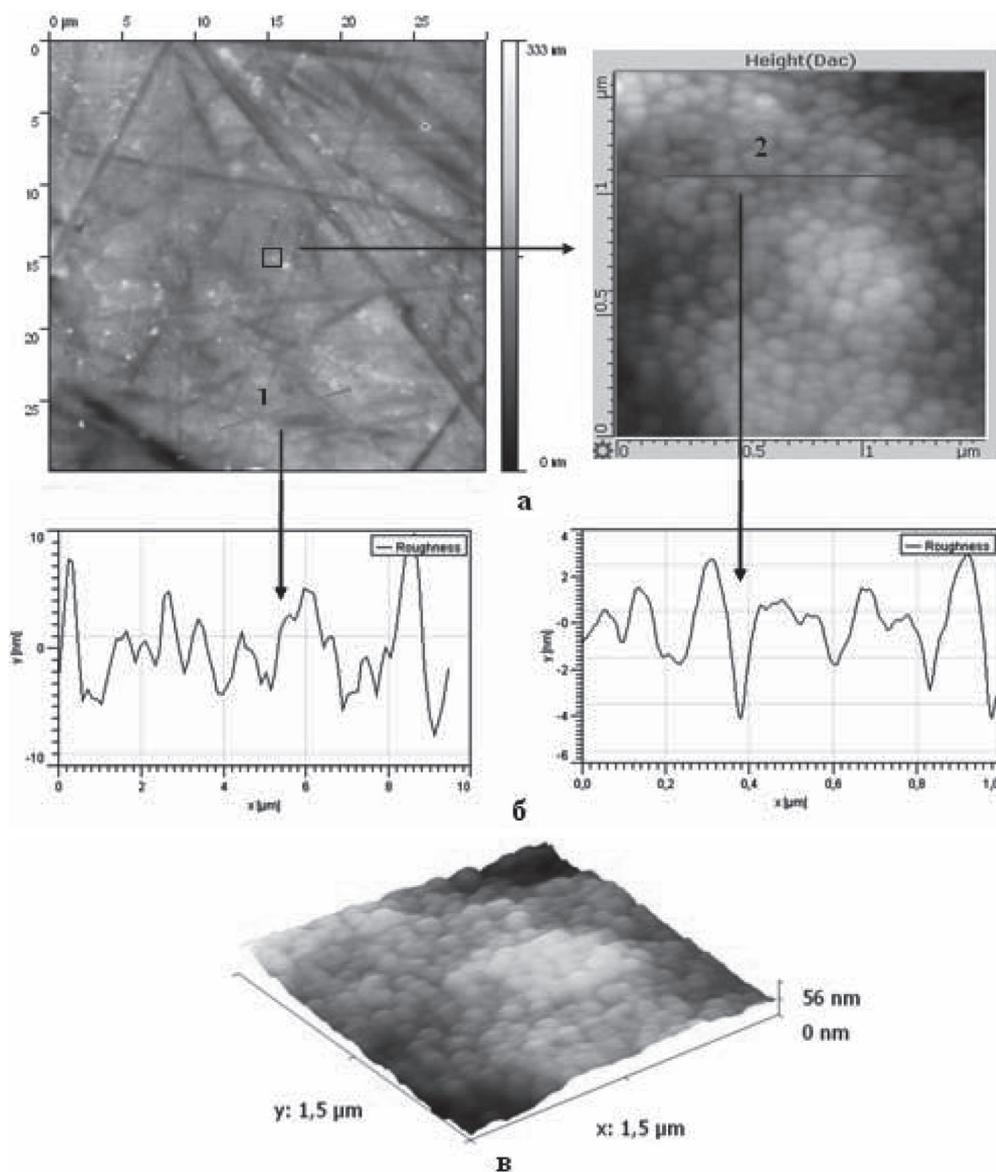


Рис. 2. Морфология поверхности и шероховатость двухслойного образца «слой оксида Al + слой оксида Cu» в исходном состоянии: а – исследование поверхности в микродиапазоне и нанодиапазоне; б – профилограммы в микродиапазоне и нанодиапазоне; в – 3D-поверхность в нанодиапазоне

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



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

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

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

Таблица 2. Нанорельеф при испытаниях в смазочной среде

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

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

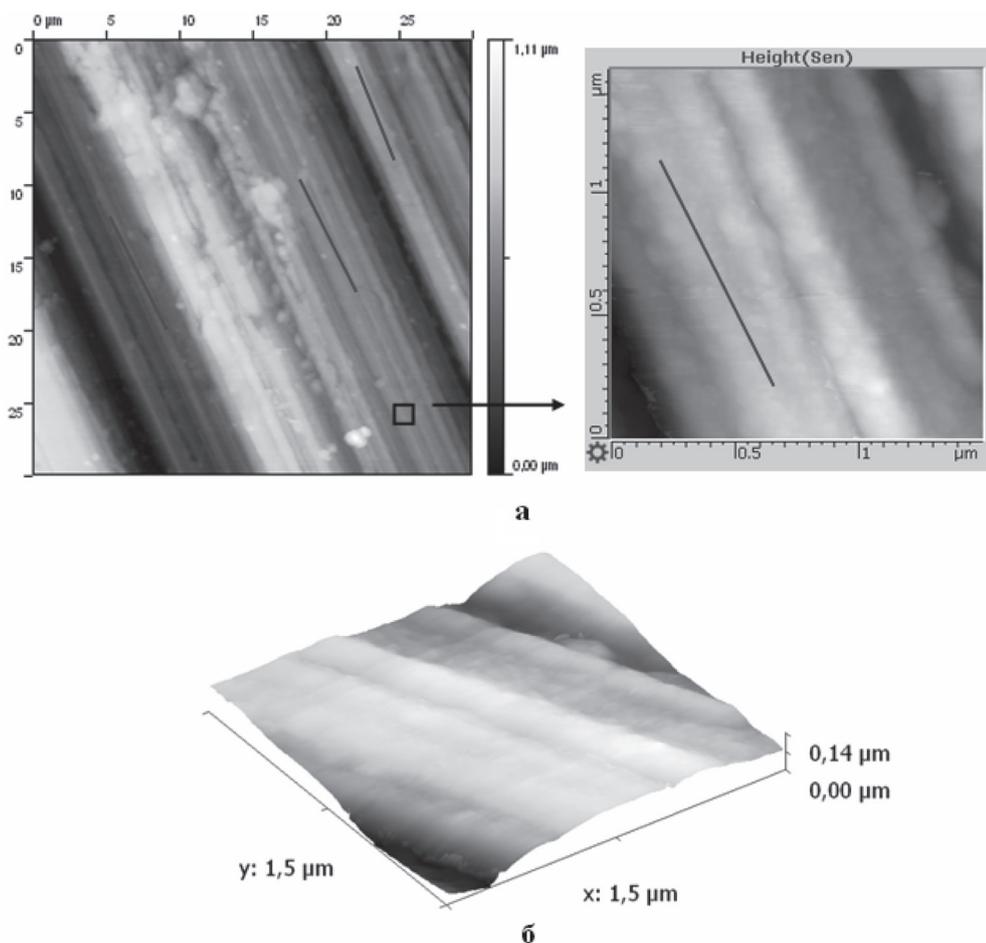


Рис. 4. Морфология поверхности образца двухслойного оксида Al+Cu после испытаний в смазке: а – исследование поверхности в микродиапазоне и нанодиапазоне; б – 3D-поверхность в нанодиапазоне

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

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

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

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

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

Таблица 3. Трибологическое испытание покрытий

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

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

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

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

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

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

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

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

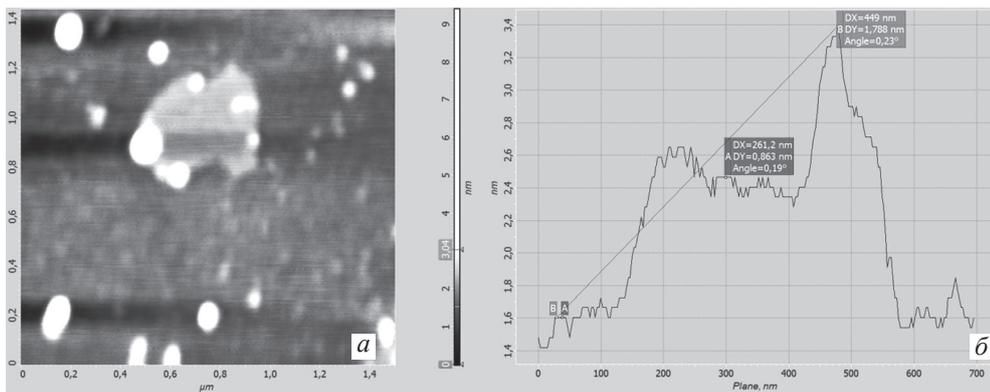


Рис. 1. АСМ-изображение двухслойного графена (а), сечение, высота плато – 0,86 нм (б)

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

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

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

Метод массового определения толщины мультиграфеновых пакетов.

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

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

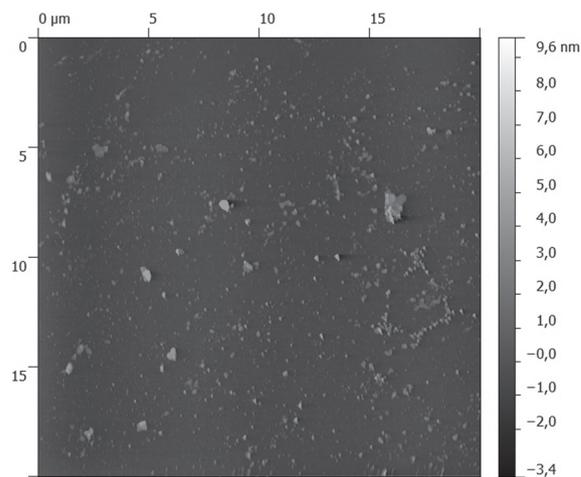


Рис. 2. АСМ-изображение с помеченными по порогу зернами

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

В. В. Прохоров

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

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

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

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

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

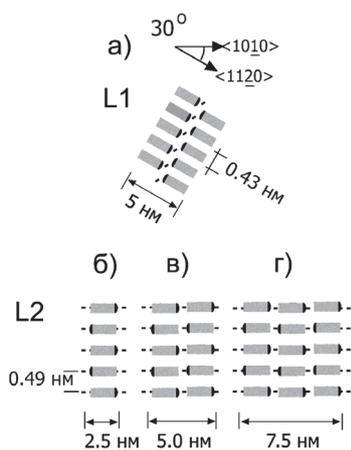


Рис. 1. Структурные модели ламелей L1 и L2 на графите (черными точками обозначены водородные связи)

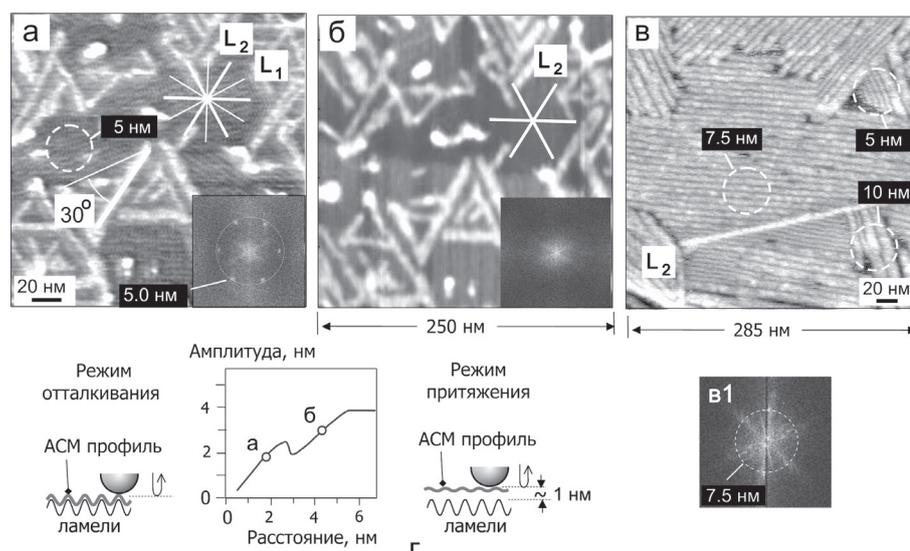


Рис. 2. АСМ топографические изображения двух образцов ВОПГ с ламелями ГГА (*а*, *б*, *в*). В первом образце (*а*, *б*) сосуществуют плотно упакованные ламели первого типа (L_1) со строго фиксированной шириной ~ 5 нм и изолированные ламели второго типа (L_2). Направления роста ламелей L_1 и L_2 отличаются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

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

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

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

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

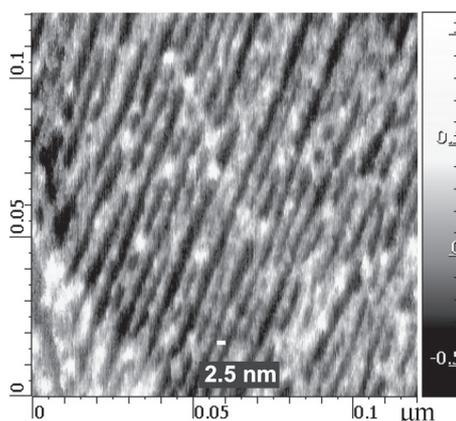


Рис. 3. АСМ-изображение предельного разрешения (Smart-SPM, AIST-NT) «элементарных» L2 ламелей с шириной 2.5 нм, которые группируются в связки числом 2–4 и более кратной ширины, наблюдающиеся при недостатке АСМ-разрешения (см. рис. 2, в) как монолитные L2 ламели

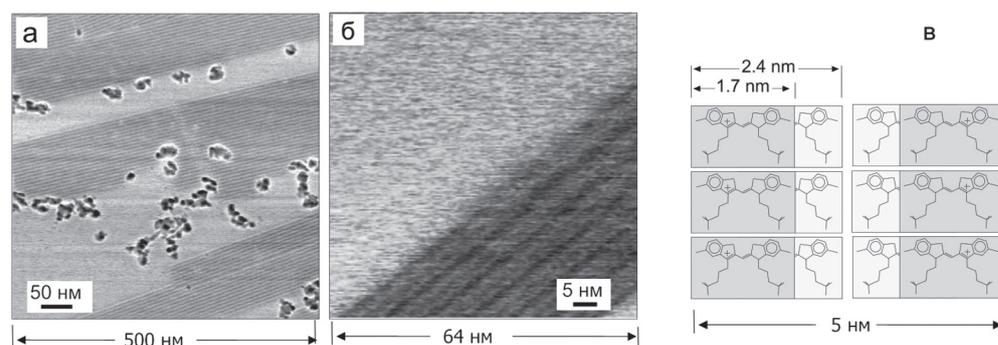


Рис. 4. АСМ фазовые изображения (Smart-SPM, AIST-NT, Зеленоград) образца ВОПГ с ламелями МКЦ (*a, б*) ($c = 0.1$ мг/мл, $t = 30$ с); возможна модель ламели (вид сверху, плоскость графита параллельна плоскости рисунка) как сдвоенной структуры, состоящей из двух рядов *J*-димеров (*в*)

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

Список использованных источников

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

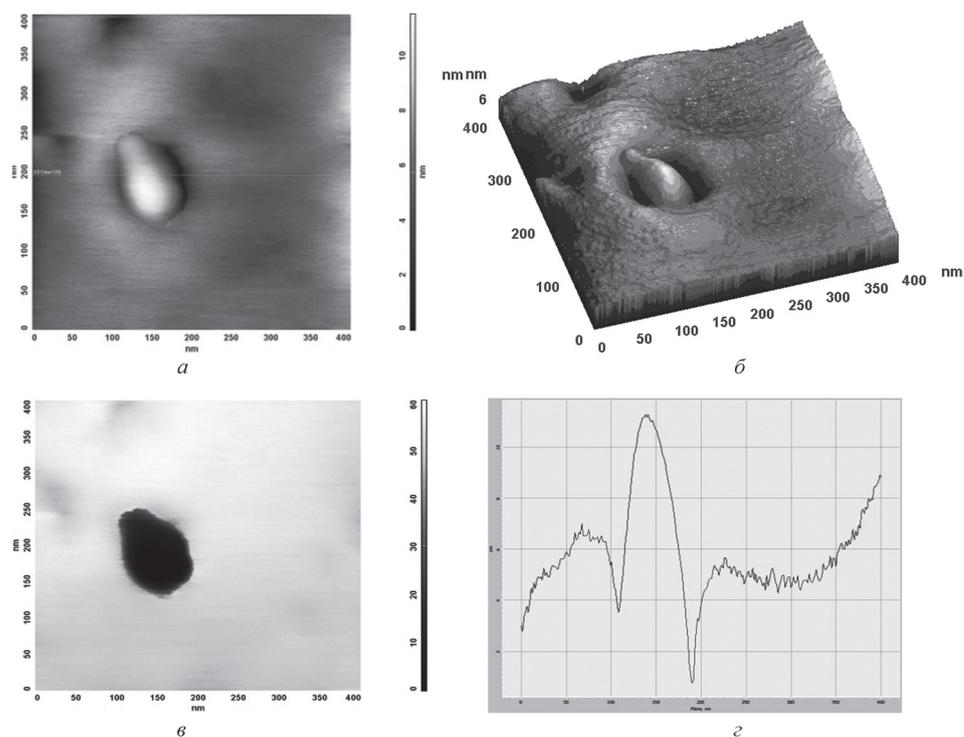


Рис. 1. АСМ-изображение нанотрубки гидросиликата магния на поверхности полимерной матрицы при 5 WT% содержании нанонаполнителя: *a* – топография; *б* – трехмерное изображение; *в* – фазовый контраст; *г* – профилограмма

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

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

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

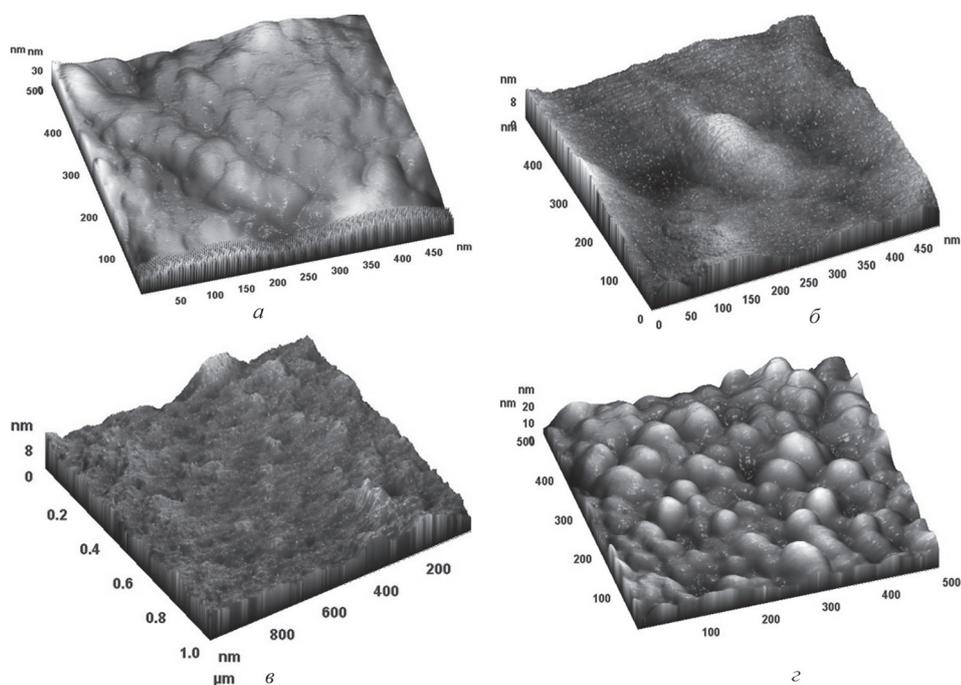


Рис. 2. Трехмерные АСМ-изображения поверхности пленок: *а* – ПАИ-1; *б* – ПАИ-1-НТ; *в* – ПАИ-2; *г* – ПАИ-2-НТ

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

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

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

Список использованных источников

1. New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes : Dispersion, processing and properties / V. E. Yudin [et al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – P. 1306–1315.
2. Formation of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes under hydrothermal conditions / E. N. Korytkova [et al.] // Glass Phys Chem (Engl. Transl.). – 2004. – Vol. 30. – P. 51–55.
3. Об условии кристаллизации волокнистого амфибола из серпентина в гидротермальных условиях / Э. Н. Короткова [и др.] // ЗВМО. – 1968. – Ч. 97, вып. 4. – С. 500–507.
4. Нанокompозиты на основе полиамидоимида и гидросиликатных частиц различной морфологии / С. И. Кононова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 12. – С. 2142–2148.
5. Structure, morphology, and thermal properties of nanocomposites based on polyamido-imide and hydrosilicate nanotubes / G. N. Gubanov [at al.] // Russian J. of Appl. Chem. – 2010. – Vol. 83. – P. 2175–2181.
6. Polyamidoimides based on symmetric and asymmetric dicloride imido acids / V. A. Gusinskaya [et al.] // Polymer Science. – 1976. – Vol. 18(A). – P. 2681–2686.

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

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

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

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

³Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

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

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

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

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

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

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

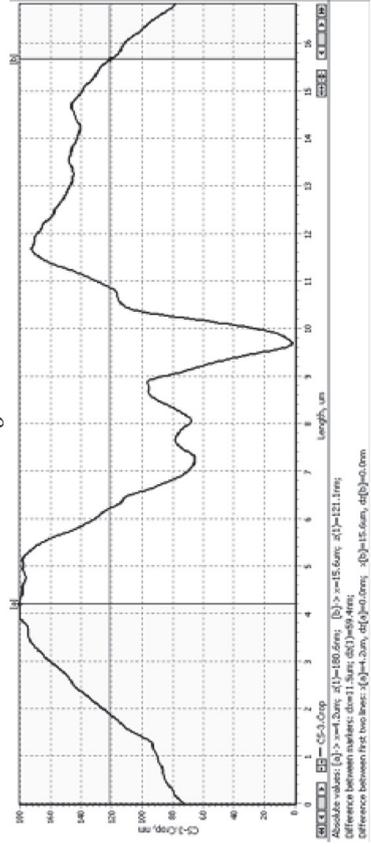
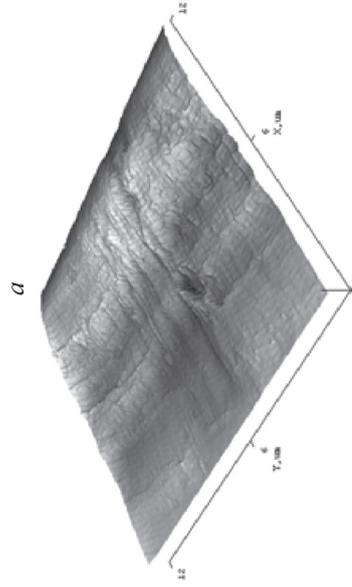
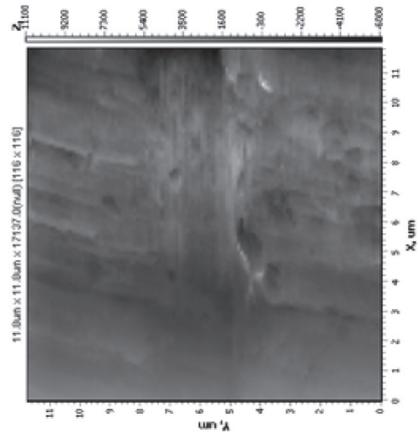
Материалы и методы исследования. Покрытие наносилось электрохимическим способом на коллекторные кольца токосъемника из латуни Л62 (ГОСТ 17711-93) из электролитического раствора, который состоял из дицианоаурата калия, лимоннокислого калия и лимонной кислоты. При этом концентрация дицианоаурата калия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

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

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

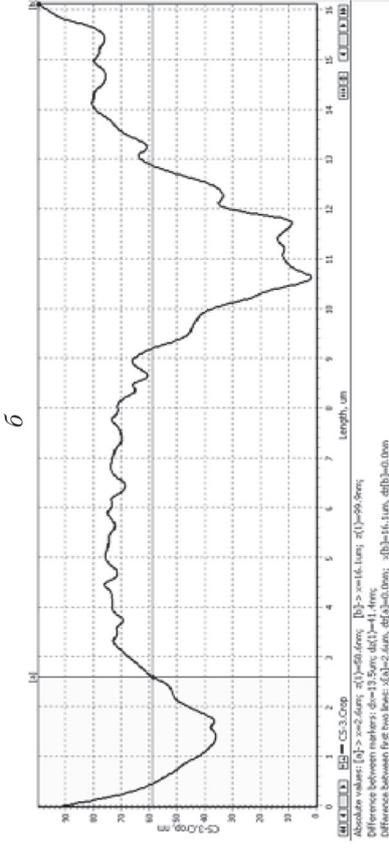
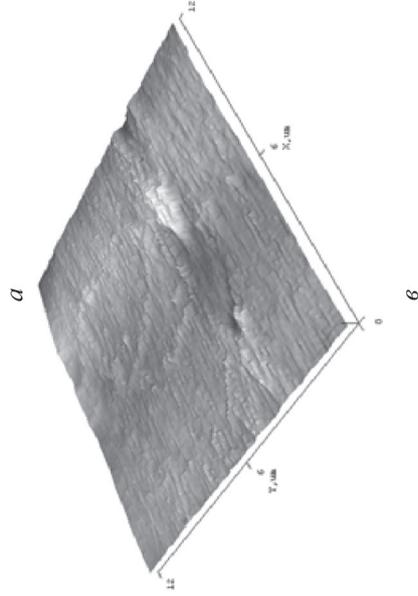
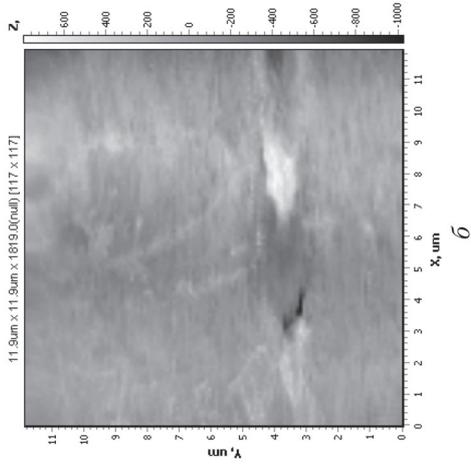
Результаты и их обсуждение. Результаты исследования места контакта «мухолапок» с коллекторными кольцами токосъемника, полученные с применением метода атомно-силовой микроскопии и приведенные на рис. 1 и 2 и позволили установить следующее.

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



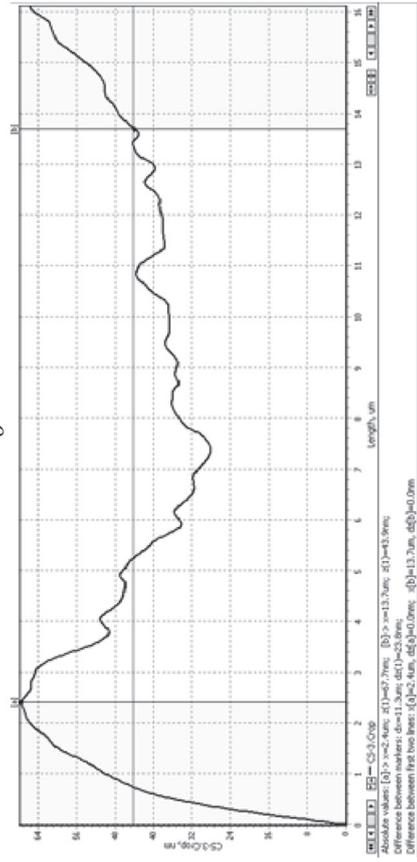
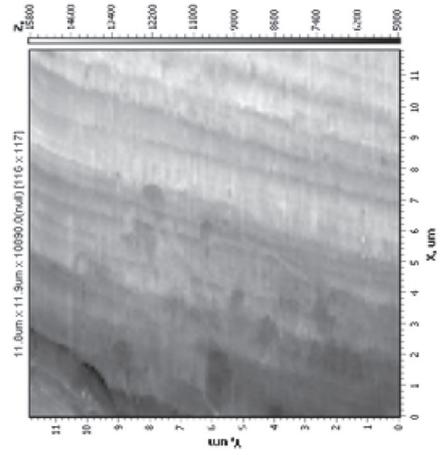
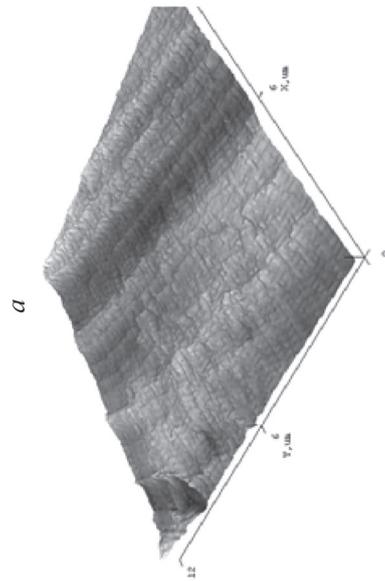
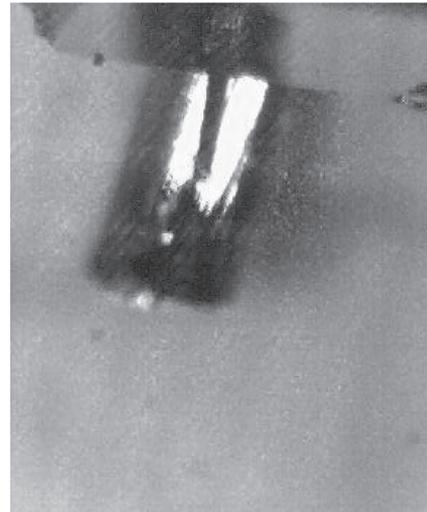
2

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



2

Рис. 2. Микрофотография (а), топограмма (б), восстановленное трехмерное изображение (в) и профиль (г) исследуемого участка (13×13 мкм) поверхности коллекторного кольца токосъемника в процессе его эксплуатации в течение 250 ч при усилии взаимодействия 0,1 мГ (использован метод граммометрии)



6

2

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

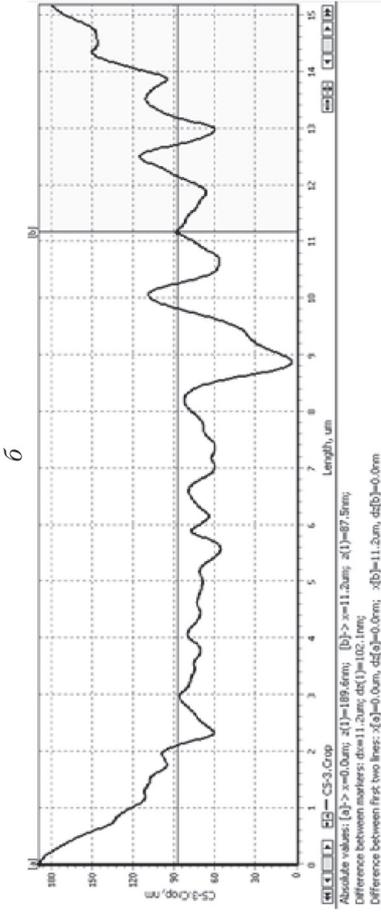
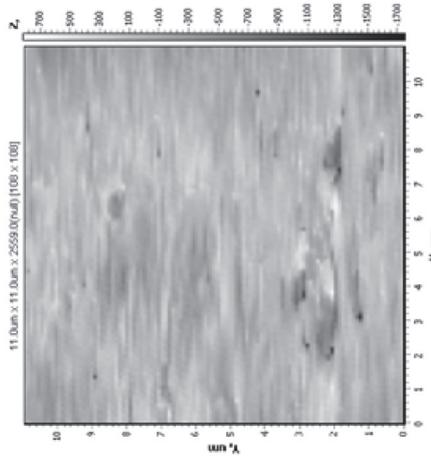
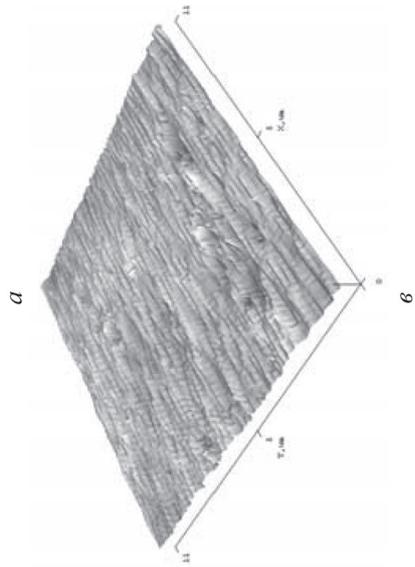


Рис. 4. Микрофотография (а), топограмма (б), восстановленное трехмерное изображение (в) и профиль (г) участка (13 × 13 мкм) поверхности коллекторного кольца токосъемника, который не подвергался силовому взаимодействию

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

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

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

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

Н. А. Курилёнок¹, И. В. Парибок²

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

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

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

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

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

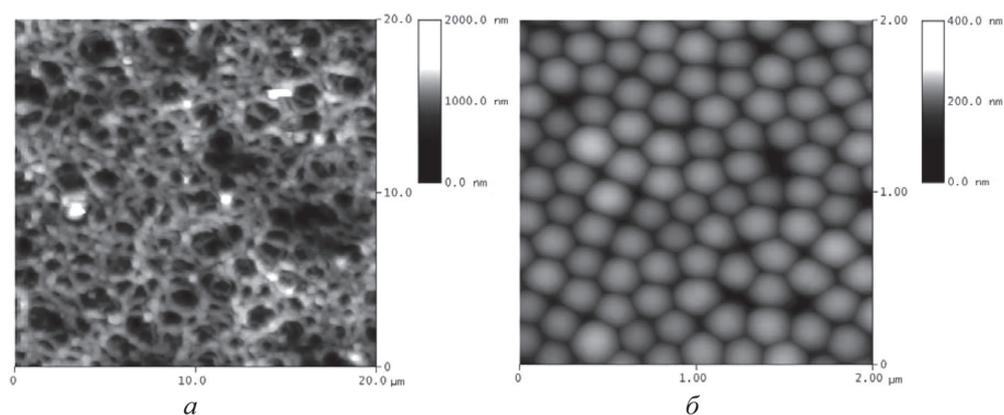


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности мембраны «Владипор» типа МФАС-ОС-1 (а) и монослоя наносфер SiO₂ (б)

Таблица 1. Характеристики покрытий

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

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

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

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

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

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

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

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

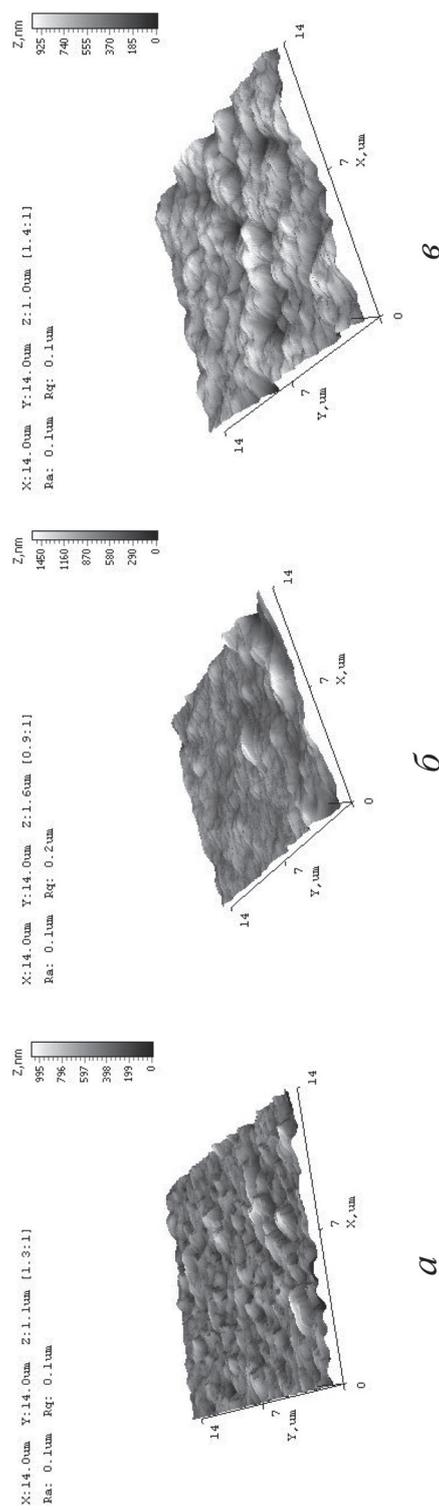


Рис. 2. АСМ-изображения исходной мембраны «Владипор» (*a*) и мембраны, модифицированной $\text{SiO}_2 + (\text{ПММА/ПЭИ/ГД})_1$, до (*б*) и после (*в*) фильтрации раствора казеина

а критерием механической устойчивости мембран – величину модуля упругости.

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

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

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

Список использованных источников

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

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ АЛЮМИНИЯ И ЕГО БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

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

¹Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

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

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

Шероховатость является одной из основных геометрических характеристик качества поверхности деталей и оказывает влияние на эксплуатационные показатели [2]. Она оценивается по неровностям профиля. Анализ топографии поверхности и определение ее шероховатости был проведен с применением атомно-силового микроскопа NT-206. Для оценки значений шероховатости исследуемых образцов были выбраны площадки размером 20×20 мкм² [3].

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

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

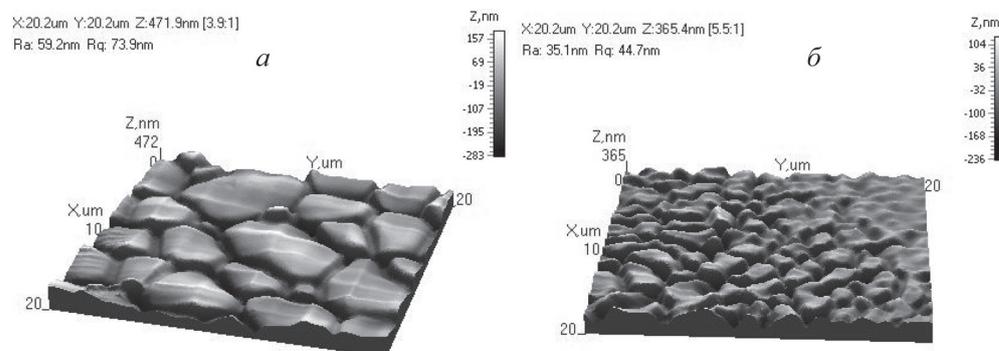


Рис. 1. 3D-изображение топографии поверхностей чистого алюминия, контактирующих: *а* – с воздухом; *б* – с цилиндром

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

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

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

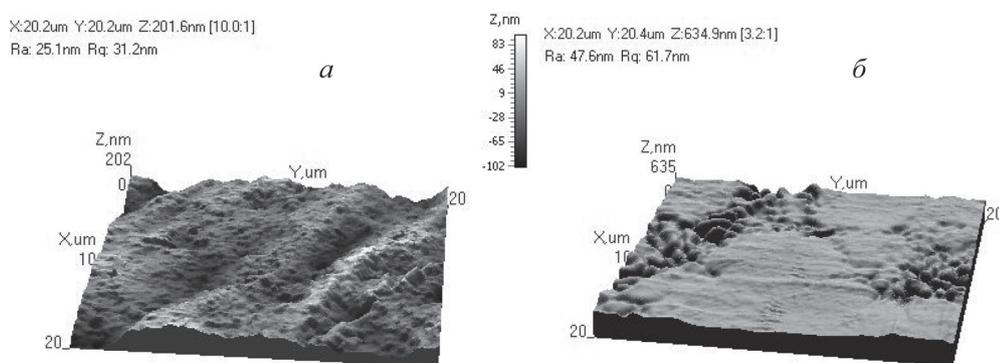


Рис. 2. 3D-изображение топографии поверхностей промышленного алюминия, на которых ячеистая структура: *a* – не просматривается; *б* – деградирована

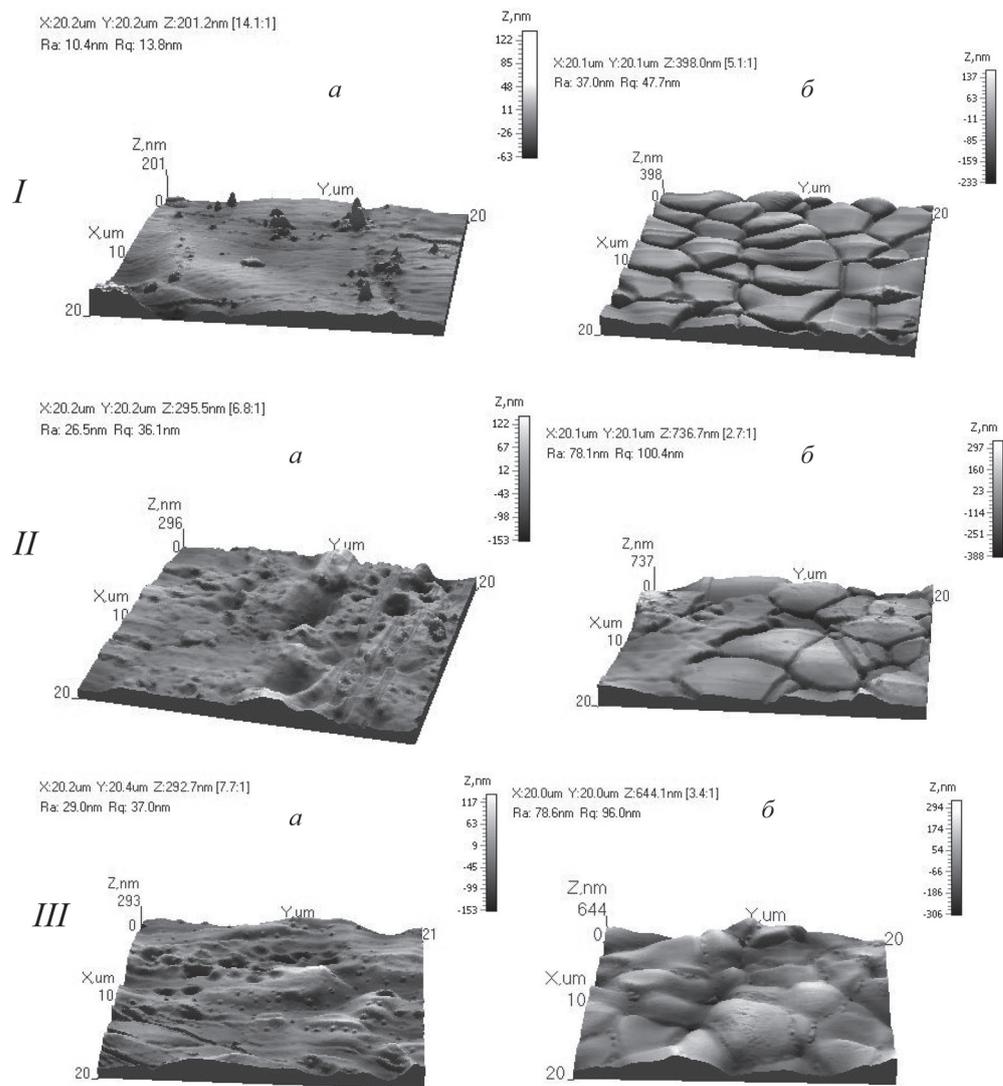


Рис. 3. 3D-изображение топографии поверхностей (а) и (б) быстрозакаленных фольг бинарных сплавов: I – Al–Cr; II – Al–Zn; III – Al–In

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

**Результаты измерения шероховатости поверхностей
быстро затвердевших образцов**

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

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

Список использованных источников

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

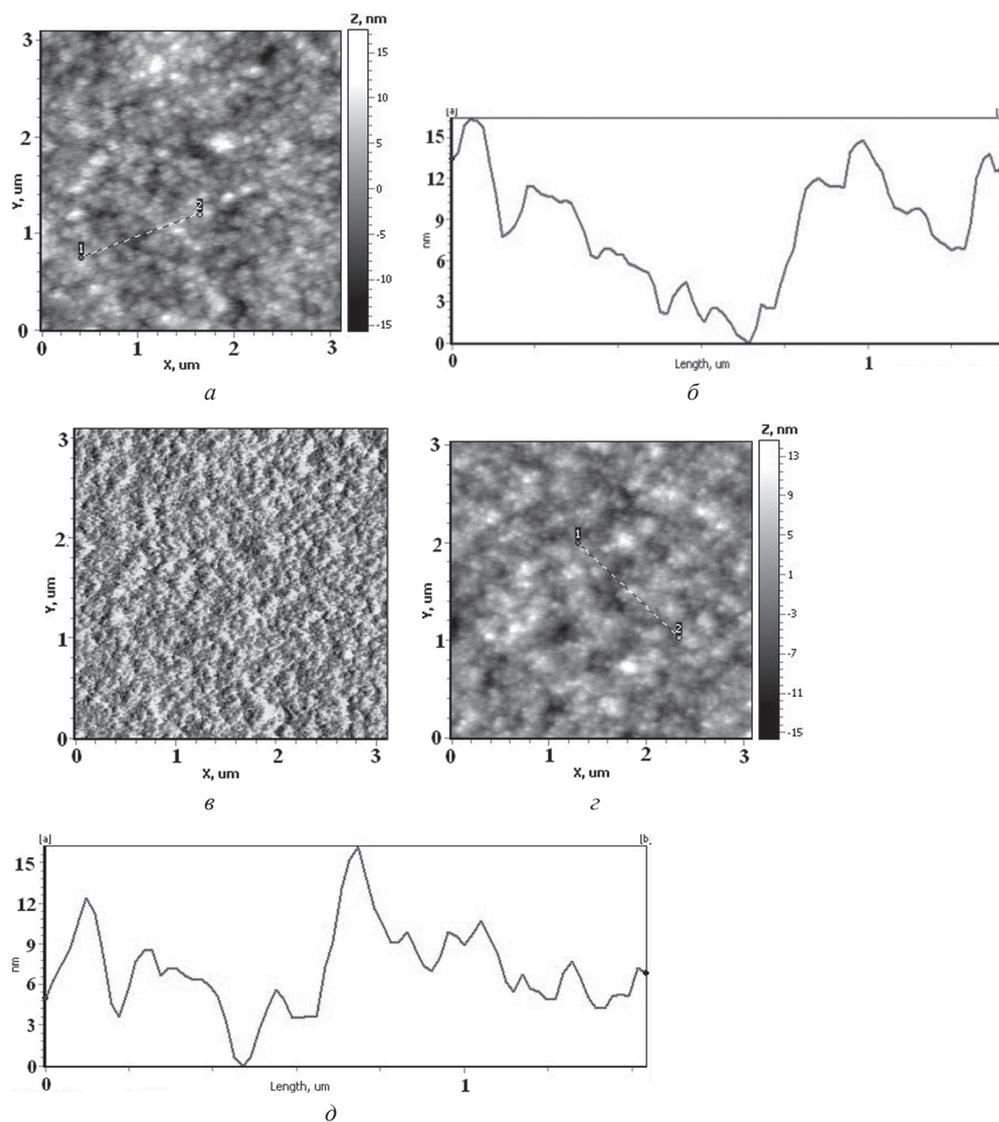
Морфологию пленок ПИПМ, полученных разными способами, а также пленочных нанокомпозитов ПИПМ/ ZrO_2 , исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Измерения проводили в контактном и полуконтактном режимах в атмосферных условиях с использованием кремниевых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

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

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

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

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



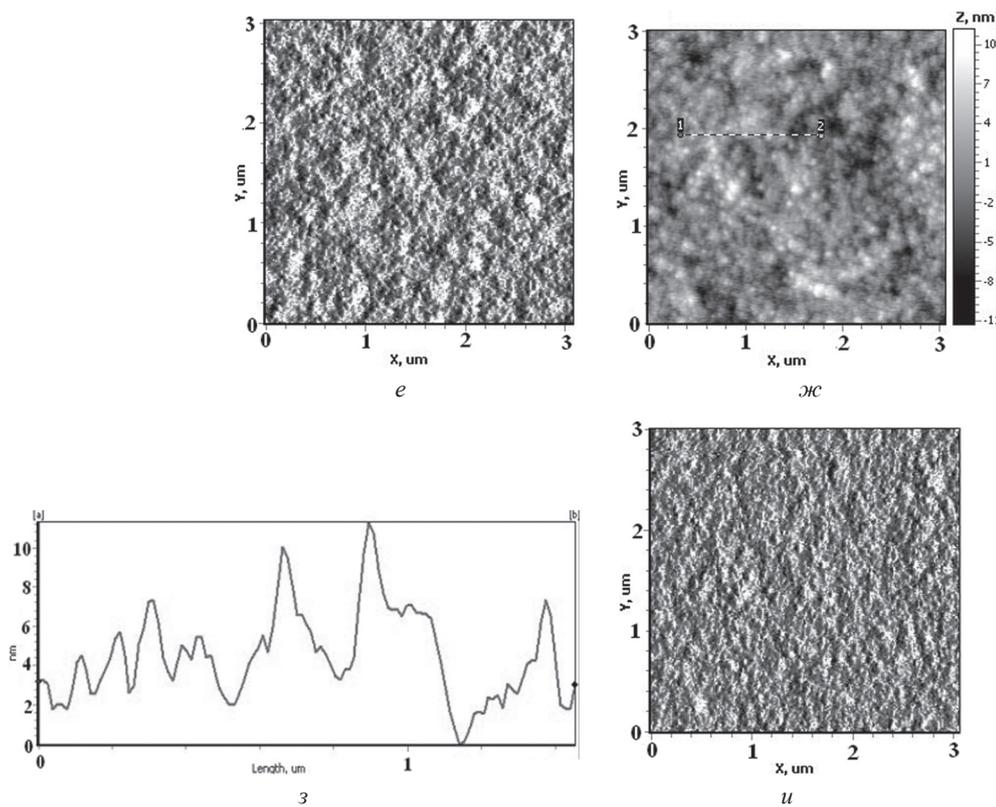


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности тонких пленок, нанесенных из растворов: капельным способом – пленки толщиной 80 мкм (а–в), 50 мкм (г–е); методом полива через фильеру с регулируемым зазором толщиной 50 мкм (ж–и); а, г, ж – топография поверхности; б, д, е – профили выделенного участка; в, е, и – изображения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

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

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

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

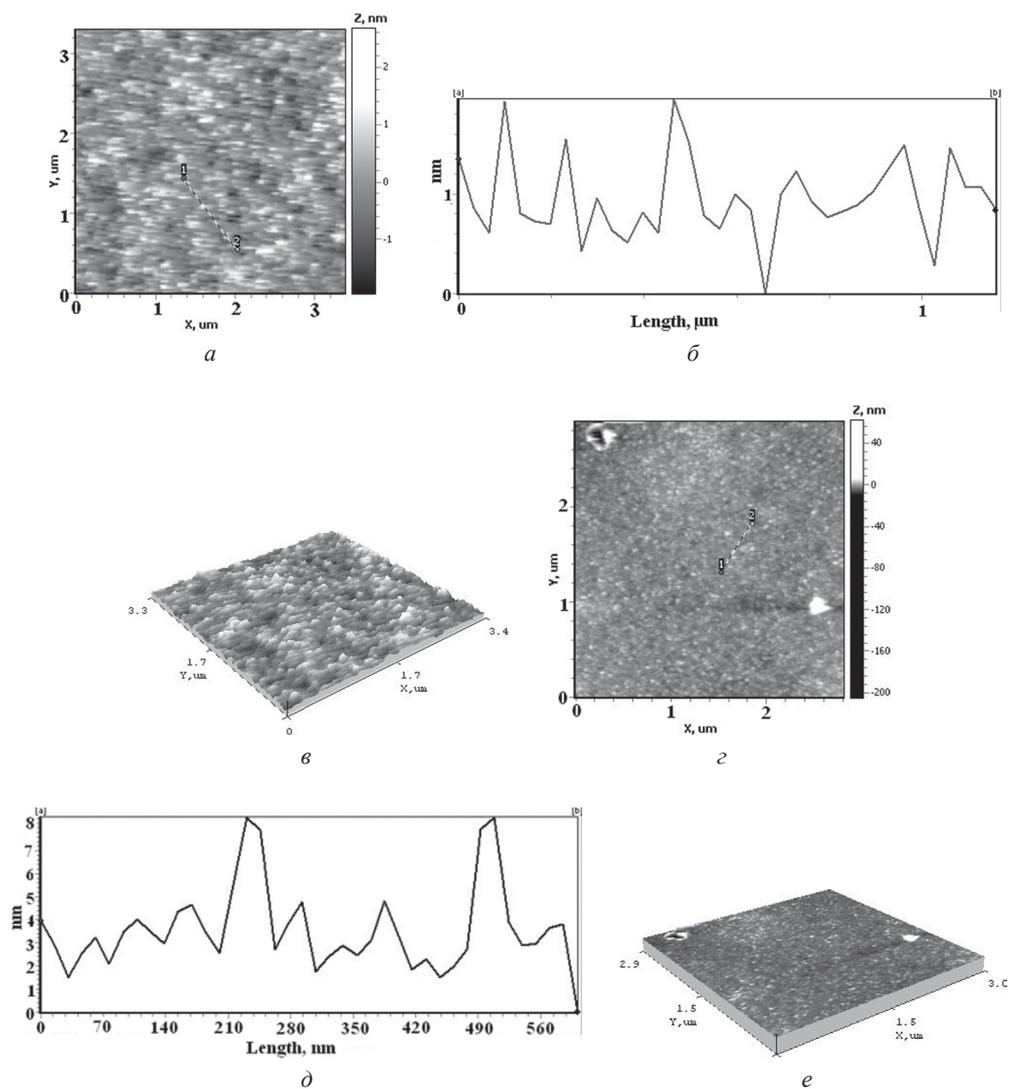


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленочных нанокомпозитов ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 (а-в), и ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 , обработанных АГМ-9 (г-е); а, г – топография поверхности; б, д – профили выделенных участков; в, е – 3D-изображения

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

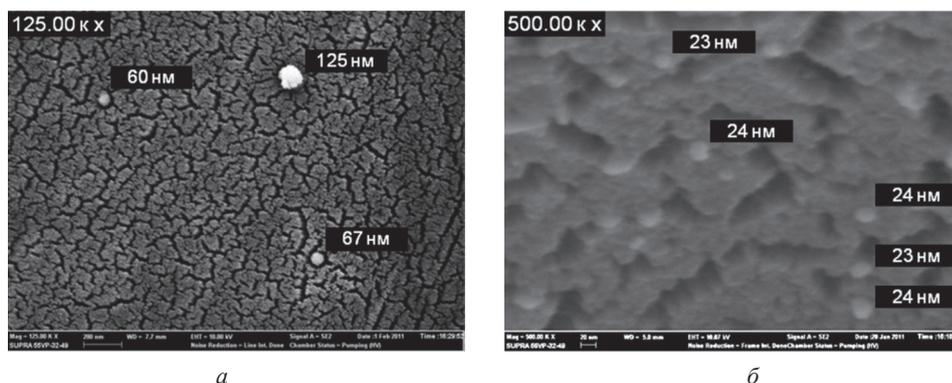


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии поверхности сколов нанокompозитов ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 (а) и ПИПМ + 1 мас.% наночастиц ZrO_2 , обработанных АГМ-9 (б)

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

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

А. И. Туровец, И. С. Ташлыков

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

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

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

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

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

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

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

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

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

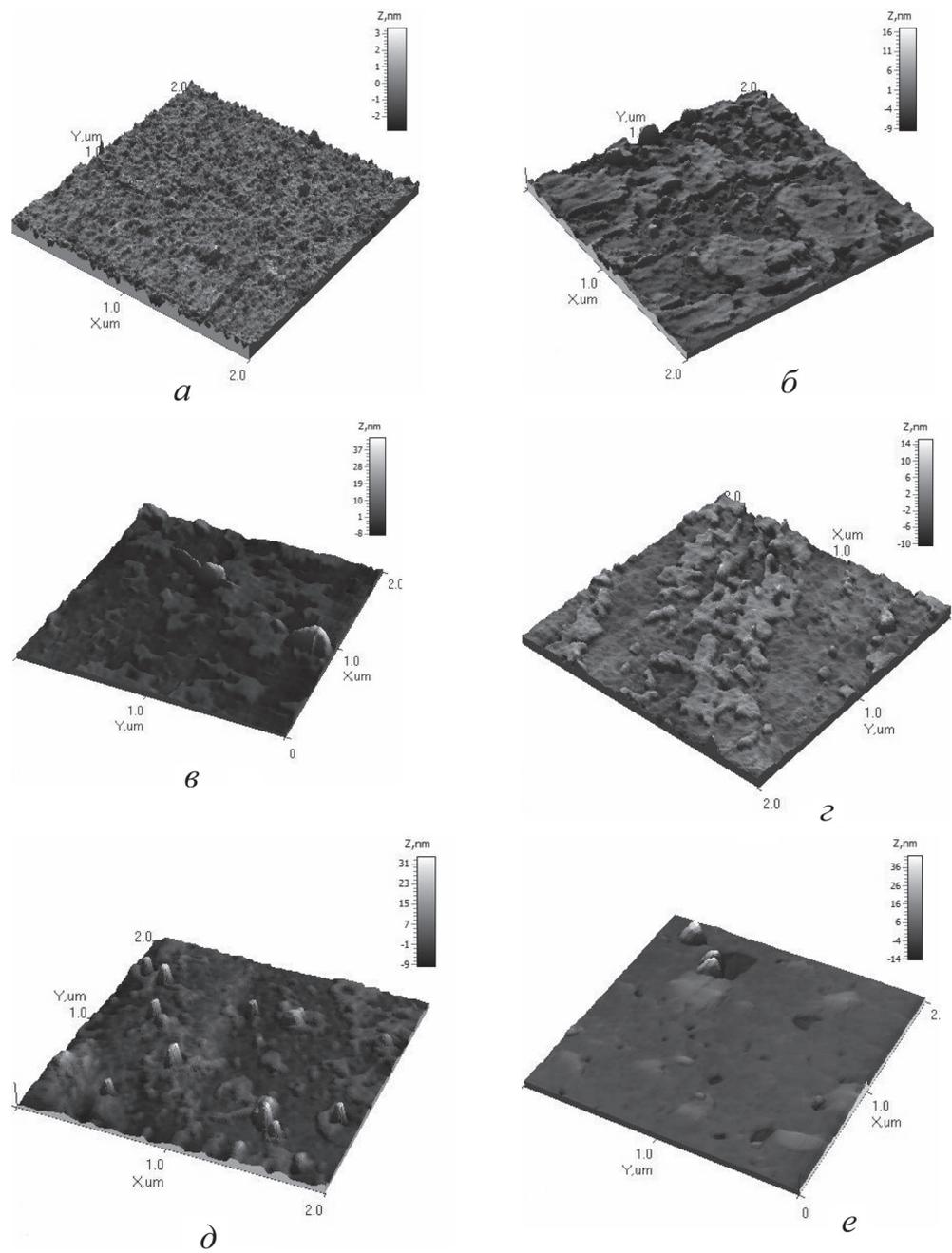


Рис. 1. Двух- и трехмерные изображения топографии поверхности исходного стекла (а); стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов, $\text{ион}/\text{см}^2$: $1,2 \cdot 10^{16}$ (б); $3,2 \cdot 10^{16}$ (в); $5,2 \cdot 10^{16}$ (г); $8,1 \cdot 10^{16}$ (д);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

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

Параметры морфологии и смачиваемости

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

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

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

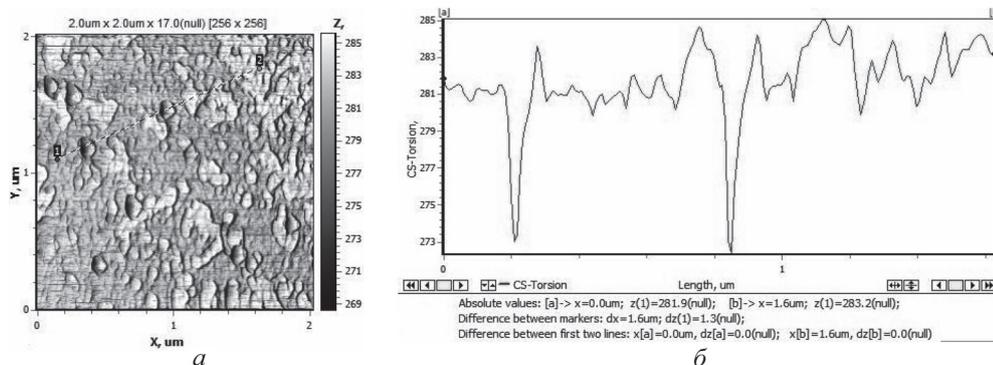


Рис. 2. 2D АСМ-изображение в режиме «Torsion» (а) и профиль поперечного сечения (б) стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов $8,1 \cdot 10^{16}$ ион/см²

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

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

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

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

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

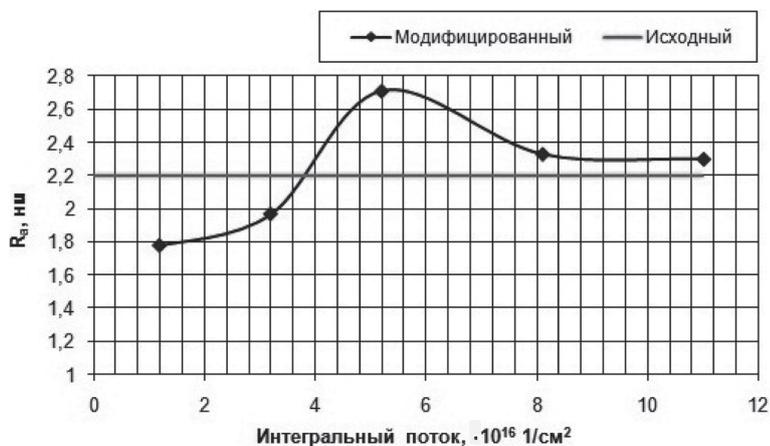


Рис. 3. Зависимость средней шероховатости поверхности образцов от интегрального потока ионов

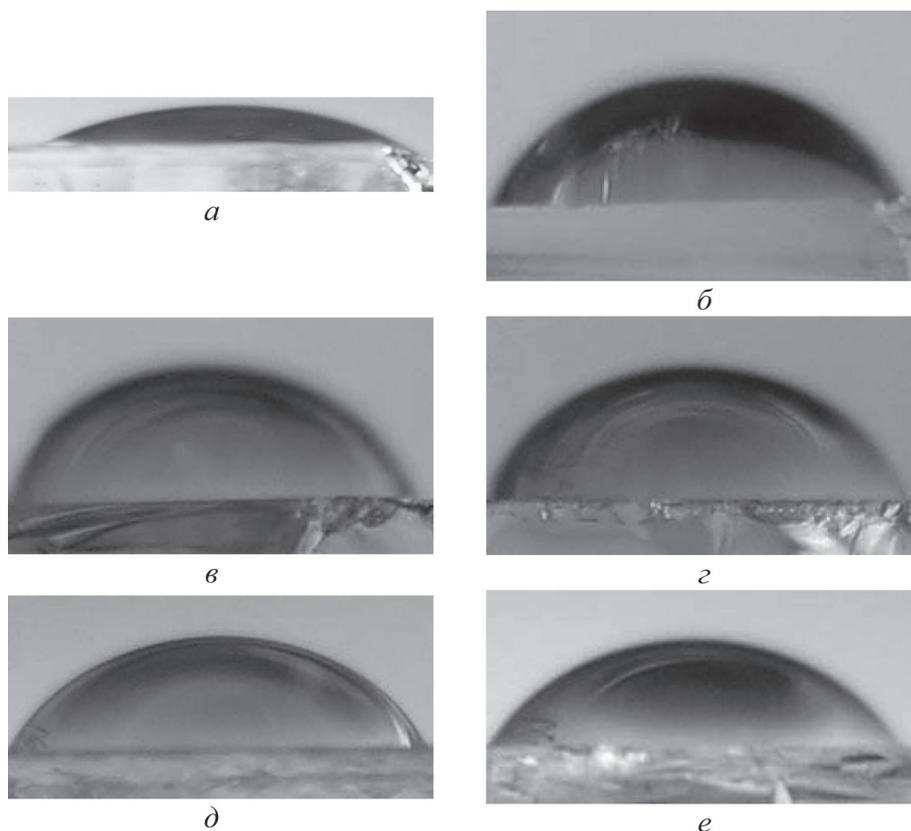


Рис. 4. Капля на поверхности образцов исходного стекла (а) и стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов, ион/см²: 1,2·10¹⁶ (б); 3,2·10¹⁶ (в); 5,2·10¹⁶ (г); 8,1·10¹⁶ (д); 1,1·10¹⁷ (е)

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

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

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

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

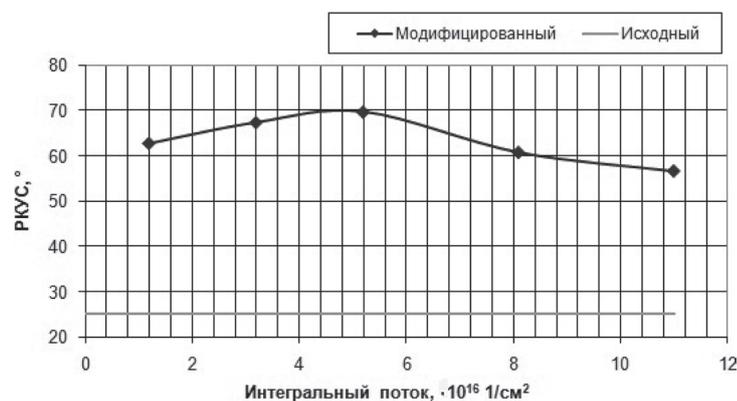


Рис. 5. Зависимость РКУС поверхности образцов от интегрального потока ионов

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

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

Список использованных источников

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ДИСТАНЦИОННОЙ СИСТЕМЕ ОБРАЗОВАНИЯ

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

Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

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

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

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

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

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

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

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

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

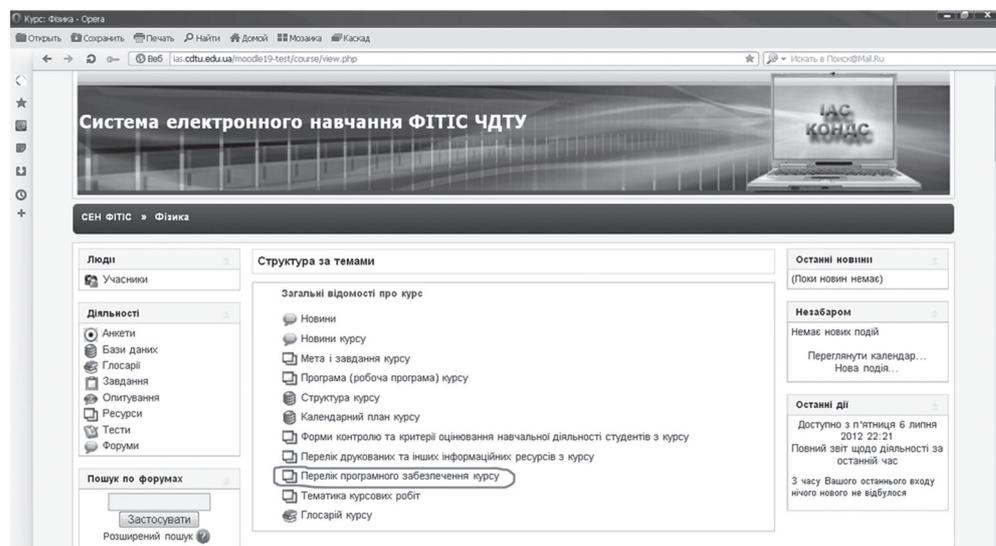


Рис. 1. Реализация системы дистанционного обучения ЧДТУ на основе оболочки MOODLE

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

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

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

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

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

Предусмотрено, что полученная непосредственно на оборудовании лаборатории информация об исследуемом объекте поступает в центральную управляющую систему, основное назначение которой – обработка полученной информации. В состав базы данных ВЛ входят структурированное описание характеристик рассматриваемых материалов, иллюстрационные материалы (фотографии, видео, анимация и т. п.), а также данные, которые уже прошли обработку и/или были смоделированы в специально разработанных математических пакетах. Обработанные таким образом данные через сервер обмена данных могут быть доступны в качестве рабочего материала, как образец при проведении новых исследований студентами.

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

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

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

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

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

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

Следующий этап – это обработка первичной информации в зависимости от заданий, которые ставятся преподавателем. Этот этап включает работу с файлами

(сохранение, экспортирование и импортирование данных на внешний носитель); обработку данных (кадрирование, 3D-метрию, математическую обработку); исследование полученных результатов (профилограмму, топограмму и т. п.); поиск-адаптацию полученных данных (подключение к другим базам ВЛ, поиск похожих структур, интерактивные консультации).

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

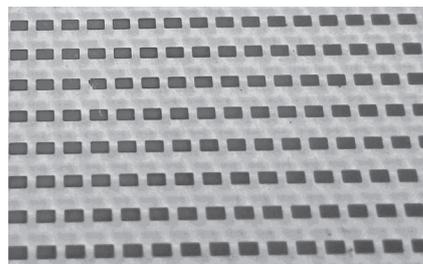
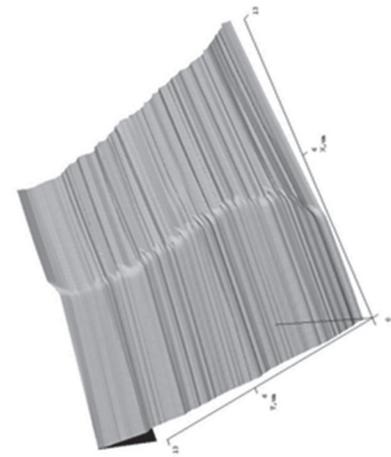
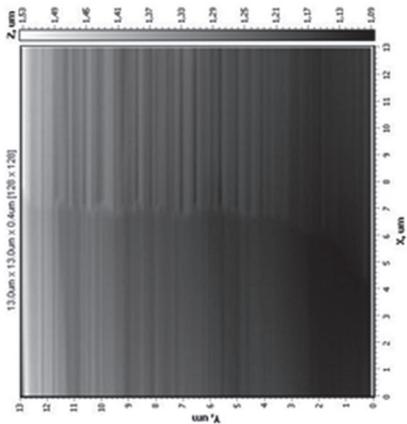


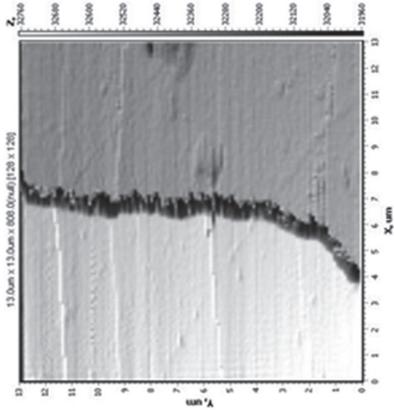
Рис. 2. Покрытие из меди на оптическом стекле К8 (расчетная толщина покрытия 17,2 нм). Покрытие нанесено на установке ВУП-5



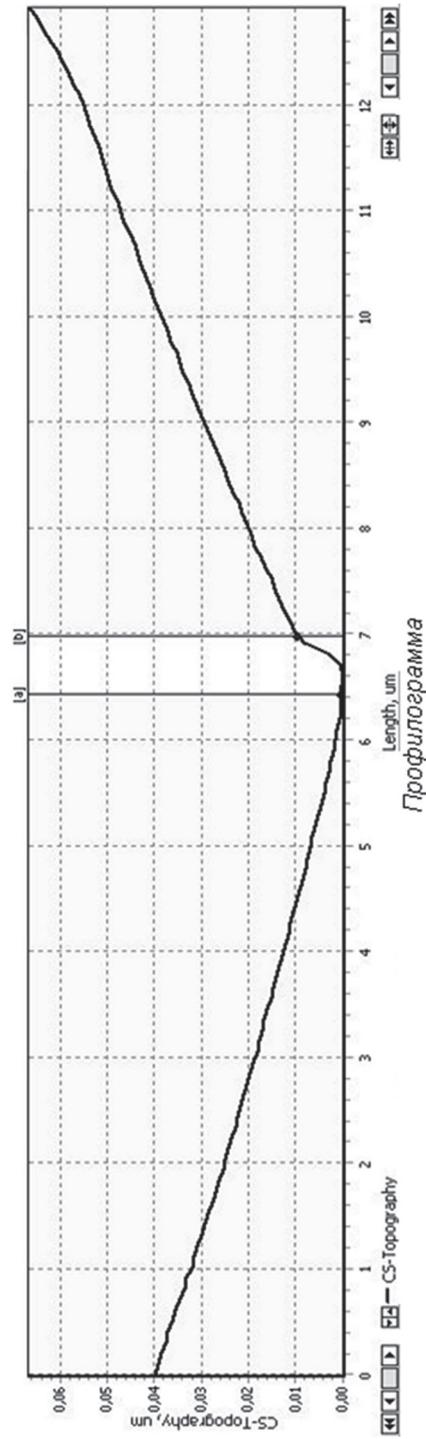
Аксонометрия участка поверхности



Топограмма участка поверхности



Визуализация рельефа в режиме лазерного отклонения



Профильграмма

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

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

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

Список использованных источников

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

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ И МАГНИТНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С. Ю. Краснобородько¹, В. И. Шевяков²

¹ЗАО «Инструменты нанотехнологии», Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

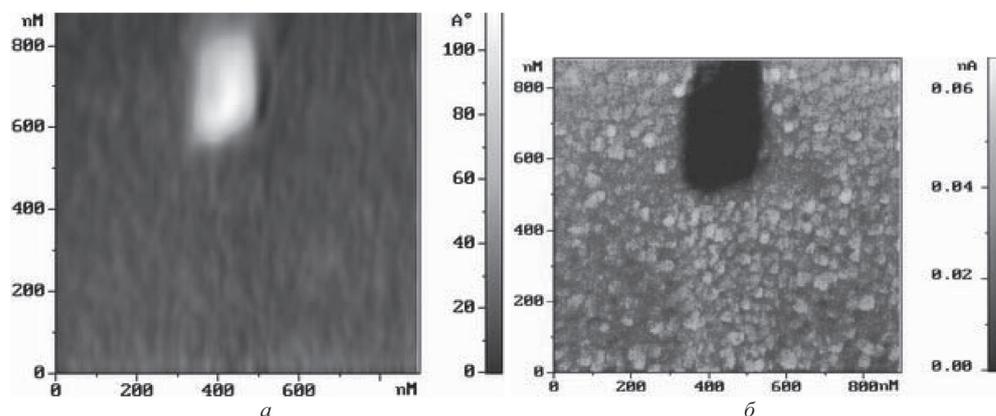


Рис. 1. АСМ-изображения: *a* – поверхности пленки TiO_{2-x} ; *b* – картины растекания тока на том же участке поверхности

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

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

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

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

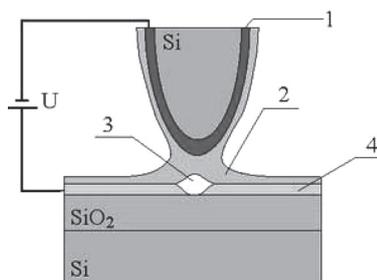


Рис. 2. Электрохимическая ячейка (схема): 1 – проводящее покрытие; 2 – слой адсорбата; 3 – анодный оксид; 4 – окисляемая пленка металла

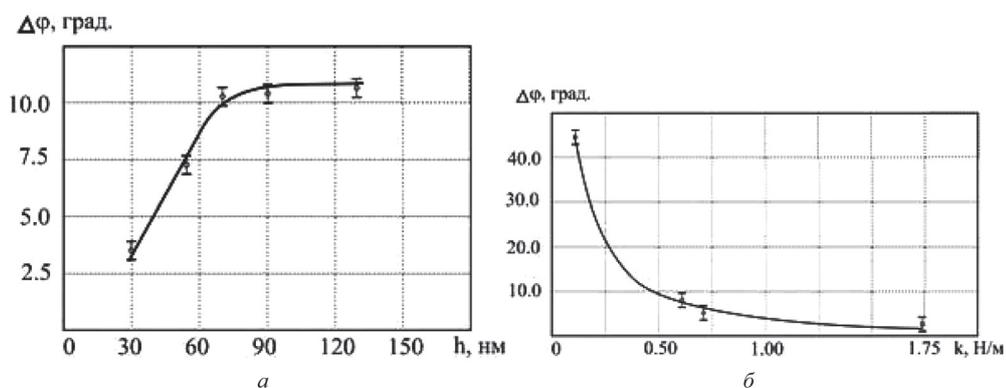


Рис. 3. Чувствительность МСМ в зависимости: а – от толщины FeCoNi покрытия; б – от жесткости балки магнитного кантилевера

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

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

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

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

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

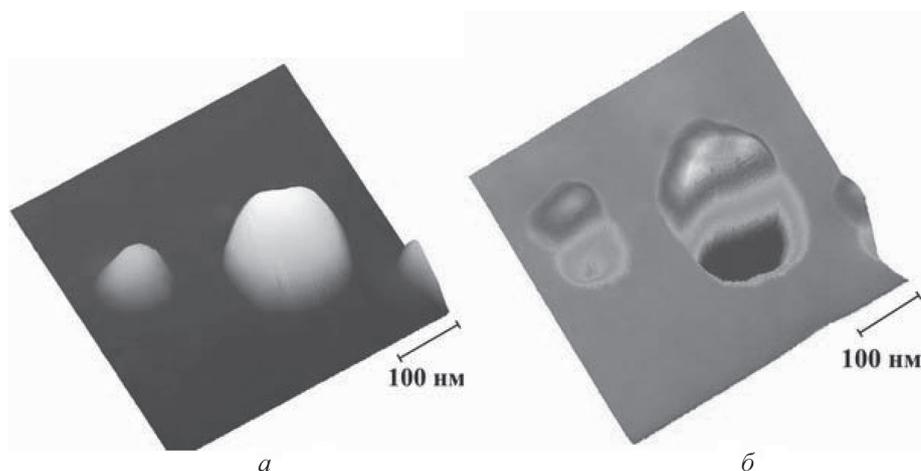


Рис. 4. АСМ- (а) и МСМ-изображения (б) наночастиц железа на кремниевой подложке, покрытой углеродной пленкой

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1. Некоторые группы методов исследования пористой структуры трековых мембран

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

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

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

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

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

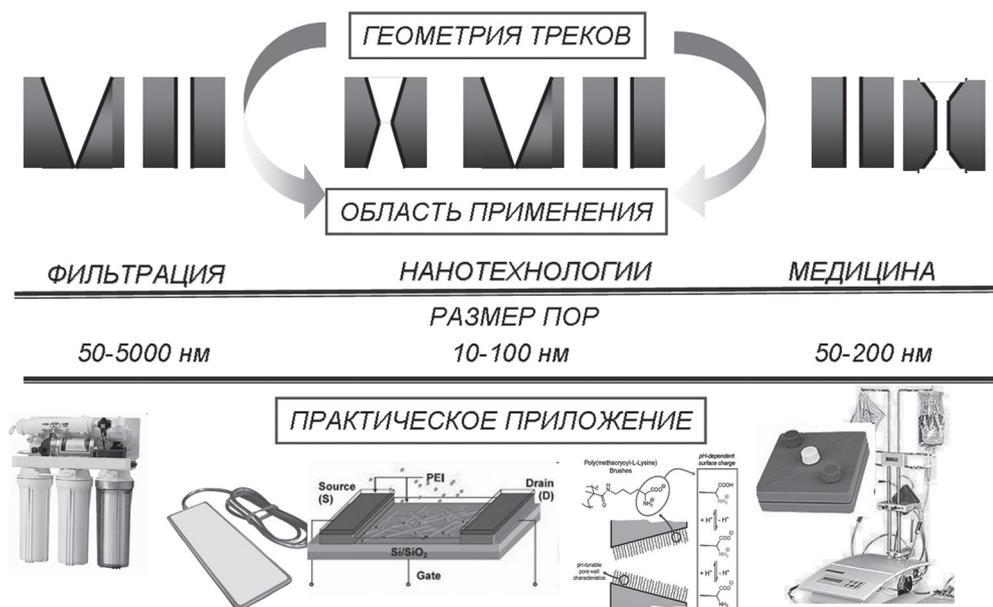


Рис. 1. Разнообразие практических применений трековых мембран с различной геометрией треков

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

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

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

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

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

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

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

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

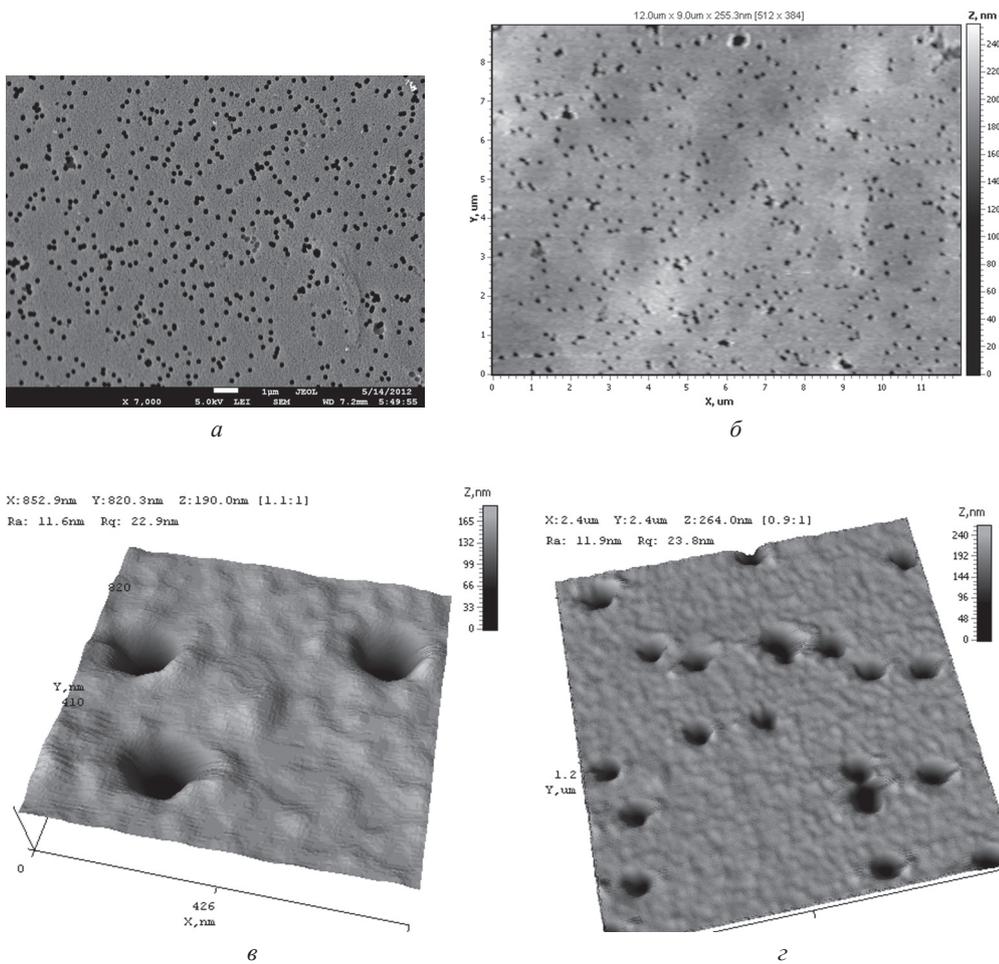


Рис. 2. Микрофотографии поверхности трековых мембран, полученные: *a* – на растровом электронном микроскопе; *б-г* – на атомно-силовом микроскопе

Таблица 2. Сравнительные данные расчета плотности пор ПЭТФ ТМ

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

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

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

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

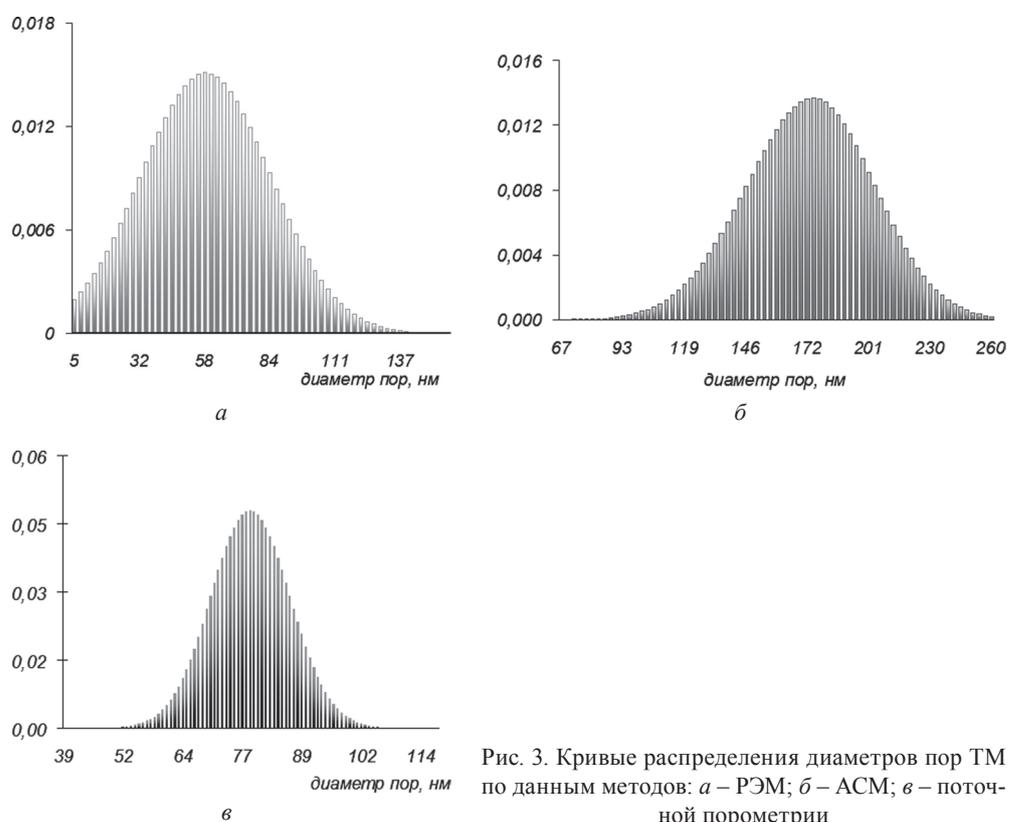


Рис. 3. Кривые распределения диаметров пор ТМ по данным методов: а – РЭМ; б – АСМ; в – поточной порометрии

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

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

Список использованных источников

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

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

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

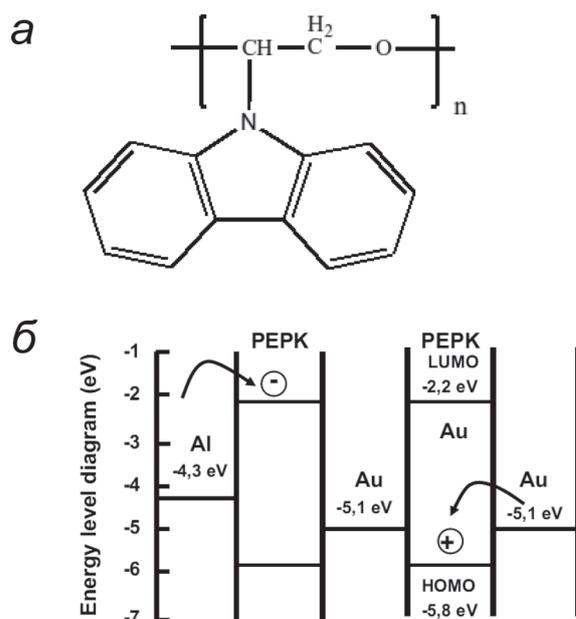
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН», г. Санкт-Петербург, Россия

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

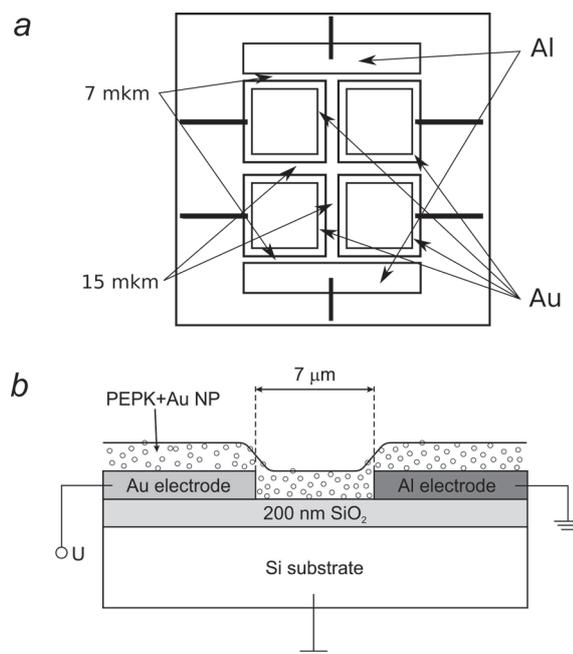


Рис. 2. Образец: *a* – схема расположения электродов; *б* – схематический срез структуры в области несимметричных (Al–Au) электродов

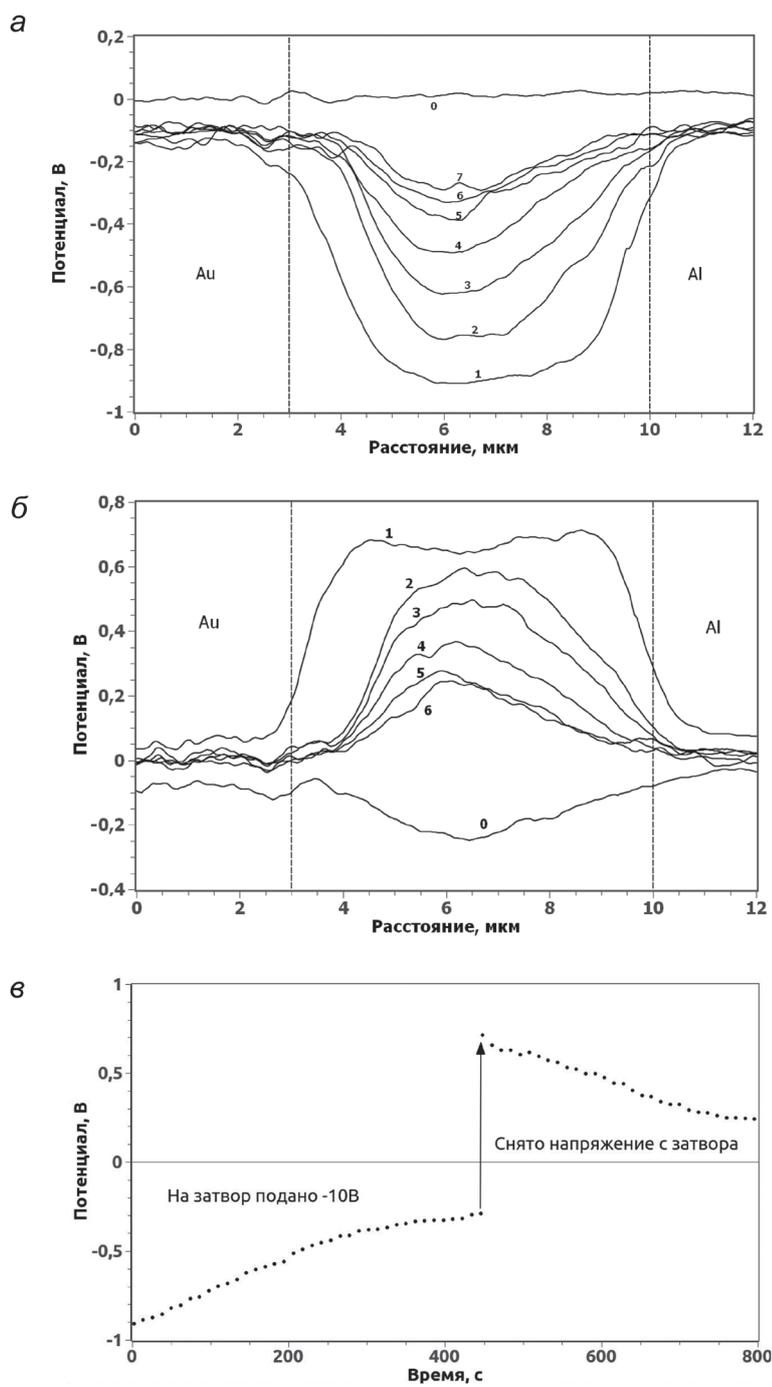


Рис. 3. Распределение потенциала при приложении напряжения к затвору: *а* – динамика компенсации зарядов в слое; *б* – диссипация избыточного заряда в слое композита; *в* – временная зависимость потенциала в течение эксперимента. Пунктиром показаны границы металлических электродов

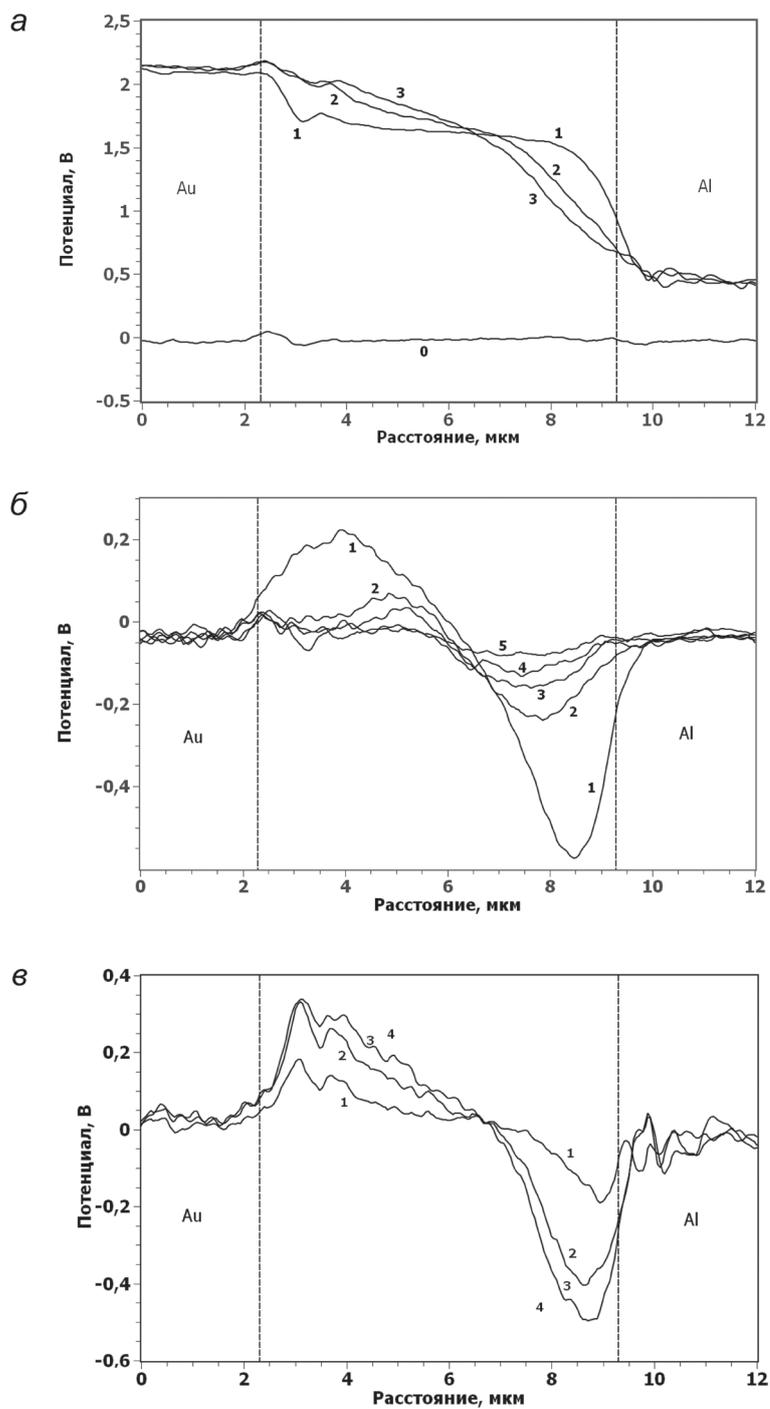


Рис. 4. Распределение потенциала при приложении тянущего поля $U_{DS} = 2$ В: *a* – динамика профиля падения напряжения; *б* – визуализация диссипации накопленных зарядов; *в* – динамика изменения профиля падения потенциала. Пунктиром показаны границы металлических электродов

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

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

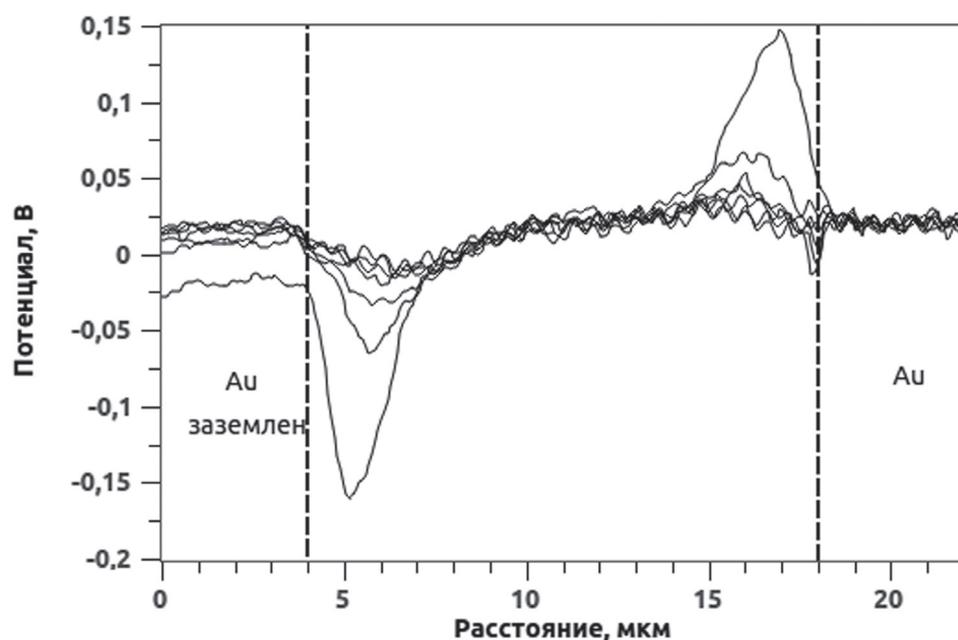


Рис. 5. Диссипация зарядов в слое между симметричными электродами. Пунктиром показаны границы металлических электродов

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

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

Список использованных источников

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

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

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

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

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

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

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

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

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

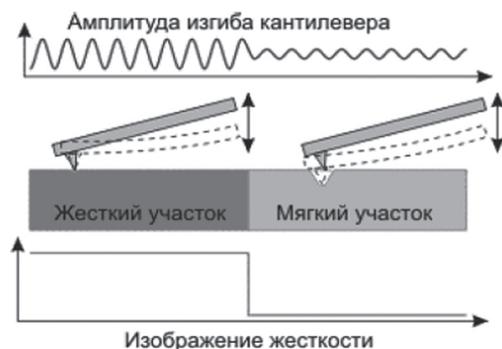


Рис. 1. Формирование изображения жесткости

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

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

Фазовый состав пленок контролировали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифракто-

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

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

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

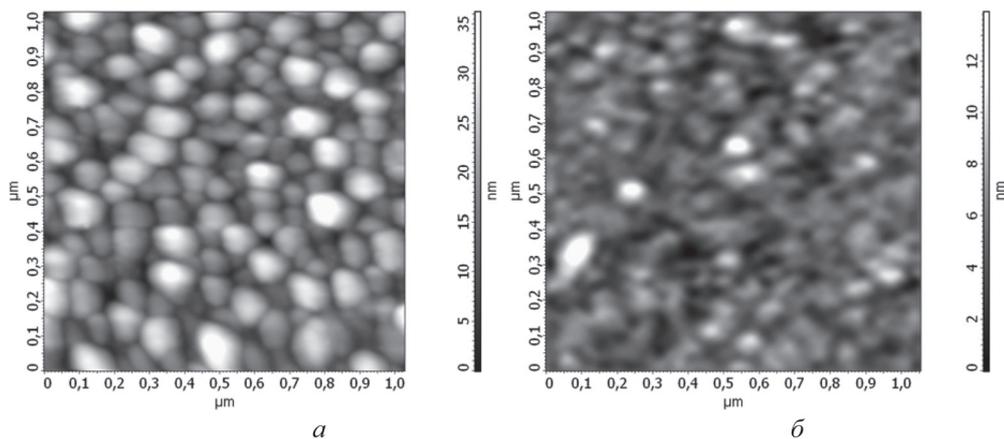


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности свежеконденсированных пленок:
а – C₆₀; б – Cr–C₆₀–Cr

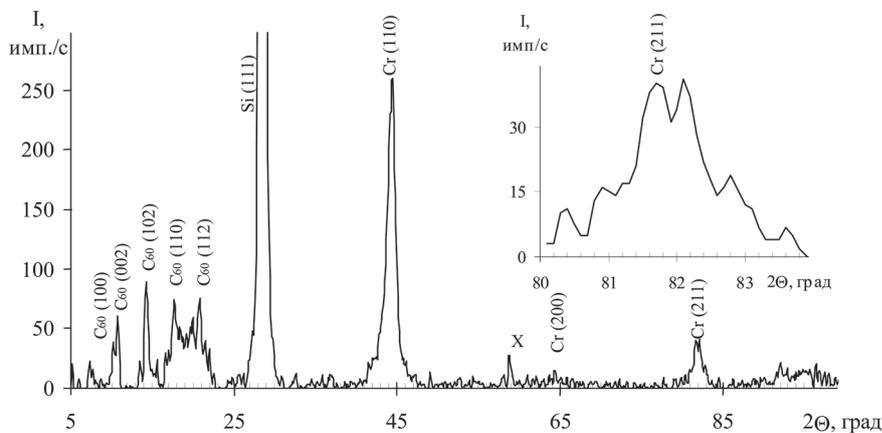


Рис. 3. Рентгенограмма свежеконденсированных пленок Cr–C₆₀–Cr

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

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

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

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

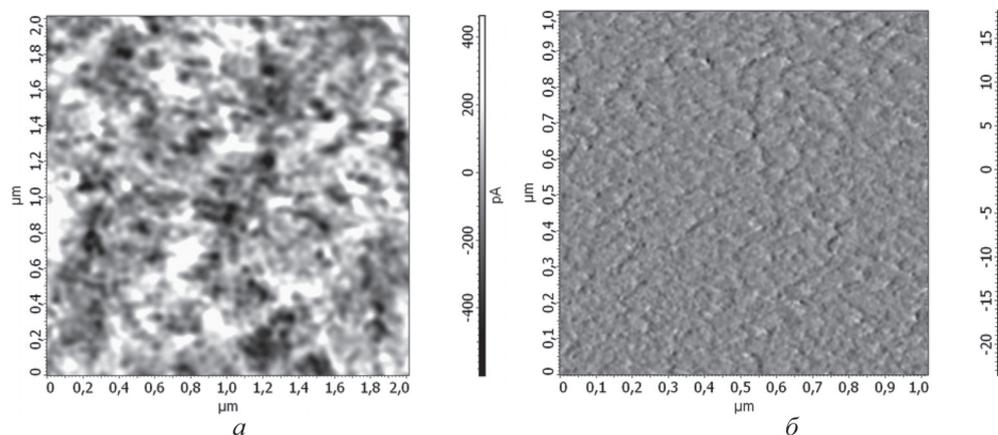


Рис. 4. АСМ-изображения свежеконденсированных пленок Cr– C_{60} –Cr: *a* – сигнал, пропорциональный локальной жесткости поверхности; *б* – фазовый контраст

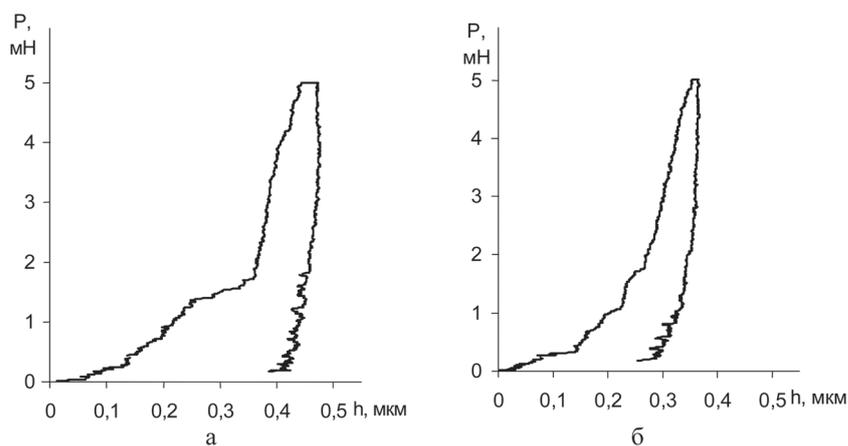


Рис. 5. Зависимость нагрузка–глубина проникновения индентора при нагружении и разгрузке, полученные в результате индентирования пленок Cr–C₆₀–Cr: *a* – свежесконденсированных; *б* – после отжига при $T = 570\text{ K}$ ($t = 2\text{ ч}$)

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

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

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

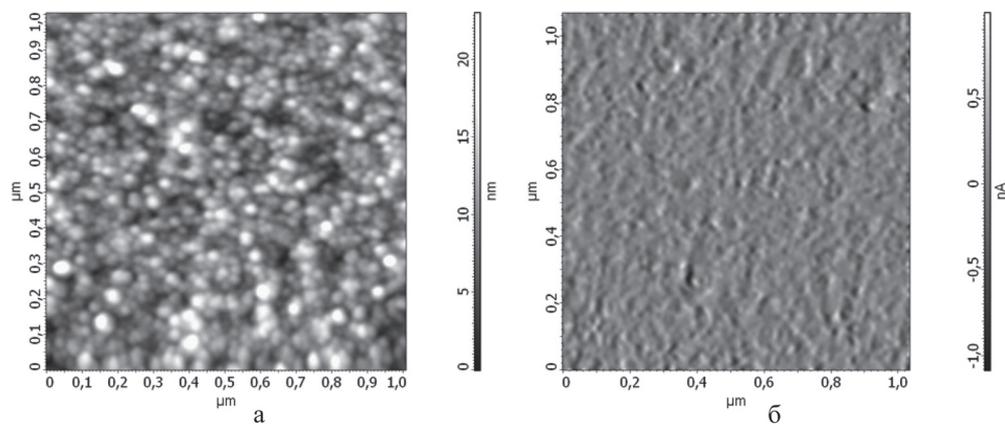


Рис. 6. АСМ-изображения пленок Cr–C₆₀–Cr после отжига при $T = 570\text{ K}$: *a* – структура поверхности; *б* – сигнал, пропорциональный жесткости поверхности

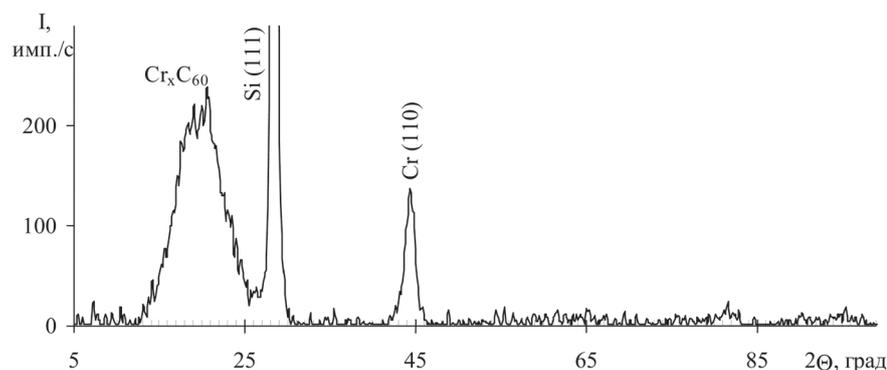


Рис. 7. Рентгенограмма пленок Cr-C₆₀-Cr после отжига при $T = 570$ К, $t = 2$ ч

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

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

Список использованных источников

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

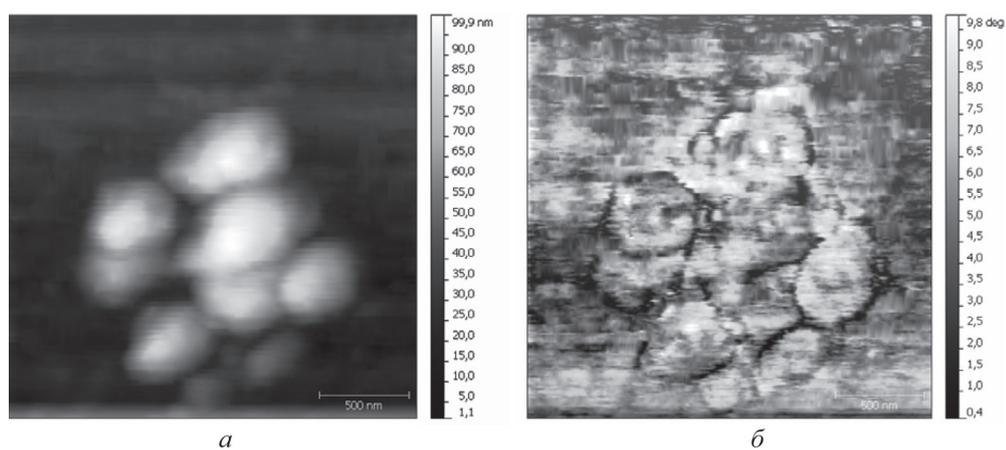
Для переноса монослоев использовалась установка KSV Nima LB Trough Medium KN 1003. Перенос МС Arh осуществлялся при поверхностном давлении равном 20 мН/м; МС смеси Arh : 8CB – при 7 мН/м. Скорость движения подложки при переносе составляла 3 мм/мин. В качестве твердых подложек использовали предметные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

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

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

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

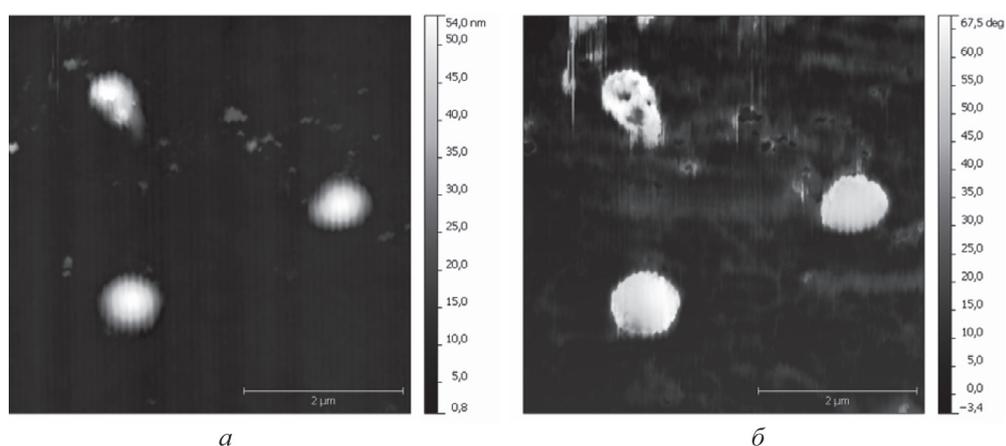
На полученных микроизображениях пленки ЛБ Arh (рис. 1) в режиме исследования рельефа наблюдается агрегирование частиц. Агрегаты, размеры которых достигают 1,5–2,0 мкм, состоят из нескольких частиц размером до



a

б

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



a

б

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

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

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

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

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

Пленки Ленгмюра–Блоджетт стеарилспермина и мембраны липосом.

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

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

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

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

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

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

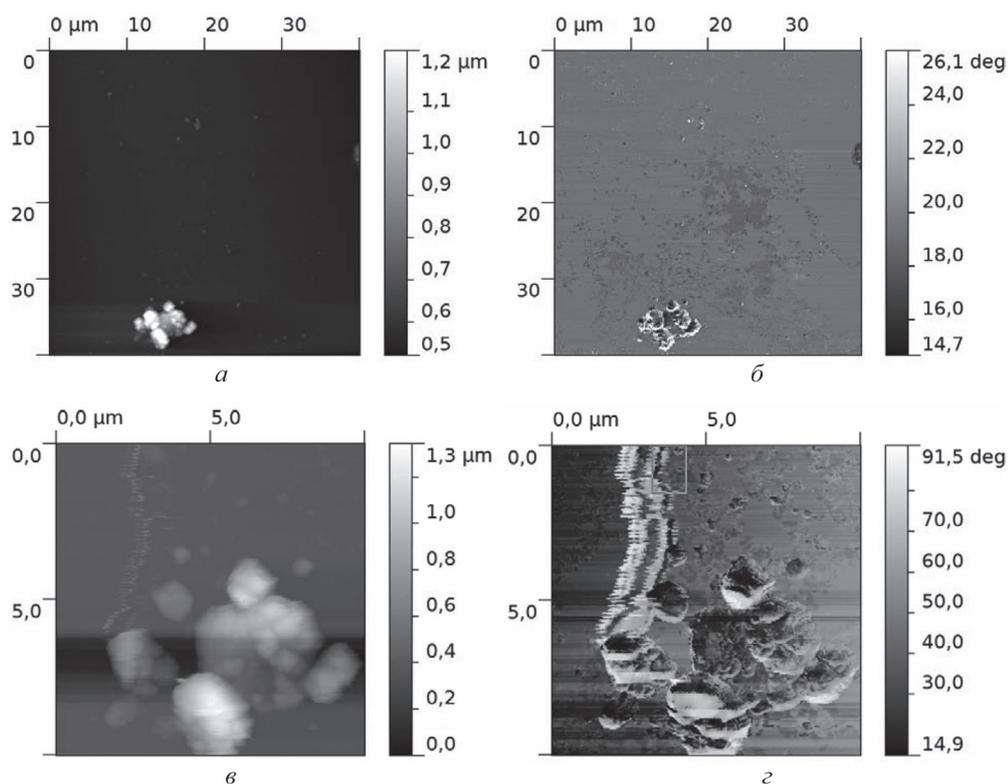


Рис. 3. Изображения образцов монослоя стеарилспермина, модифицированного путем иммобилизации в него молекул ДНК: *а, в* – изображение рельефа; *б, г* – изображение фазового контраста

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

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

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

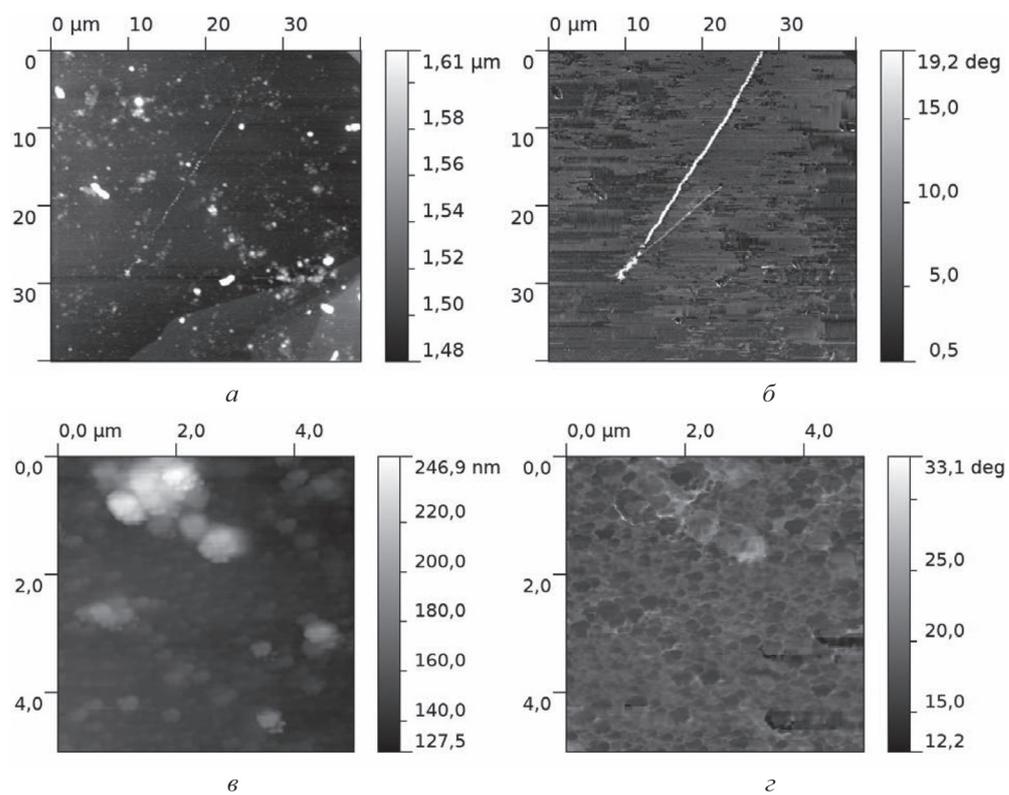


Рис. 4. Изображения образцов монослоя стеарилспермина, модифицированного путем иммобилизации на его поверхность молекул ДНК: *a, в* – изображение рельефа; *б, г* – изображение фазового контраста

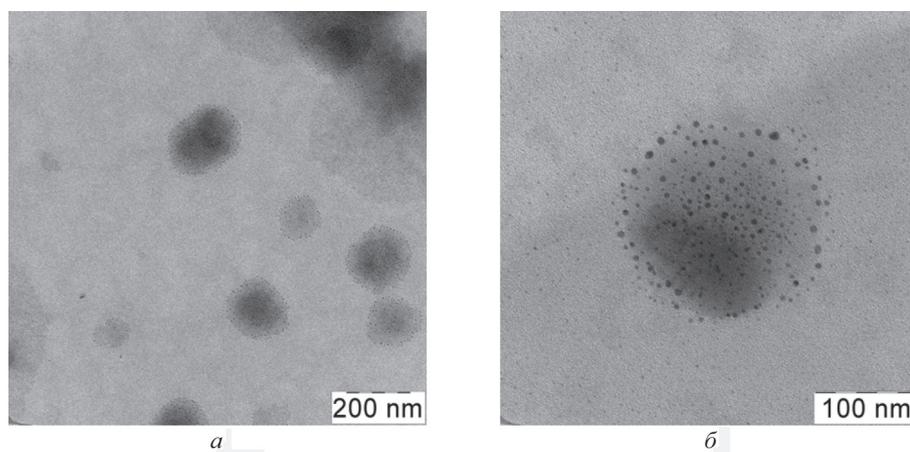


Рис. 5. Липосомы с мембранами, сформированными из стеарилспермина и модифицированными наночастицами магнетита: *a* – общий вид группы липосом; *б* – единичная липосома

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

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

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

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

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

Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь

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

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

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

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

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

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

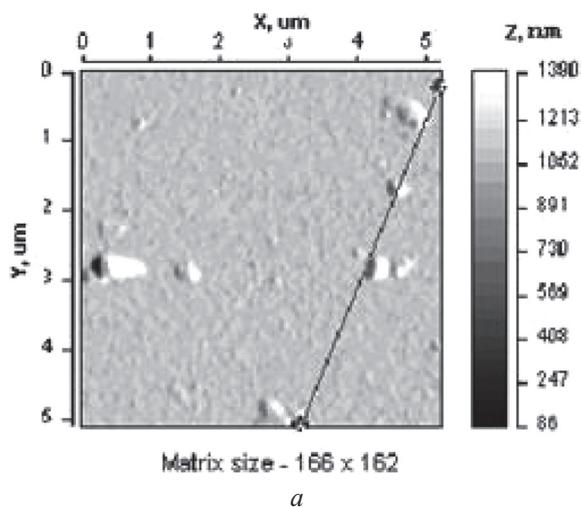
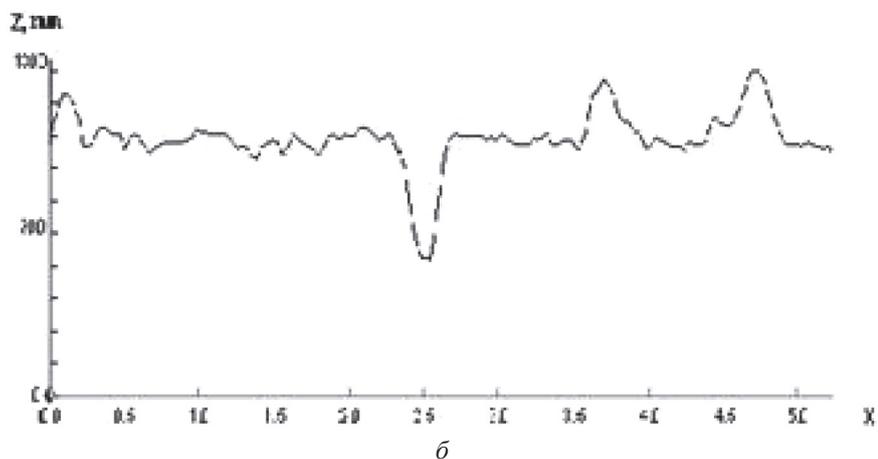


Рис. 1. Топография поверхности кремния с титановым покрытием (а) (потенциал – 3 кВ, расстояние до источника – 5 см) и диаграмма неровностей (б)



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

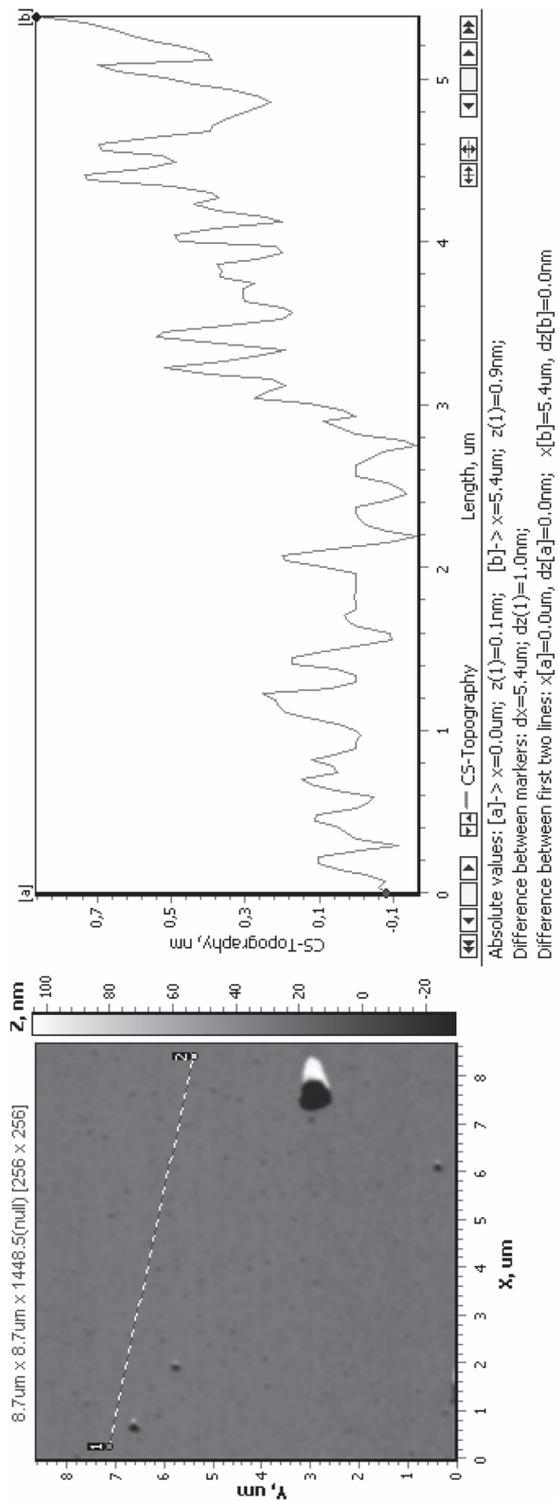


Рис. 2. Топография поверхности кремния с титановым покрытием (а) (потенциал – 3 кВ, расстояние до источника – 15 см) и диаграмма неровностей (б)

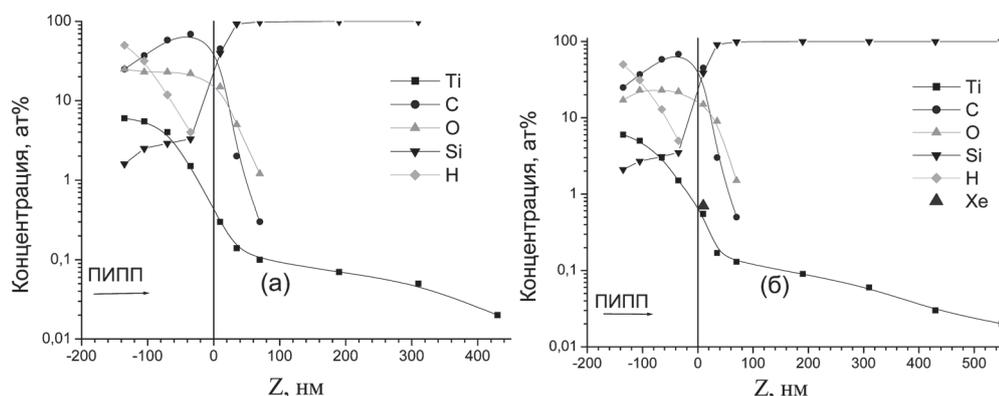


Рис. 3. Распределение элементов по глубине в структурах Ti покрытие–Si, сформированных: *a* – методом ИАНПУС; *б* – методом ИАНПУС на кремнии с предварительно имплантированным маркером Xe с энергией 20 кэВ и интегральным потоком 9×10^{14} Xe/см²

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

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

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

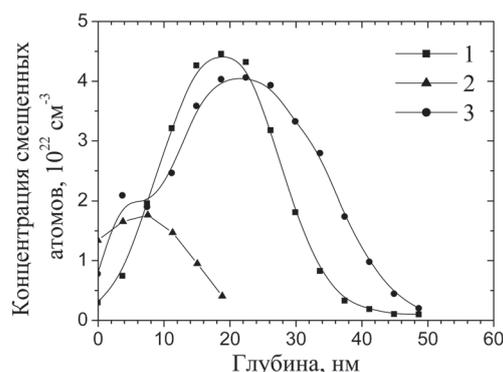


Рис. 4. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после: 1 – имплантации ионов Xe^+ с $E = 40 \text{ кэВ}$ и дозой: $D = 27 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 2 – только ионно-ассистированного в условиях самооблучения нанесения титана; 3 – ионно-ассистированного осаждения Ti на кремний с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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Список использованных источников

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

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

К. А. Мить

Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

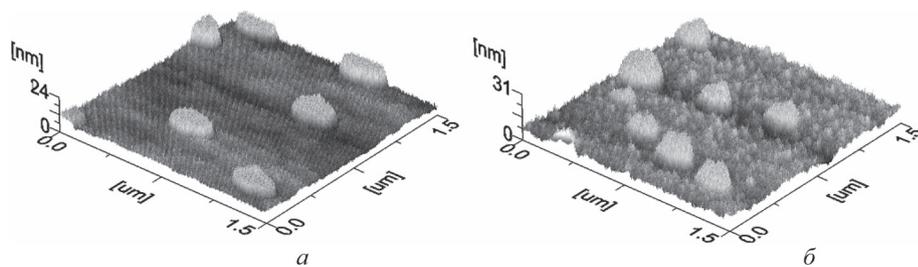


Рис. 1. Изображения поверхности затравочного слоя ZnO, полученные контактным (а) и полуконтактным (б) способами, на стекле. $1,5 \times 1,5$ мкм

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

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

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

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

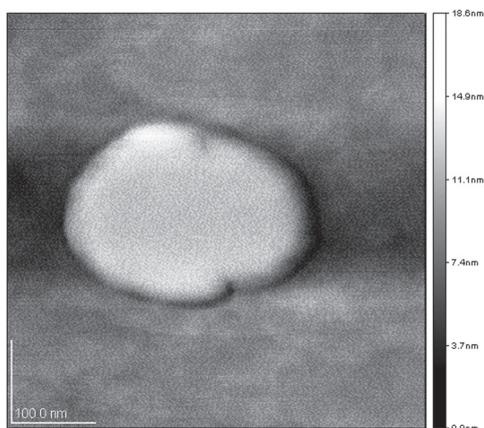


Рис. 2. Изображения поверхности затравочного слоя Zn, полученные контактным способом, на стекле. 500×500 нм

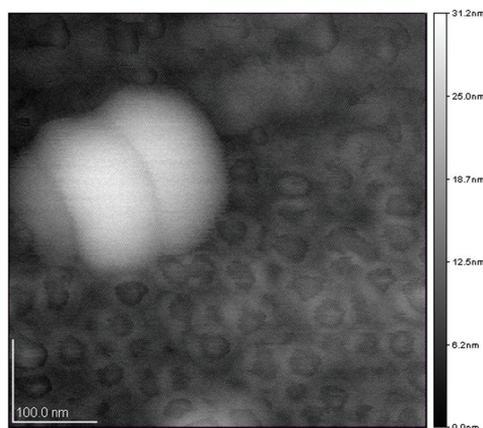


Рис. 3. Изображения поверхности затравочного слоя Zn, полученные полуконтактным способом, на стекле. 500×500 нм

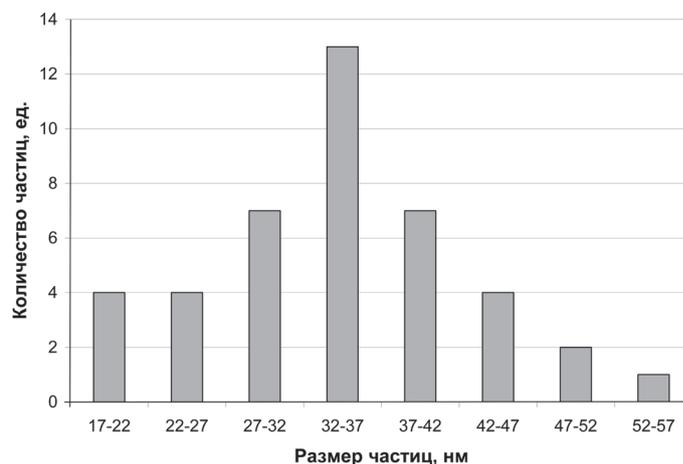


Рис. 4. Распределение частиц по размерам на затравочном слое по данным АСМ. 500 × 500 нм

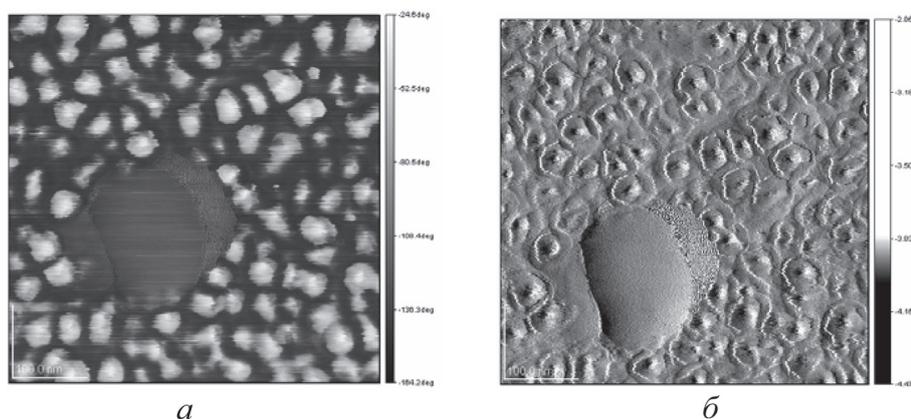


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности затравочного слоя: *а* – фазовое; *б* – амплитудное. 500 × 500 нм

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

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

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

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

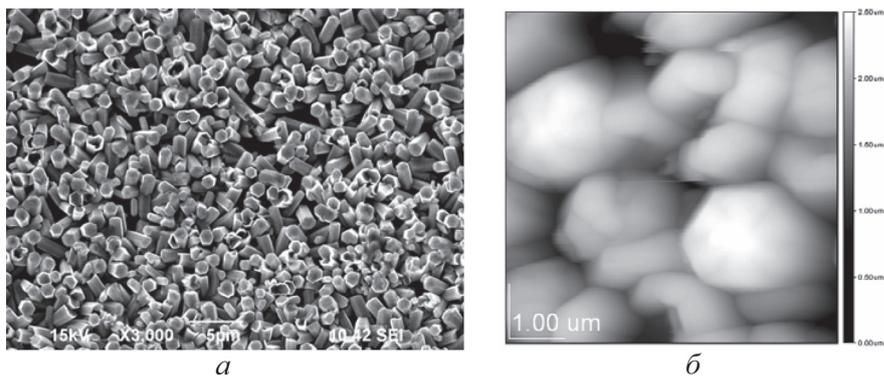


Рис. 6. Изображения пленки ZnO, осажденной из водного раствора нитрата цинка и уротропина с эквимолярной концентрацией 0,2 моль/л: *a* – электронная микроскопия; *б* – атомно-силовая микроскопия

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

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

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

Список использованных источников

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

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Т. И. Муравьева, И. И. Курбаткин

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

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

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

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

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

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

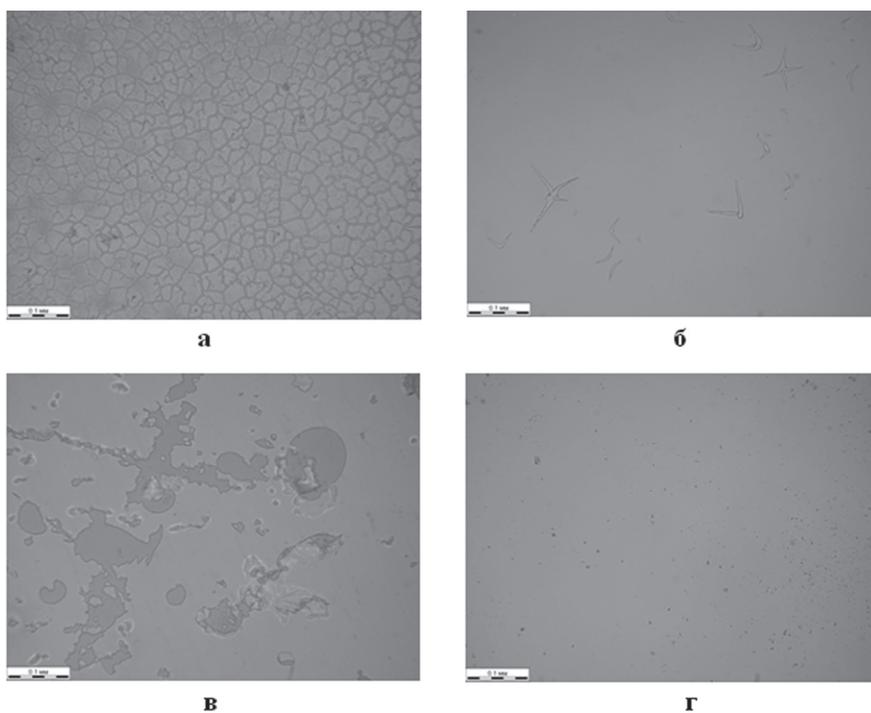


Рис. 1. Поверхности кварцевых образцов с покрытием: *а* – Zr; *б* – Al; *в* – Zr + Li (2 : 1); *г* – без покрытия

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

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

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

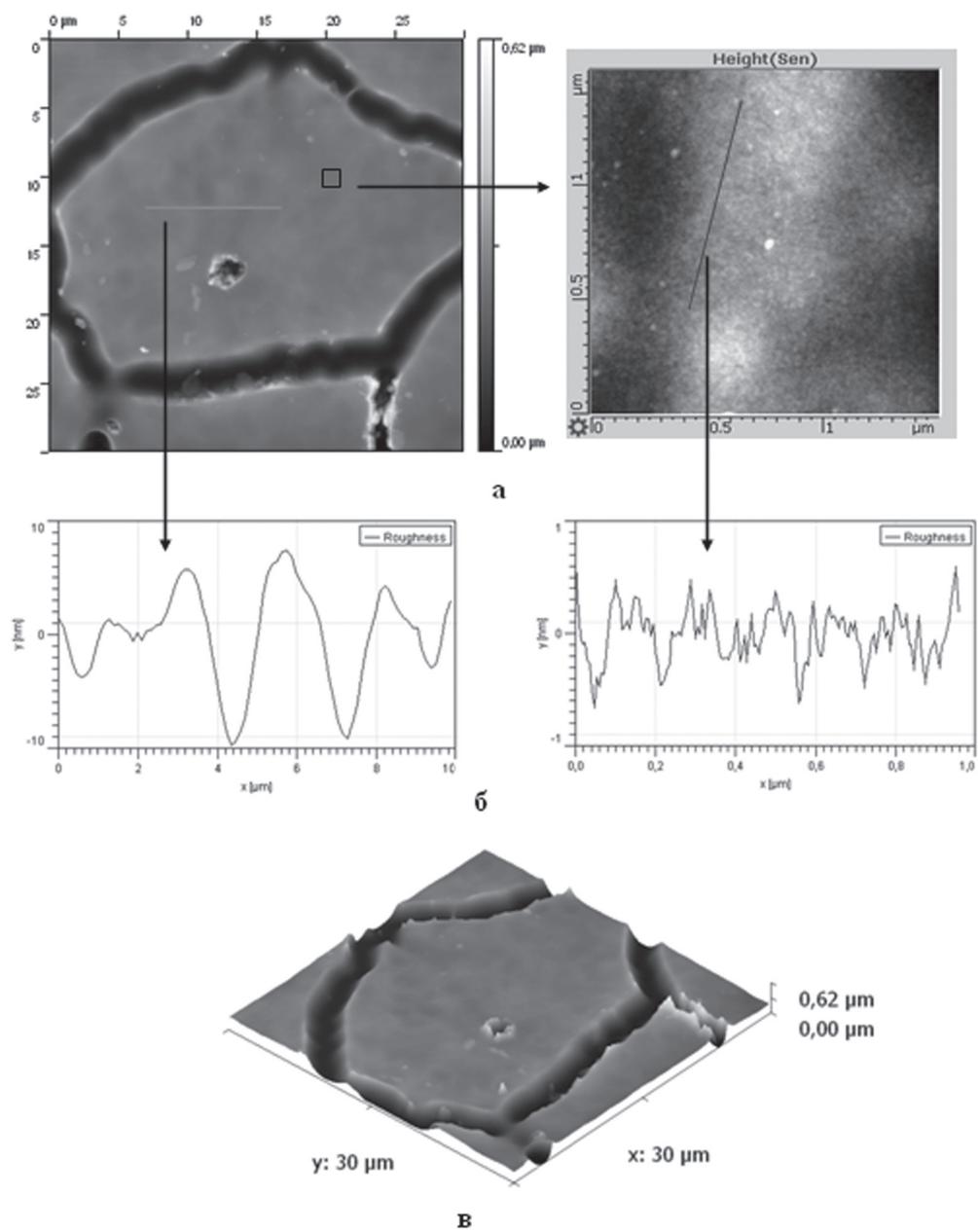


Рис. 2. Морфология поверхности и шероховатость образца с покрытием из оксида Zr: *a* – исследование поверхности в микродиапазоне и нанодиапазоне; *б* – профилограммы в микродиапазоне и нанодиапазоне; *в* – 3D-поверхность в нанодиапазоне

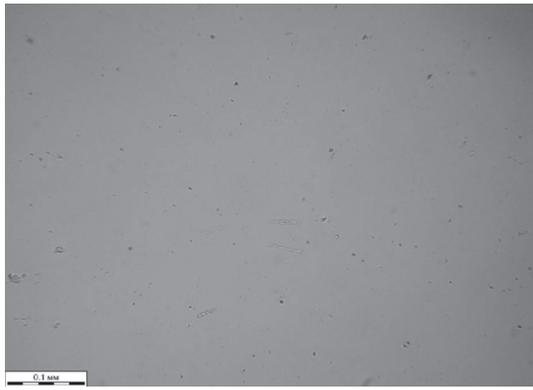


Рис. 3. Поверхности кварцевых образцов с пленкой Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1) на полированной подложке

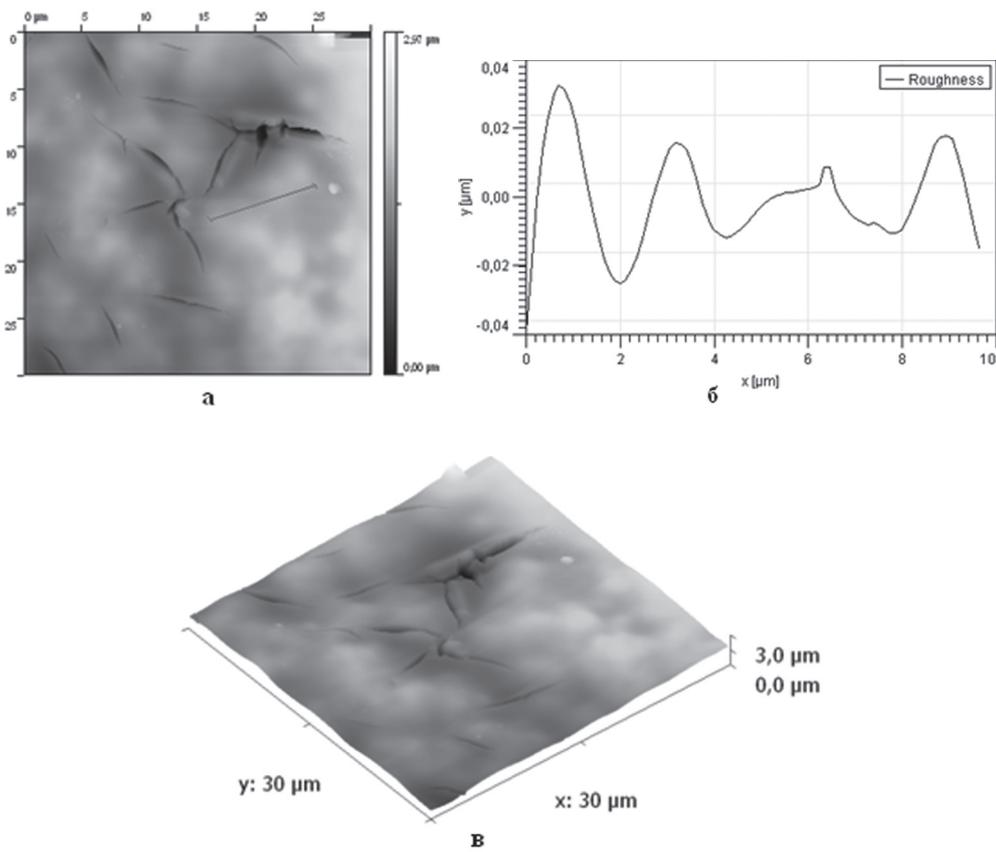


Рис. 4. Морфология поверхности и шероховатость образца Zr + Li + Nb (6 : 3 : 1) на полированной подложке: *a* – исследование поверхности в микродиапазоне; *б* – профилограммы в микродиапазоне; *в* – 3D-поверхность

Заключение. Проведено исследование пространственной геометрии кварцевых образцов с пленочным стеклообразным покрытием. На основании проведенных исследований установлены различия в морфологии поверхности образцов на микро- и наноуровне. На основании микроскопического анализа выявлено наличие механических дефектов, таких, как царапины, каверны, несплошности на поверхности пленки. Кроме того, выявлены химические дефекты: технологический брак, грязь, цвета побежалости. Все это свидетельствует о низком качестве покрытия. Необходимо отметить, что шероховатость и качество пленки скорее связаны с технологическими факторами ее нанесения и качеством подложки. Сама по себе пленка, имеющая такие дефекты, не может служить протектором, что показывают микроскопические исследования поверхности. Установлено, что минимальными характеристиками шероховатости обладает образец № 157 Zr + Li + Nd (6 : 3 : 1) ($Ra = 0,1$ нм; $R_{max} = 1,0$ нм). На основании проведенных исследований отобраны образцы для дальнейших испытаний по оценке механических свойств ультратонких твердых покрытий и зависимости относительного светопропускания для подложек из кварцевого стекла.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ИЗНОСА ПОВЕРХНОСТЕЙ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

М. В. Тарендь¹, Т. А. Кузнецова^{1,2}, С. А. Чижик^{1,2}

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

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

Введение. Особенностью микроэлектромеханических систем (МЭМС) является масштаб деталей, при котором определяющее влияние на эксплуатацию механизма оказывает не масса деталей, а их поверхность и происходящие на ней процессы адгезии, проскальзывания и схватывания. Износ является одной из основных эксплуатационных характеристик МЭМС с движущимися частями, предназначенных к механическим действиям. Из-за высокой роли поверхностных сил процессы трения и износа в наномасштабе отличаются от макропроцессов и могут быть определяющими для сохранения работоспособности таких устройств [1–4]. Поэтому чрезвычайную важность представляют экспериментальные исследования процессов трения на поверхностях МЭМС непосредственно в процессе износа. Определить структуру топографии поверхности в исходном состоянии и после эксплуатации с нужной точностью для деталей МЭМС позволяет атомно-силовая микроскопия (АСМ). Кроме

этого, АСМ дает возможность определять коэффициент трения поверхностей МЭМС, при использовании соответствующих зондов выполнять изнашивание поверхности при контролируемой силовой нагрузке и фиксировать результат этого изнашивания [5–8].

Цель работы – получить АСМ-изображения различных поверхностей МЭМС, определить силы и коэффициенты трения в процессе износа поверхностей, вычислить величину износа.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись поверхности кремния и покрытия алюминия кремниевого акселерометра производства НИИ радиоматериалов (Беларусь) [9]. Изучали морфологию исходных и изношенных поверхностей кремния и покрытия алюминия на МЭМС – акселерометре – с применением атомно-силового микроскопа НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). В процессе сканирования алмазным зондом на стальной консоли при различной нагрузке выполняли износ поверхностей за различное количество циклов (от 1 до 4). В процессе износа определяли коэффициент трения и силы трения. Радиус закругления алмазного острия составлял 100 нм, жесткость консоли – 2240 Н/м. Площадки износа задавали размером 5×5 мкм и 10×10 мкм. Для испытаний на износ устанавливали повышенную нагрузку («Set point» 50 и 70%), а для визуализации полученного результата износа – обычную («Set point» 40%). Калибровку стальной консоли осуществляли по стандартной для АСМ методике с выполнением кривых «подвода–отвода» в шлиф природного алмаза. Калибровочный коэффициент $k = \text{Defl}/z \text{ poz}$, применяемый для перевода значений изгиба стальной консоли в нанометры равен 10. Значения используемых нагрузок для «Set point» 50% составляли $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н и для «Set point» 70% – $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н.

В качестве трибологических характеристик поверхностей МЭМС использовали коэффициент трения ($K_{\text{тр}}$), силы трения ($F_{\text{тр}}$), износ. Универсальной характеристикой, позволяющей сравнивать износостойкость исследуемых поверхностей с данными научно-технических источников, является *удельный объемный износ* ω [10]

$$\omega = \frac{\Delta V}{NL},$$

где ΔV – объем изношенного материала; N – нормальная нагрузка; L – длина пути скольжения.

При площадке износа 5×5 мкм L составляла 640 мкм, при площадке 10×10 мкм – 1280 мкм. Для определения полного пути эта величина умножается на количество циклов. Объем материала, удаленного зондом с поверхности в процессе проведения испытания, определялся с учетом микрогеометрии профиля поверхности износа:

$$\Delta V = Sh,$$

где S – площадь поверхности износа; h – глубина следа износа.

Для определения $K_{тр}$ и $F_{тр}$ использовали методику, основанную на измерении угла закручивания консоли зонда вокруг своей оси под действием сил трения между поверхностью и наконечником.

Результаты и их обсуждение. При нагрузке $N = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Н за один цикл алмазным зондом с поверхности покрытия алюминия акселерометра снимается слой толщиной около 40 нм. Контуры канавки износа округлые, контакт зонда с поверхностью нестабильный, на него влияет рельеф поверхности и в отдельных местах износ достигает 80 нм. Определенные при этом значения $K_{тр} = 0,041$, $F_{тр} = 2,99 \cdot 10^{-4}$ Н. Контур следа износа на поверхности металлизации алюминием акселерометра за два цикла при нагрузке $N = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Н и площади износа 5×5 мкм более четкий, но присутствуют следы изношенного материала, глубина следа непостоянна, достигает 120 нм. В режиме «Torsion» виден четкий цветовой контраст, отличающий след износа от остальной поверхности. Данный контраст может говорить о понижении коэффициента трения на поверхности, очищенной от пленки. Контур следа износа поверхности покрытия алюминия акселерометра за четыре цикла при площади износа 5×5 мкм и при нагрузке $N = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Н четкий, глубина следа достигает 170 нм, что связано с большей стабильностью трибоконтакта после снятия некоторого слоя материала.

Результаты износа поверхности металлизации алюминием акселерометра за один, два и четыре цикла при площади износа 10×10 мкм и при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н представлены на рис. 1, а при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н показаны на рис. 2.

Следов износа на поверхности кремния за один, два и четыре цикла при площади износа 10×10 мкм и при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н не обнаружено. Рельеф

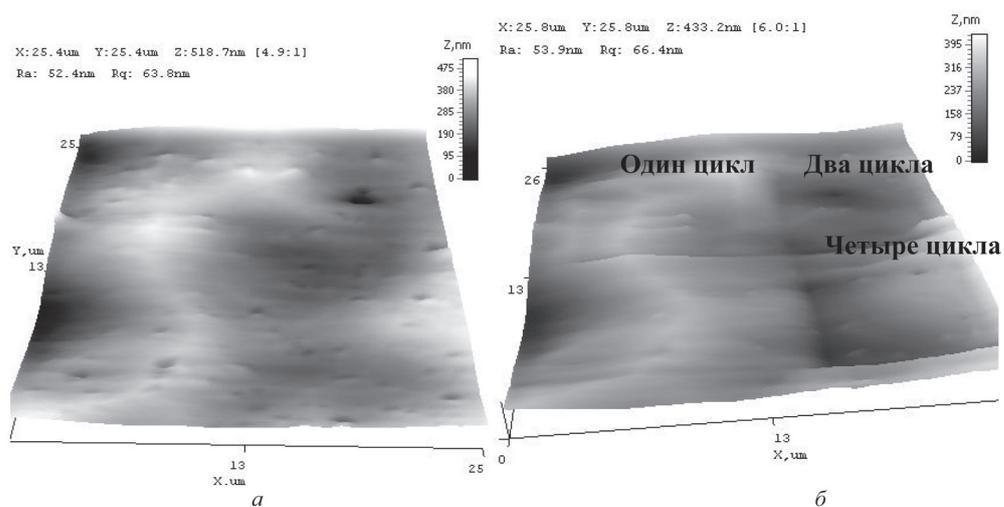


Рис. 1. Результат износа поверхности металлизации алюминием акселерометра за один, два и четыре цикла, площадь износа 10×10 мкм при нагрузке «Set point» 50%: а – исходная поверхность; б – поверхность со следами износа

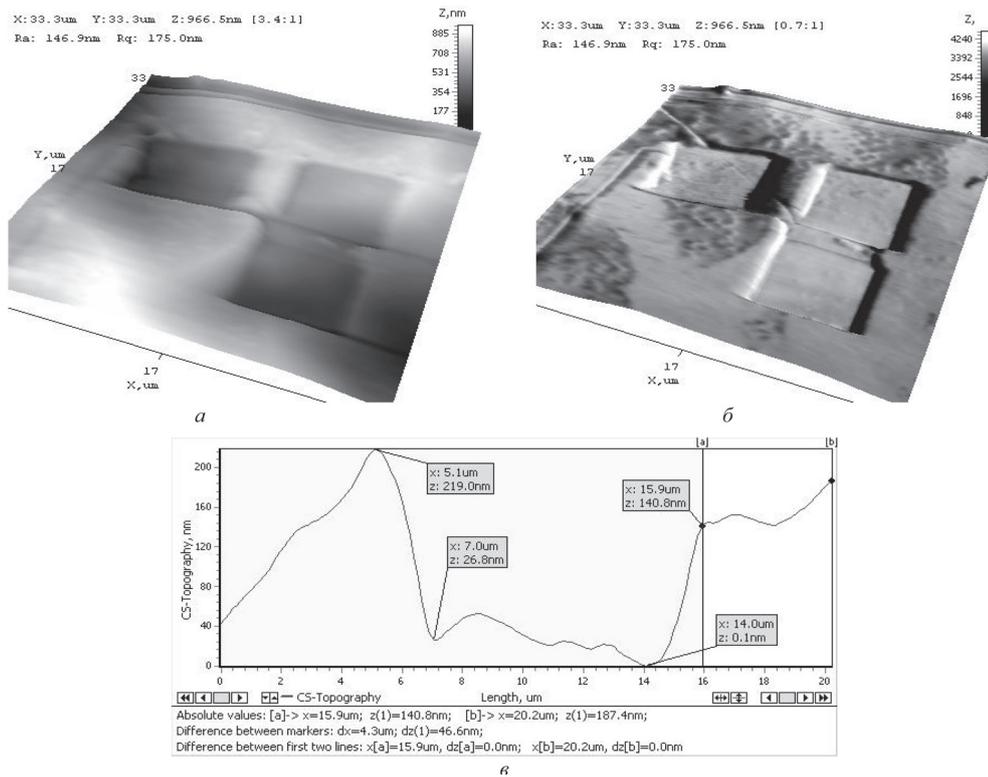


Рис. 2. Результат износа поверхности металлизации алюминием акселерометра за один, два и четыре цикла, площадь износа 10×10 мкм при нагрузке «Set point» около 70%: *a* – 3D-АСМ-изображение в режиме топографии; *б* – 3D-АСМ-изображение в режиме «Torsion»; *в* – профиль поперек изношенной поверхности за четыре цикла с глубиной канавок до 140 нм

выступов на поверхности соизмерим, а часто и превышает разницу между профилями в двухпроходном сканировании. Глубина износа поверхности кремния за три цикла при площади износа 10×10 мкм и при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н составляет около 24 нм.

Значения коэффициентов, сил трения, объем изношенного материала и удельный объемный износ для поверхностей кремния и металлизации алюминием МЭМС-акселерометра, рассчитанные по экспериментальным результатам, приведены в табл. 1 и 2.

$K_{тр}$ и $F_{тр}$ выше при разрушении верхнего слоя материала (в первом цикле износа), чем при износе внутренних слоев материала, что хорошо согласуется с особыми свойствами поверхностного слоя. Особенно точно это соблюдается на примере более мягкой алюминиевой пленки при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н, где внедрение зонда в материал достигает 100 нм за один цикл. Значения $K_{тр}$ и $F_{тр}$ в первом цикле износа при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н практически совпадают – 0,121–0,123 при силах трения $1,25–1,26 \cdot 10^{-3}$ Н. Значения $K_{тр}$ и $F_{тр}$ в последующих циклах износа в 2 раза ниже поверхностных показателей, близки между

собой и не зависят от глубины слоя – 0,059–0,069 при силах трения $6,07 \cdot 10^{-4}$ – $6,99 \cdot 10^{-4}$ Н. Некоторые отклонения от этой закономерности процессов износа алюминиевой пленки наблюдаются при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н и объясняются нестабильностью трибоконтакта: глубина снятого материала может быть в несколько раз ниже исходных выступов рельефа поверхности.

Таблица 1. Значения коэффициентов и сил трения при различной нагрузке на поверхности пленки алюминия в акселерометре

Нагрузка, Н	Размер следа износа, мкм	Всего циклов	Цикл	Глубина следа, нм	Объем изношенного материала, м ³	Удельный объемный износ, м ³ /Н·м	Сила трения, $\cdot 10^{-4}$ Н	Коэффициент трения
$7,3 \cdot 10^{-3}$	5×5	1	1	40–80	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	2,99	0,041
			2	1	–	–	–	3,31
		4	2	80–120	$2,5 \cdot 10^{-18}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$	1,56	0,022
			1	–	–	–	3,22	0,044
			2	–	–	–	2,25	0,031
			3	–	–	–	2,44	0,033
			4	120–170	$3,6 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	2,21	0,030
$7,3 \cdot 10^{-3}$	10×10	1	1	20	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	2,16	0,029
			2	1	–	–	–	2,34
		4	2	40	$4,0 \cdot 10^{-18}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	1,93	0,026
			1	–	–	–	2,46	0,034
			2	–	–	–	2,57	0,035
			3	–	–	–	3,13	0,043
			4	100	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	2,57	0,035
$1,02 \cdot 10^{-2}$	10×10	1	1	100	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$7,7 \cdot 10^{-11}$	12,52	0,122
			2	1	–	–	–	12,64
		4	2	160–250	$2,05 \cdot 10^{-17}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	6,48	0,063
			1	–	–	–	12,55	0,121
			2	–	–	–	6,62	0,064
			3	–	–	–	6,07	0,059
			4	300	$3,0 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	6,99	0,068

Таблица 2. Значения коэффициентов и сил трения при различной нагрузке на поверхности кремния в акселерометре при размере следа износа 10×10 мкм

Нагрузка, Н	Всего циклов	Цикл	Сила трения, $\cdot 10^{-4}$ Н	Коэффициент трения
$7,3 \cdot 10^{-3}$	1	1	4,6	0,00069
		2	1	6,4
	4	2	82,2	0,01130
		1	17,1	0,00250
		2	4,6	0,00062
		3	1,3	0,00019
$1,02 \cdot 10^{-2}$	3	4	1,15	0,00016
		1	87,3	0,00850
		2	18,1	0,00180
		3	98,6	0,00960

На поверхности кремния при нагрузке $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н внедрения в глубину материала добиться не удалось, поэтому закономерных отличий в $K_{тр}$ и $F_{тр}$ при износе поверхностных и внутренних слоев обнаружено не было. Для кремния при износе под нагрузкой $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н $K_{тр}$ составили $0,00016-0,0113$ при $F_{тр}$ $1,15 \cdot 10^{-6}-8,2 \cdot 10^{-5}$ Н, а при износе под нагрузкой $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н $K_{тр}$ составили $0,0018-0,0096$ при $F_{тр}$ $1,8 \cdot 10^{-5}-9,8 \cdot 10^{-5}$ Н. Износ поверхности кремния удалось осуществить только при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н за три цикла. Средняя глубина следа износа на поверхности кремния составила 24 нм, объем изношенного материала – $2,4 \cdot 10^{-18}$ м³, удельный объемный износ – $6,0 \cdot 10^{-12}$ м³/Н·м.

Заключение. Исследована морфология кремниевой поверхности и покрытия алюминия МЭМС-акселерометра. Определены значения коэффициентов и сил трения и на поверхностях МЭМС-акселерометра – кремнии и алюминиевой пленке – в процессе износа под действием разной нагрузки методом АСМ с использованием коммерческого алмазного зонда на стальной консоли. Величина объема изношенного материала на поверхности кремния составила $2,4 \cdot 10^{-18}$ м³, на поверхности металлизации алюминием $1,5 \cdot 10^{-18}-3,0 \cdot 10^{-17}$ м³. Удельный объемный износ поверхностей кремния составил $6,0 \cdot 10^{-12}$ м³/Н·м, поверхности металлизации алюминием в условиях установившегося трения – $7,7 \cdot 10^{-11}$ м³/Н·м. Для кремния при износе под нагрузкой $7,3 \cdot 10^{-3}$ Н коэффициенты трения составили $0,00016-0,0113$ при силах трения $1,15 \cdot 10^{-6}-8,2 \cdot 10^{-5}$ Н, а при износе под нагрузкой $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н $K_{тр}$ составили $0,0018-0,0096$ при $F_{тр}$ $1,8-9,8 \cdot 10^{-5}$ Н.

Установлено, что коэффициент и сила трения выше при разрушении верхнего слоя материала, чем при износе внутренних слоев. Показано, что значения коэффициентов и сил трения в первом цикле износа алюминиевой пленки при нагрузке $1,02 \cdot 10^{-2}$ Н практически совпадают – $0,121-0,123$ при силах трения $1,25-1,26 \cdot 10^{-3}$ Н. Значения коэффициентов и сил трения в последующих циклах износа в 2 раза ниже поверхностных показателей, близки между собой и не зависят от глубины слоя – $0,059-0,068$ при силах трения $6,07-6,99 \cdot 10^{-4}$ Н. Это объясняется снижением шероховатости поверхности в процессе износа алмазным зондом и установлением стабильного трибоконтакта между поверхностями.

Список использованных источников

1. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. Springer Handbook of Nanotechnology / ed. by B. Bushan. – Berlin : Springer, 2004. – 1222 p.
3. Шалобаев, Е. В. Микросистемная техника и мехатроника: особенности соотношения микро- и макроуровней / Е. В. Шалобаев // Микросистемная техника. – 2000. – № 4. – С. 5–9.
4. Особенности расчета трибосопряжений компонентов МЭМС / С. В. Шилько [и др.] // Микросистемная техника, 2003. – № 6. – С. 16–20.
5. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques / ed. B. Bhushan [et al.]. – Springer, 2008. – 465 p.

6. Чижик С. А. Основные направления развития сканирующей зондовой микроскопии в Беларуси / С. А. Чижик // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. VIII Междунар. конф. – Минск, 2008. – С. 27–32.
7. Micro- and nanoscale testing of tribomechanical properties of surfaces / S. A. Chizhik [et al.] ; ed. R. Jabłoński [et al.]. – Berlin : Springer, 2007. – P. 541–545.
8. Свириденко, А. И. Механика дискретного фрикционного контакта / А. И. Свириденко, С. А. Чижик, М. И. Петроковец. – Минск, 1990. – 290 с.
9. Акселерометр : пат. 10984 Респ. Беларусь, МПК G 01P15/125 / И. А. Таратын, А. П. Гринчук, В. В. Акунец ; заявитель НИ РУП «Минский НИИ радиоматериалов». – № а 20050754 ; заявл. 22.07.05 ; опубл. 30.04.2007 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 2. – С. 151.
10. Крагельский, И. В. Основы расчетов на трение и износ / И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбалов. – М. : Машиностроение, 1977. – 526 с.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДСОРБЦИИ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ДИПАЛЬМИТОИЛФОСФАТИДИЛХОЛИНА

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

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Введение. В настоящее время разработка методов локальной иммобилизации биомолекул (в частности, белков) представляет значительный интерес для широкого круга исследователей, поскольку играет ключевую роль при создании «умных» биоматериалов [1] и биомиметиков [2], производстве биочипов и биосенсоров [3], в развитии тканевой инженерии [4] и при проведении исследований в клеточной биологии [5].

Цель работы – сформировать периодические белковые микро- и наноструктуры осаждением из раствора бычьего сывороточного альбумина на микроструктурированные липидные пленки.

Материалы и методы исследования. L- α -дипальмитойлфосфатидилхолин (ДПФХ, Sigma) и бычий сывороточный альбумин (БСА, Sigma) были использованы без дополнительной очистки.

Поверхность подложек из слюды предварительно очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой.

Для записи изотерм сжатия поверхностное давление–площадь на молекулу (π -A) и выделения пленок ДПФХ методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) использовали специализированную автоматизированную установку LT-103 производства ОДО «Микротестмашины» (г. Гомель, Беларусь).

Очищенную отрывным сколом верхнего слоя слюдяную пластинку размером 0,5 × 5,0 см закрепляли в держателе и опускали под воду. Тщательно очищали водную поверхность с помощью водоструйного насоса, а затем по

каплям наносили аликвоту раствора ДПФХ в хлороформе и оставляли на 15 мин для испарения растворителя. После этого монослой сжимали с постоянной скоростью до поверхностного давления, соответствующего фазовому состоянию «жидкорастянутая пленка» (от 3,0 до 7,0 мН/м), и оставляли еще на 30 мин. Далее подложку извлекали из воды через монослой ДПФХ с постоянной скоростью. При этом на границе раздела вода/пленка/воздух происходил фазовый переход жидкорастянутая пленка–жидко-конденсированная пленка. Периодичность чередования участков монослоя в различных фазовых состояниях, а также упорядоченность результирующей структуры зависели от скорости и давления выделения.

Адсорбцию белка на микроструктурированные липидные пленки осуществляли, погружая образцы в 1 мг/мл водный раствор БСА на 20 мин. Затем подложки промывали дистиллированной водой и сушили в токе азота.

Визуализацию поверхности образцов осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на воздухе с помощью микроскопа Nanoscope IIIA (Veeco, США) в топографическом режиме и в режиме измерения сил трения. Использовали контактные 100- и 200-мкм кантилеверы «Nanoprobe» из Si_3N_4 с константой упругости 0,12 и 0,36 Н/м. Обработку АСМ-изображений, такие, как вычитание поверхности среднего наклона (первого и второго порядка), медианная фильтрация и усреднение по строкам проводили с использованием программного обеспечения v531r1.

Результаты и их обсуждение. На изотерме ДПФХ (рис. 1) можно выделить три области: жидко-растянутая (ЖР) пленка, жидко-конденсированная (ЖК) пленка, область сосуществования двух фазовых состояний (ЖК + ЖР).

Известно [6], что при выделении монослоя ДПФХ на поверхность твердой подложки «вертикальным» ЛБ-методом на границе раздела сред возможен

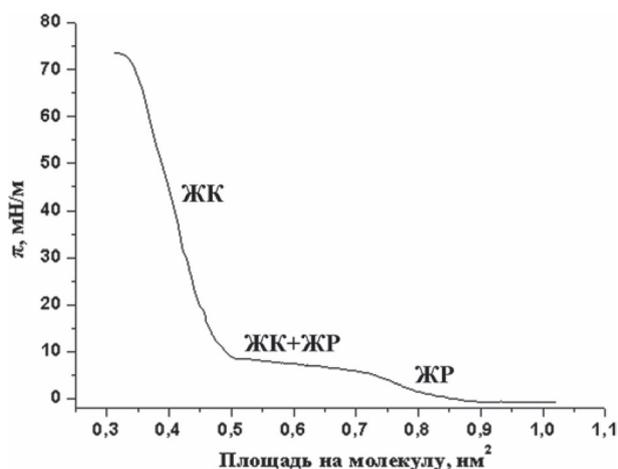
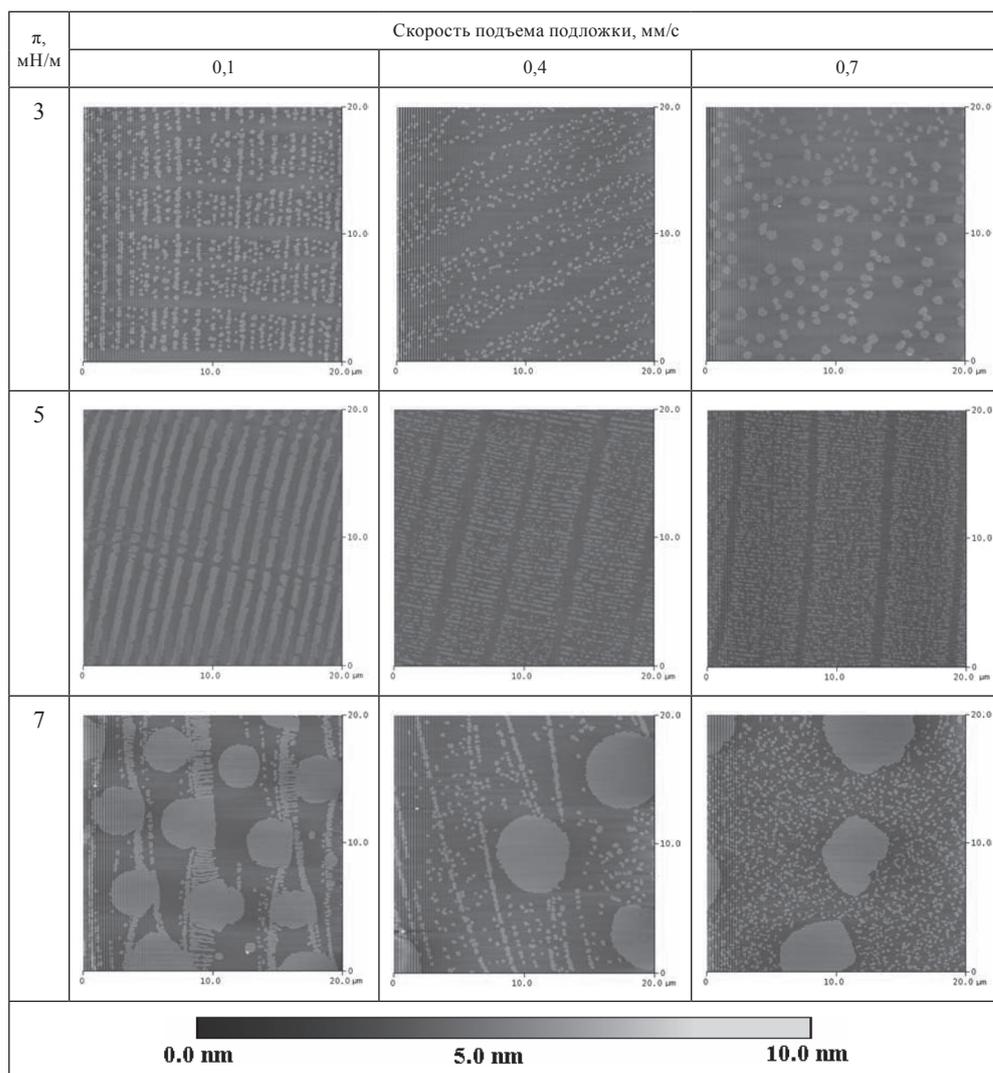


Рис. 1. Изотерма «поверхностное давление–площадь на молекулу» для ДПФХ, измеренная на чистой водной поверхности

фазовый переход, результатом которого является самопроизвольный процесс образования регулярной структуры (субстрат-зависимая конденсация). Этот переход происходит, если поверхностное давление при выделении соответствует нахождению моно слоя в ЖР состоянии. Виды формирующихся в ЛБ-пленке ДПФХ микро структур также зависят от скорости выделения (см. таблицу). Давление выделения моно слоя ДПФХ около 5 мН/м оказалось оптимальным для формирования периодических структур из липида. При этом период структурированной пленки ДПФХ зависел и от скорости перемещения подложки сквозь моно слой.

Зависимость морфологии микро структурированных пленок ДПФХ от условий выделения



После адсорбции БСА на микроструктурированные пленки ДПФХ наблюдалось отчетливо выраженное изменение морфологии поверхности (рис. 2, *a*). Анализируя АСМ-изображение, снятое в топографическом режиме, можно предположить, что белок адсорбируется на участках монослоя ДПФХ в ЖР состоянии (область 1), и частично по краям участков ЖК фазы (область 3). В то же время на изображении, снятом в режиме измерения сил трения (рис. 2, *б*), фон в областях 1 и 3 одинаковый, что невозможно, если верхним слоем в обоих случаях является одно и то же вещество (БСА). Не исключено, что БСА частично проникает под ЖК монослой ДПФХ. Это допущение объясняет разный фон изображения в области 2 и 3 при сканировании в топографическом режиме (рис. 2, *a*) и одинаковый – при сканировании в режиме измерения сил трения (рис. 2, *б*).

Таким образом, на АСМ-изображениях микроструктурированной пленки ДПФХ после адсорбции БСА можно выделить три области: БСА на монослое ДПФХ в ЖР фазе; ДПФХ в ЖК фазе без БСА; БСА под монослоем ДПФХ в ЖК фазе.

Искусственный дефект в области 1 удалось сформировать за 1 цикл сканирования при силе воздействия иглы на образец ~ 1 нН (рис. 3). Ранее нами было показано [7], что создать аналогичный дефект в пленке ДПФХ практически невозможно даже при силе ~ 10 нН из-за склонности липидных молекул к реорганизации на твердой поверхности. Следовательно, дефект сформирован именно в белковой пленке без повреждения липидной, а его глубина ($\sim 1,7$ нм) хорошо коррелирует с данными [8] о толщине монослоя БСА (~ 2 нм).

Закключение. С помощью АСМ установлено, что монослой дипальмитоилфосфатидилхолина в жидкоконденсированном состоянии блокирует, а в жидкорастянутом – промотирует адсорбцию бычьего сывороточного альбумина.

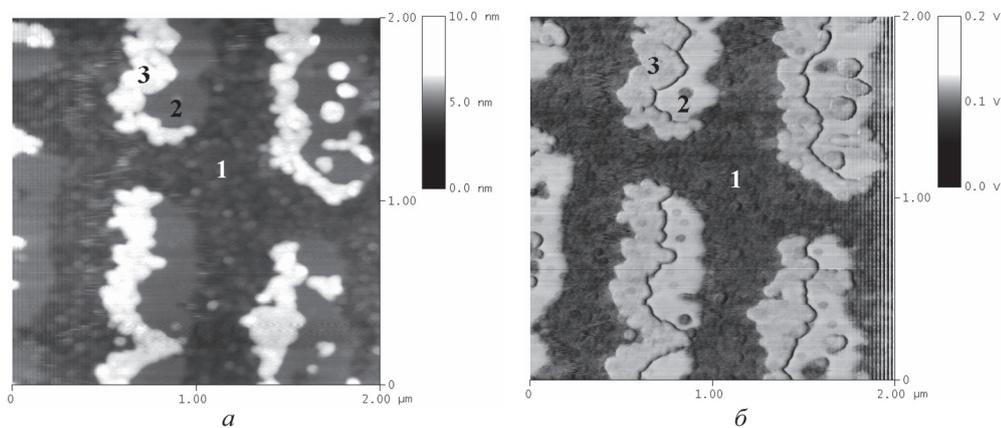


Рис. 2. АСМ-изображения микроструктурированной пленки ДПФХ после адсорбции БСА в режиме: *a* – топографическом; *б* – измерения сил трения; 1–3 – области

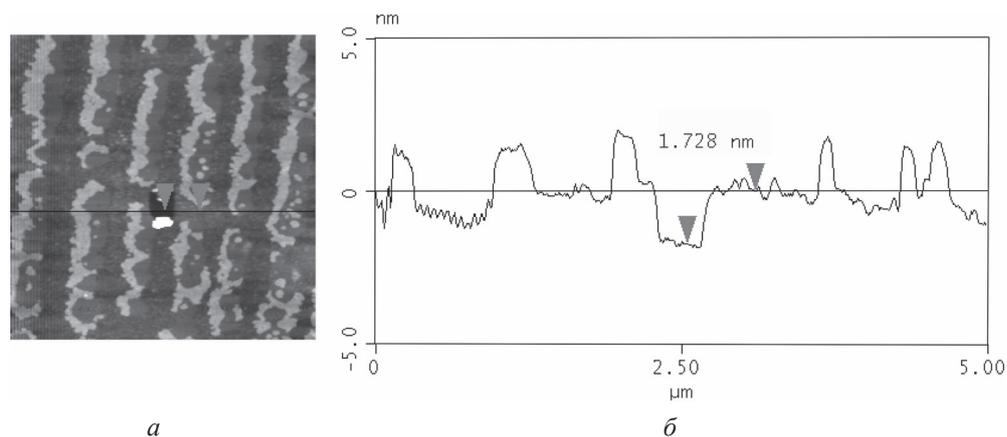


Рис. 3. АСМ-изображение (а) и результат анализа профиля поперечного сечения (б) для монослоя БСА, осажденного на микроструктурированную пленку ДПФХ

Это подтверждает возможность формирования белковых микро- и наноструктур на твердой поверхности при осаждении белка из раствора на микроструктурированные липидные пленки.

Список использованных источников

1. Langer, R. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology / R. Langer, N. A. Peppas // *AIChE Journal*. – 2003. – Vol. 49, Iss. 12. – P. 2990–3006.
2. Micropatterned surfaces for control of cell shape, position, and function / C. S. Chen [et al.] // *Biotechnology Progress*. – 1998. – Vol. 14, Iss. 3. – P. 356–363.
3. Hook, A. L. Surface manipulation of biomolecules for cell microarray applications / A. L. Hook, N. Voelcker, H. Thissen // *Trends in Biotechnology*. – 2006. – Vol. 24, Iss. 10. – P. 471–477.
4. Lauer, L. Spot compliant neuronal networks by structure optimized micro-contact printing / L. Lauer, C. Klein, A. Offenhäusser // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22, Iss. 13. – P. 1925–1932.
5. Investigation of cell reactions to microstructured implant surfaces / L. Scheideler [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2003. – Vol. 23, Iss. 3. – P. 455–459.
6. Langmuir–Blodgett patterning: A bottom–up way to build mesostructures over large areas / X. Chen [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2007. – Vol. 40, Iss. 6. – P. 393–401.
7. Жавнерко, Г. К. Молекулярная реорганизация пленок дипальмитоилфосфатидилхолина на твердой поверхности в водной среде / Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков // *Журнал физической химии*. – 2005. – Т. 79, № 5. – С. 947–951.
8. Особенности формирования микроструктурированных пленок синтетических и природных высокомолекулярных соединений / И. В. Парибок [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2010. – № 2. – С. 53–57.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ, ДНК И ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ

Е. А. Скопцов¹, Г. К. Жавнерко¹, В. Е. Агабеков¹,
М. Ю. Татульченков², В. В. Шманай²

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Изучен процесс локальной модификации поверхности золота и кремния олигонуклеотидами и тиолсодержащим полиглутаровым альдегидом с использованием методов микроконтактной печати и «dip-pen» нанолитографии. Показана возможность селективного осаждения золотых наночастиц на модифицированные олигонуклеотидами участки поверхности кремния и золота.

Введение. ДНК является перспективным материалом для создания самоорганизующихся наноструктур, так как в отличие от других синтетических полимеров и биополимеров агрегация смеси одноцепочечных ДНК легко предсказуема и определяется последовательностью нуклеотидов, входящих в ее состав [1]. Одно- и двухцепочечные фрагменты ДНК различной длины и последовательности могут быть получены при помощи автоматизированного олигонуклеотидного синтеза и хорошо разработанных ферментативных методов молекулярной биологии [2]. ДНК-дуплекс имеет диаметр около 2 нм, что соответствует нижней границе перспективных для нанотехнологии размеров [3].

Получение новых данных о принципах самосборки синтетических фрагментов нуклеиновых кислот и их конъюгатов с наночастицами различной природы в растворе и на твердой подложке позволит разработать новые подходы модификации поверхности для создания средств целевой доставки лекарств, ДНК-микрочипов, диагностики заболеваний и средств генной терапии.

Цель работы – изучить методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) условия протекания процессов самоорганизации олигонуклеотидов и золотых наночастиц (ЗНч) на поверхности золота и кремния.

Материалы и методы исследования. Для визуализации процессов самоорганизации олигонуклеотидов и золотых наночастиц на поверхности использовали методы локальной активации подложек с помощью микроконтактной печати (МКП) [4–6] и «dip-pen» нанолитографии (ДПН) [7], а исследование наноструктур на поверхности проводили с помощью АСМ.

Результаты и их обсуждение. МКП выполняли согласно схеме (рис. 1, а). Благодаря эффекту автофобности, область модифицирования ограничена контактом штампа с подложкой, вследствие чего размывание формируемого рельефа, как правило, не наблюдается. ДПН заключается в переносе вещества с зонда АСМ на поверхности за счет диффузии (рис. 1, б).

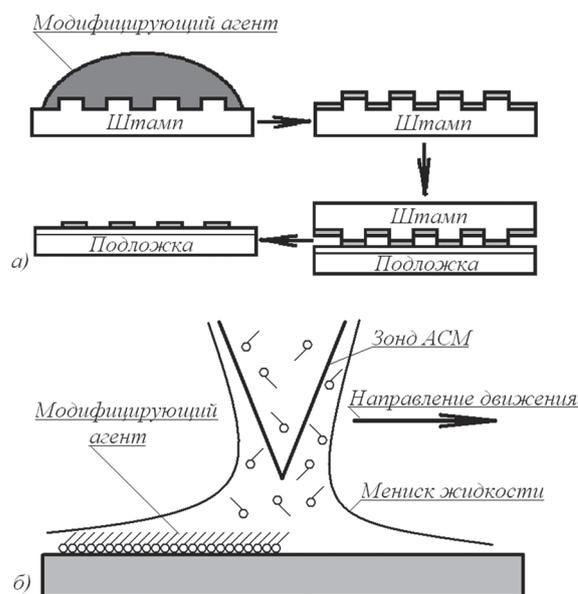


Рис. 1. Схема локальной активации поверхности методами МКП (а) и ДПН (б)

Самоорганизацию золотых наночастиц из раствора изучали на локально активированной тиолсодержащим полиглутаровым альдегидом (ПГА-SH) поверхности кремния. МКП ПГА-SH выше уровня кремниевой подложки (рис. 2, а), а на АСМ-изображении трения (рис. 2, б) ЗНч зафиксированы в основном на полосках соответствующих ПГА-SH, что подтверждает преимущественное взаимодействие ЗНч с ПГА-SH.

Самоорганизацию олигонуклеотидов исследовали на кремниевой поверхности, которую предварительно активировали МКП олигонуклеотида длиной 20 пар оснований – 5'-alkyne-GAGGGCTAGCTATAGGCTCC-3' (Pr1). Затем поверхность кремниевой подложки обрабатывали конъюгатом ЗНч с Pr2 (олигонуклеотид, комплементарный к Pr1, 5'-alkyne-GGAGCCTATAGCTAGCCCTC-3'). Самоорганизация конъюгата (ЗНч-Pr2) на поверхности кремния, локально активированной олигонуклеотидом Pr1, заключается в высокоселективном взаимодействии Pr1

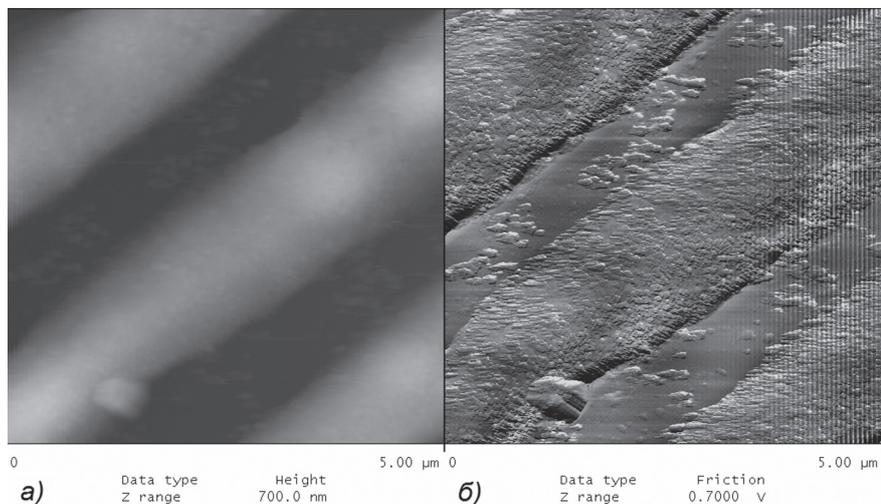


Рис. 2. АСМ-изображение топографии (а) и трения (б) МКП ПГА-SH на поверхности Si, обработанной ЗНч

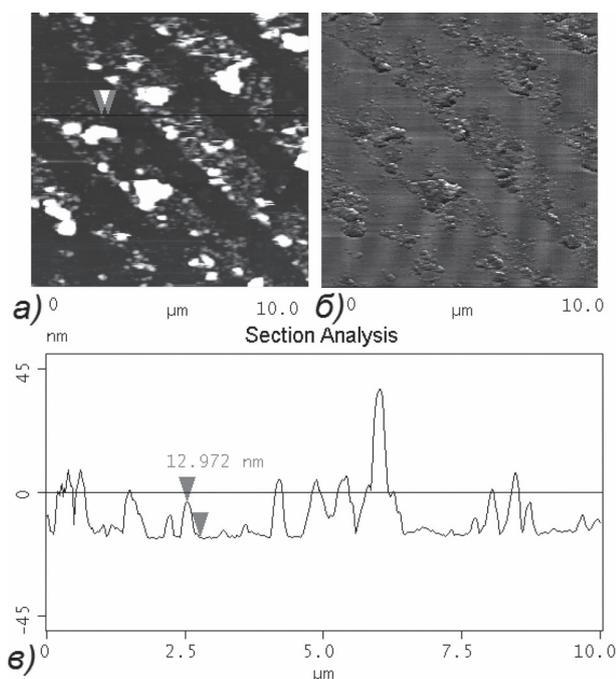


Рис. 3. АСМ-изображение топографии (а), трения (б) и сечения (в) МКП Pr1 на поверхности кремния после обработки конъюгатом золотых наночастиц с Pr2

с Pr2, вследствие чего на подложке наблюдаются ассоциаты ЗНч (рис. 3, а, б), расположенные на полосках из Pr1. Размер ЗНч лежит в пределах 4–20 нм (рис. 3, в).

«Dip-pen» нанолитография позволяет формировать рельеф за счет перехода материала с зонда АСМ на золотую подложку через мениск жидкости (рис. 1, б). В работе для ДПН использовали АСМ зонды OBL-105 с золотым покрытием, модифицированные олигонуклеотидом O23% (5'-lip-CGCTAGCTATAGGCTCC-3', к 5'-концу которого присоединен остаток липоевой кислоты). В ходе ДПН зонд АСМ двигается вдоль поверхности золота по заданной траектории, в результате на поверхности формируется набор линий из O23% (рис. 4), высота которых составляет 80–130 нм, а ширина 250–330 нм. Сформированные на подложке линии из O23% не смываются с нее и удерживаются, по-видимому, за счет ковалентного взаимодействия сульфидных групп, входящих в состав O23%, с Au.

ДПН позволяет формировать рельеф меньшего размера (ширина линий ~ 300 нм), чем при активации поверхности методом МКП (ширина ~ 1 мкм), однако площадь, на которой формируется рельеф, гораздо меньше (~ 0,01 мм²), чем в случае микроконтактной печати (~ 25 мм²). При этом ДПН требует сложного оборудования и процесс этот очень длительный.

Таким образом, использование приемов локальной активации поверхности с последующим исследованием поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии упрощает интерпретацию результатов проведения химических

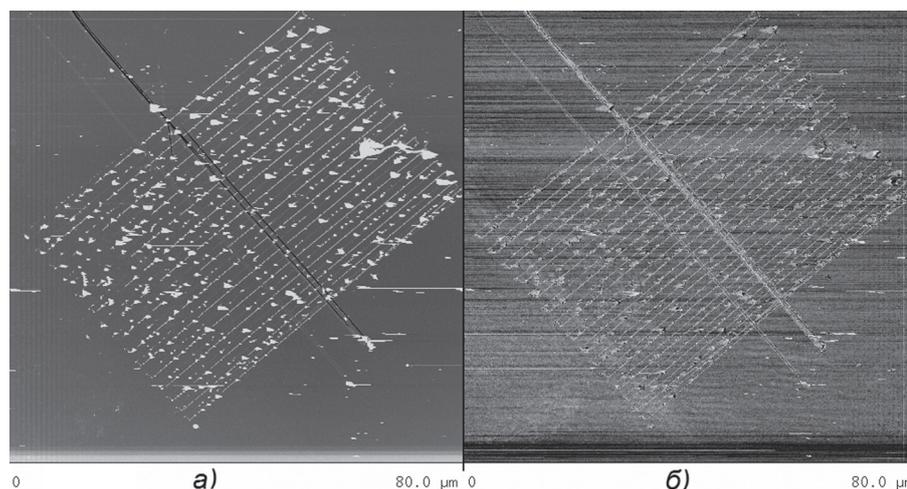


Рис. 4. АСМ-изображение топографии (а) и трения (б) поверхности Au после ДПН

реакций на поверхности. ДПН, несмотря на технические сложности, является перспективным направлением развития нанотехнологии, так как метод может найти применение в производстве уникальных единичных устройств наноэлектроники. Напротив, метод МКП просто и быстро позволяет создавать массив однотипных элементов на поверхности.

Заключение. Установлено, что липоевая кислота, содержащая дисульфидную группу, может быть использована в качестве «якоря» для фиксации синтезированных олигонуклеотидов на поверхности золота и золотых наночастиц. Продемонстрированы возможности методов микроконтактной печати и «dip-pen» нанолитографии для локальной активации поверхности для последующего изучения процессов самосборки олигонуклеотидов и наночастиц с помощью атомно-силовой микроскопии.

Список использованных источников

1. Rothmund, Paul W. K. Algorithmic Self-Assembly of DNA Sierpinski Triangles / Paul W. K. Rothmund, Nick Papadakis, Erik Winfree // Issue of PLoS Biology. – 2004. – Vol. 2, N 12. – P. 2041–2053.
2. Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников ; под ред. Н. В. Королевой. – М. : Просвещение, 1987. – 815 с.
3. DNA-based Molecular Nanotechnology/ Andrea Csáki [et al.] // Single Mol. – 2002. – Vol. 3, N 5–6. – P. 275–280.
4. Direct microcontact printing of oligonucleotides for biochip applications / C. Thibault [et al.] // J. of Nanobiotechnology. – 2005. – Vol. 3, N 7. – P. 1–12.
5. Ruiz, Sami Alom. Microcontact printing : A tool to pattern / Sami Alom Ruiz, S. Chen. Christopher // Soft Matter. – 2007. – Vol. 3, N 2. – P. 168–177.
6. Inkjet Deposition of Alkanethiolate Monolayers and DNA Oligonucleotides on Gold : Evaluation of Spot Uniformity by Wet Etching / Alexander Bietsch [et al.] // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, N 12. – P. 5119–5122.
7. Ginger, David S. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography / David S. Ginger, Hua Zhang, Chad A. Mirkin // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43, N 1. – P. 30–45.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СВЕРХТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

А. А. Рогачев

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

Введение. В настоящее время ведется активный поиск и создание функциональных устройств на основе тонких слоев высокомолекулярных соединений. Детальное изучение металлов и полупроводников, особенностей их зарождения и роста послужило основой для создания высокотехнологичных устройств широко используемых в настоящее время. Будущие надежды связаны с применением наноструктурных материалов, в том числе и на основе высокомолекулярных соединений.

Особенно актуальным является контроль и управление молекулярной архитектурой при формировании высокоориентированных тонких слоев, используемых при создании эффективных поляризаторов, тонкопленочных систем с высокими пьезо- и пирозлектрическими свойствами [1, 2].

Для определения структурного состояния тонких полимерных и композиционных слоев на их основе применимы не все современные методы микроскопии и спектроскопии. В частности, для сканирующей электронной микроскопии требуется пробоподготовка, связанная с нанесением проводящего слоя, что скрывает структуры размером, соизмеримые с толщиной нанесенного слоя (до 2..5 нм). Более выигрышными в этом смысле являются методы сканирующей силовой микроскопии. Что касается различных методов спектроскопии, то здесь для исследования полимеров можно выделить методы инфракрасной Фурье-спектроскопии, которая наряду с определением молекулярной структуры дает и важную информацию о молекулярной ориентации исследуемых макромолекул [3].

Цель работы – показать возможности совместного применения атомно-силовой микроскопии, поляризационной инфракрасной спектроскопии (ИК) для изучения морфологии и молекулярной структуры наноразмерных полимерных покрытий и на основе анализа полученных данных определить основные механизмы роста сформированных слоев.

Материалы и методы исследования. Покрытия полиэтилена (ПЭ) толщиной 5–530 нм наносились из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием ПЭ в вакууме по методу, описанному в работе [4].

Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на мультимодовом сканирующем микроскопе Solver-PRO (NT-MDT, Russia) в полуконтактном режиме. В качестве зонда использовали кремниевый кантилевер серии NSG 10 с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине менее 10 нм.

Ориентацию и молекулярную структуру полимерных покрытий определяли методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Germany) с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) (Carl Zeiss, Germany).

При анализе ориентационного состояния формируемых ПЭ слоев исходили из известных положений о том, что отдельные колебания переходных моментов CH_2 -групп образуют с осью макромолекулы c угол Θ равный 90° . Это справедливо для ассиметричных валентных колебаний активных при $\nu = 2919 \text{ см}^{-1}$ (тип симметрии $\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$), симметричных валентных колебаний $\nu = 2851 \text{ см}^{-1}$ (тип симметрии $\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$), деформационных $\nu = 1473$ и $\nu = 1463 \text{ см}^{-1}$ (тип симметрии B_{3u} и B_{2u} соответственно), маятниковых $\nu = 731$ и $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$ тип симметрии B_{3u} (переходный момент направлен вдоль оси a) и B_{2u} (переходный момент направлен вдоль оси b) соответственно, где оси a и b лежат в плоскости перпендикулярной оси c , веерные колебания активные в аморфной фазе при $\nu = 1367$ и $\nu = 1352 \text{ см}^{-1}$ параллельных оси макромолекулы c , имеющих угол $\Theta = 0^\circ$ [3].

В принятой нами системе координат анализируемое покрытие и поверхность кристалла МНПВО находятся в плоскости (X, Y) , а координата Z отсчитывается в направлении, нормальном поверхности покрытия. Тогда при выбранной схеме свет распространяется в направлении оси X . При этом параллельно поляризованный свет будет иметь колебания вектора E параллельно плоскости падения (X, Z) , а перпендикулярно поляризованный – перпендикулярно плоскости падения.

Параметр ориентации $f(\gamma)$ в случае одноосной ориентации слоев вдоль оси Z определяли по выражению [2]

$$f(\gamma) = \frac{2}{3 \cos^2 \Theta - 1} \frac{E_x^2 + E_z^2 - DR \cdot E_y^2}{E_x^2 - 2E_z^2 - DR \cdot E_y^2},$$

где E_x, E_y, E_z – проекции вектора амплитуды электрического поля на соответствующие оси; DR – дихроичное отношение, равное отношению оптических плотностей рассматриваемой полосы при параллельной и перпендикулярной поляризации; Θ – угол между осью симметрии и переходным моментом молекулы.

При рассмотрении связи между параметром ориентации $f(\gamma)$ и углом между осью Z и осью симметрии молекулы γ использовали соотношение, приведенное в работе [3]:

$$f(\gamma) = \frac{3 \langle \cos^2 \gamma \rangle - 1}{2}.$$

Угловые скобки указывают на суммирование по всем возможным направлениям колеблющихся молекул. Более подробно методика определения ориентационного состояния полимерных покрытий изложена в работе [4].

Результаты и их обсуждение. Анализ ИК-спектров тонких покрытий ПЭ в неполяризованном свете показывает, что с ростом толщины покрытия аморф-

ность формируемых слоев и их молекулярная разветвленность снижаются (рис. 1). Относительная оптическая плотность полосы при $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$, обусловленная вращательными колебаниями CH_2 -групп в аморфной фазе, и полосы при $\nu = 1352 \text{ см}^{-1}$, ответственной за симметричные деформационные колебания CH_3 -групп, экспоненциально снижается. Полученные данные свидетельствуют об интенсивно протекающих процессах структурообразования и полимеризации в формируемых слоях ПЭ. Причем похожий экспоненциальный характер изменений свидетельствует об одновременно протекающих процессах полимеризации и структурообразования (кристаллизации) в слоях ПЭ, формируемых из активной газовой фазы.

Рассчитанные значения углов γ по дихроичным отношениям полос при $\nu = 2850$ и $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$ (выражения 1 и 2) для покрытия ПЭ, представленные на рис. 2, свидетельствуют об изменении ориентации молекул ПЭ в процессе роста покрытия и достаточно сложной их организации. На начальных стадиях роста при толщине до 150 нм оси молекул ПЭ ориентированы преимущественно параллельно поверхности подложки, а в более толстых слоях – перпендикулярно поверхности подложки (параллельно оси Z). Только при такой архитектуре формируемых слоев возможен наблюдаемый характер изменения DR полос, активных при $\nu = 2850 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитанные значения углов γ по дихроичным отношениям полос при $\nu = 2850 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1367 \text{ см}^{-1}$ (выражения 1 и 2) для покрытия ПЭ представлены на рис. 3 и они полностью согласуются с предварительными выводами. Согласно полученным данным, максимальный угол между осью молекулы ПЭ и осью Z составляет для полосы при 2850 см^{-1} величину равную 82° (при толщине 144,3 нм) а для полосы при 1367 см^{-1} – 69° (при толщине 18 нм), что также свидетельствует о преимущественной ориентации молекул в направлении, параллельном поверхности подложки в тонких слоях толщиной до 150 нм. В более тол-

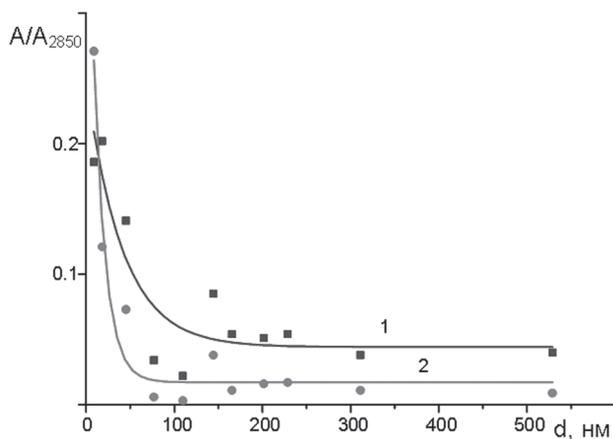


Рис. 1. Зависимость относительной оптической плотности A/A_{2850} полос (при $\nu, \text{ см}^{-1}$: 1 – 1378; 2 – 1352) от толщины покрытия ПЭ

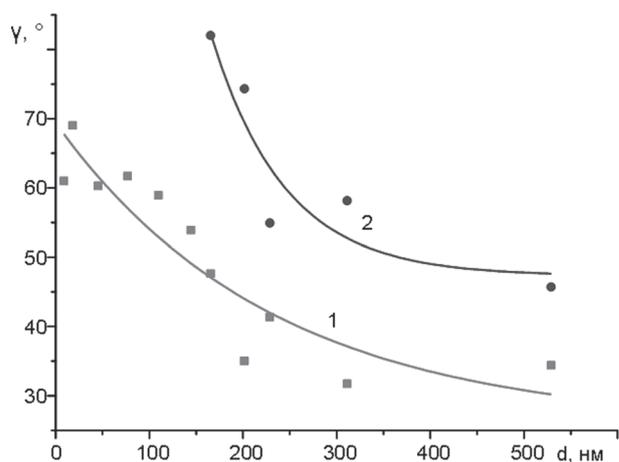


Рис. 2. Зависимость угла γ между осью Z и осью симметрии c для полос (при ν см $^{-1}$: 1 – 1367; 2 – 2850) от толщины покрытия ПЭ

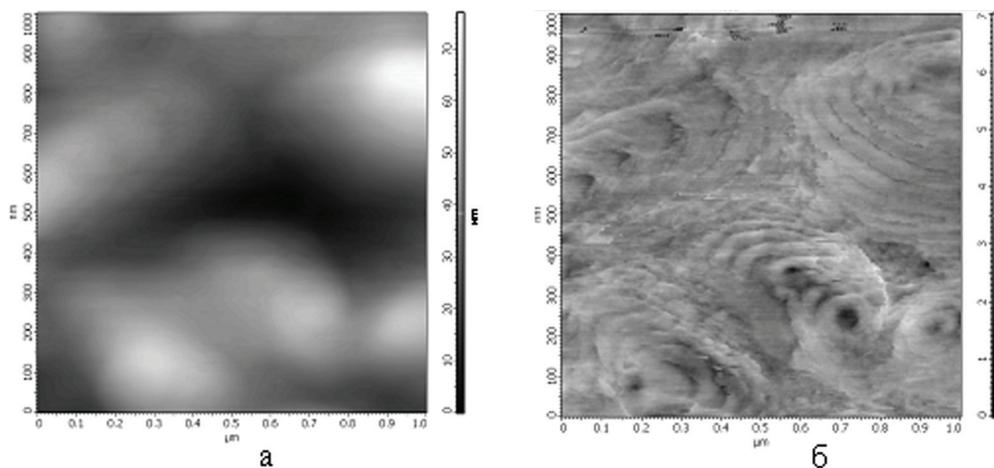


Рис. 3. Данные АСМ-топографии (а) и фазового контраста (б) профиля покрытия ПЭ толщиной 196 нм. Поле сканирования – 1×1 мкм

стых слоях при наблюдаемом максимуме дихроичного отношения полосы при 1367 см^{-1} (рис. 2, кривая 2) угол γ равен около 31° , что свидетельствует о преимущественной ориентации молекул ПЭ перпендикулярно поверхности подложки.

Полученные результаты о молекулярной организации тонких слоев ПЭ подтверждаются и данными микроскопических исследований стадий роста тонких полимерных слоев ПЭ. Так, на начальных стадиях роста при толщине 4 нм установлено образование островковых надмолекулярных структур высотой до 10 нм и площадью до $0,04 \text{ мкм}^2$ (рис. 4, а). Первоначально наблюдается преимущественно латеральный рост (в плоскости подложки) таких островко-