

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА КОНТАКТНОЙ
СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА**

Ю.В. Кузнецова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

Kuznetsova.YV@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.243

Аннотация: Предложена методика, оптимизирующая метод контактной силовой спектроскопии. С помощью макроязыка, интегрированного в программное обеспечение NOVA установки сканирующего зондового микроскопа Solver P47, был разработан алгоритм, позволяющий анализировать силовые кривые, не покидая его основного интерфейса. Апробация метода выполнена на образцах синтезированного полимера, поскольку одним из важнейших механических свойств, определяющим их спектр областей применения, является упругость. В работе получены локальные значения модуля Юнга на поверхности полимера методом контактной силовой спектроскопии с применением скрипта YUNG, разработанного с помощью макроязыка, интегрированного в программу управления сканирующего зондового микроскопа. Показано, что применение скрипта YUNG позволяет оптимизировать метод контактной силовой спектроскопии по поиску показателя степени γ , выбору модели для расчета силы взаимодействия для дальнейшего определения локального модуля Юнга.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, метод контактной атомно-силовой спектроскопии, модуль Юнга, модуль упругости, задача Герца.

1. Введение

В настоящее время актуальным вопросом является изучение упругих свойств различных современных объектов исследований: наночастиц, нанокластеров, материалов специального назначения [1-3]. Одним из основных показателей промышленного прогресса является происходящая во всем мире замена традиционных изделий из металла на полимеры [2, 3]. Развитие современных технологий требует создания принципиально новых изделий из полимерных материалов, обладающих, кроме высоких технологических и эксплуатационных характеристик, способностью сохранять свои свойства при воздействии различных деструктивных факторов. С расширением областей применения увеличивается не только спрос и ассортимент полимерных материалов, но и качественные требования, предъявляемые к физико-механическим показателям, в том числе и к упругим свойствам [2-5].

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – один из мощных современных методов исследования морфологии поверхности и локальных свойств поверхности с высоким пространственным разрешением [6-9]. С помощью АСМ можно получить изображения не только морфологии поверхности, но и пространственного распределения приповерхностных силовых полей (магнитных, электрических) и температуры, изучить

емкостные, упругие и адгезионные свойства поверхности [7, 8].

Целью настоящей работы явилось повышение эффективности метода контактной силовой спектроскопии атомно-силового микроскопа Solver P47 с помощью программы, созданной на основе макроязыка, интегрированного в программное обеспечение микроскопа, и апробирование оптимизации метода на образцах синтезированных полимеров.

2. Методика расчетов

Метод контактной силовой спектроскопии (КСС) является эффективным методом атомно-силовой микроскопии исследования упругих свойств поверхности. В основе этого метода лежит регистрация силовых кривых, которые отражают отклонение кантилевера при взаимодействии вершины зонда с поверхностью. Анализ таких кривых позволяет получать данные об упругих свойствах поверхности [7, 8, 10, 11].

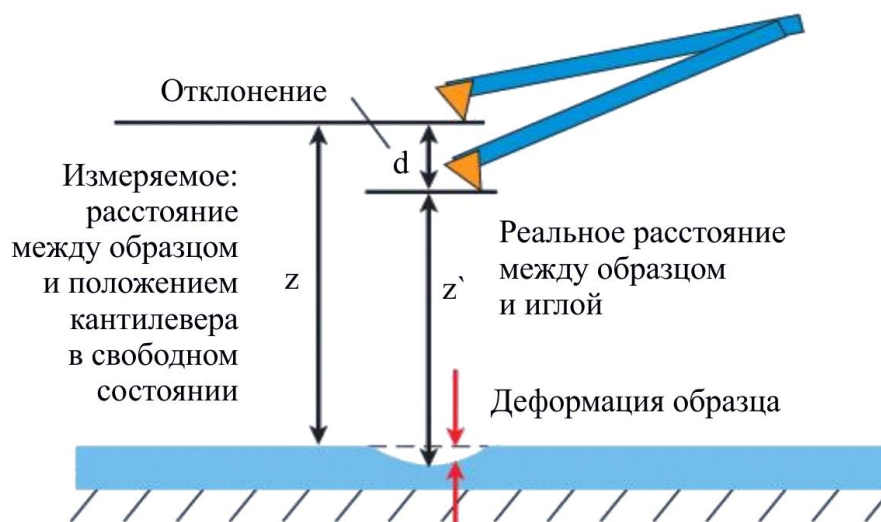


Рис. 1. Регистрация силовых кривых.

С помощью силовой кривой можно измерить силу взаимодействия между зондом и образцом. Это бывает необходимо, чтобы узнать, при какой величине силы происходит разрушающее воздействие зонда на образец или, наоборот, показать, что при данных силах разрушающего воздействия не происходит.

Силовые кривые, снимаемые с помощью АСС, представляют собой зависимость электрического напряжения на фотодетекторе от вертикального положения пьезосканера, т.е. $DFL(z)$ [10]. Кратко изложим здесь методику определения силы взаимодействия [10].

Для получения кривой, действительно несущей информацию о силе, требуется провести замену переменных. Это связано с тем, что

перемещение по вертикали пьезосканера z фактически является расстоянием между уровнем поверхности и уровнем, на котором находилась бы игла недеформированного кантилевера. Реальное расстояние между иглой и образцом δ складывается из смещения пьезосканера z и отклонения кантилевера d (см. рис. 1). После замены переменных $z \rightarrow \delta + d$ силовая кривая, в тех же координатах, выглядит более полой. Силу взаимодействия F определяют по закону Гука:

$$F = kd = k(z - \delta). \quad (1)$$

Нахождение деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки F составляет задачу Герца [7]. Еще в 1882 году им были вычислены упругие деформации двух сферических соприкасающихся поверхностей, сдавливаемых внешней силой F . Позднее подобные вычисления были применены к другим геометрическим объектам.

Для сферы и плоскости решение задачи Герца имеет вид:

$$F = \frac{4}{3} \cdot \frac{E}{1-\nu^2} \delta^{3/2} \sqrt{R}, \quad (2)$$

а для конуса и плоскости:

$$F = \frac{\pi}{2} \frac{E}{1-\nu^2} \delta^2 \operatorname{tg}(\alpha), \quad (3)$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона, α – половина открытого угла конуса, R – радиус иглы кантилевера. Таким образом, соотношение для силы взаимодействия может быть представлено в виде

$$F = A\delta^\gamma, \quad (4)$$

где показатель степени γ может принимать значения 1; 1,5; 2 в случае плоскости, сферы или конуса соответственно.

Для того, чтобы определить, какой моделью воспользоваться, нужно построить график зависимости логарифма силы от логарифма отклонения, сравнить наклон получившейся прямой с показателем степени γ , и, исходя из этих данных, выбрать наиболее подходящую модель. После того, как выбрана модель, то возможно определить коэффициент пропорциональности A , и, соответственно, найти модуль Юнга.

Перевод зависимости $DFL(H)$ в зависимость $F(H)$, поиск показателя γ , выбор модели и вычисление локального модуля Юнга осуществлялись вручную с помощью таблиц Excel или Origin, что представляло собой задачу, на решение которой требовались затраты времени. Использование скриптов может значительно облегчить и повысить эффективность работы. В программе управления Nova используется макроязык Nova PowerScript [11] поддерживающий синтаксис VBScript и JScript. Преимуществом использования VBScript и JScript в качестве синтаксической основы макроязыка является то, что они

поддерживаются по умолчанию ОС Windows и скрипты хранятся в папке VBScript в текстовых файлах с расширением *.txt, что позволяет запускать их без предварительной установки. Программа управления Nova содержит готовые скрипты. Благодаря внедрению макроязыка в программу управления, можно задать определенную стандартную последовательность процедур и запустить ее нажатием одной кнопки. Использование скриптов, создаваемых при помощи макроязыка, позволяет значительно облегчить и повысить эффективность работы.

Апробирование метода было осуществлено на образцах полиэфиров, методика синтеза которых стандартна в отношении всех использованных рецептур в плане оборудования, выдерживания определенной температуры и длительности процесса. Реагенты, их количественное соотношение и рецептуры приведены в работе [3].

Методика измерения модуля упругости заключается в том, что с помощью зондового микроскопа получали кривую взаимодействия между зондом и образцом (силовую кривую) в выбранной точке, регистрируя отклонение кантилевера в зависимости от расстояния между зондом и образцом. Изначально силовая кривая – это график зависимости электрического напряжения на фотодетекторе от вертикального положения сканера, т.е. $DFL(z)$. С помощью калибровки кривой в области, где образец и зонд находятся в контакте, напряжение в вольтах конвертируются в отклонение кантилевера в нанометрах.

С помощью применения скрипта `DFL_to_Force` [11] в работе проведена конвертация единиц измерения сигнала DFL из относительных единиц (нА) в единицы силы (нН). Применяя данный скрипт, можно получить силовые кривые $F(z)$ на поверхности образца. Далее, применяя формулу (1), находим силу взаимодействия. При этом для вычисления силы в выражении (1) используем точное значение нормальной составляющей жесткости кантилевера k , которое определено с помощью готового скрипта `Sader_Normal`. Для вычисления локального модуля упругости необходимо было определить оценочную модель. Для этого был применен скрипт `YUNG`, разработанный с помощью макроязыка, интегрированного в программу управления сканирующего зондового микроскопа NOVA. Это позволило автоматически выполнить все необходимые математические операции, не покидая интерфейса основной программы. Используя данные полученных экспериментально силовых кривых, данный скрипт рассчитывает и выводит на экран значения γ и E (см. рис. 2). При вычислении локальных значений модуля Юнга использовалось среднее значение коэффициента $\gamma \approx 1,5$, что свидетельствует о том, что модель «сфера-плоскость» хорошо описывает взаимодействие между кантилевером и поверхностью исследуемого

образца. Отметим, что для апробации методики и представления результатов в данной работе (см. рис. 2) нами использовался образец следующей рецептуры (указаны доли в молях): этиленгликоль (1,1), фталевый и малеиновый ангидриды (1, смесь ангидридов в соотношении 1:3).

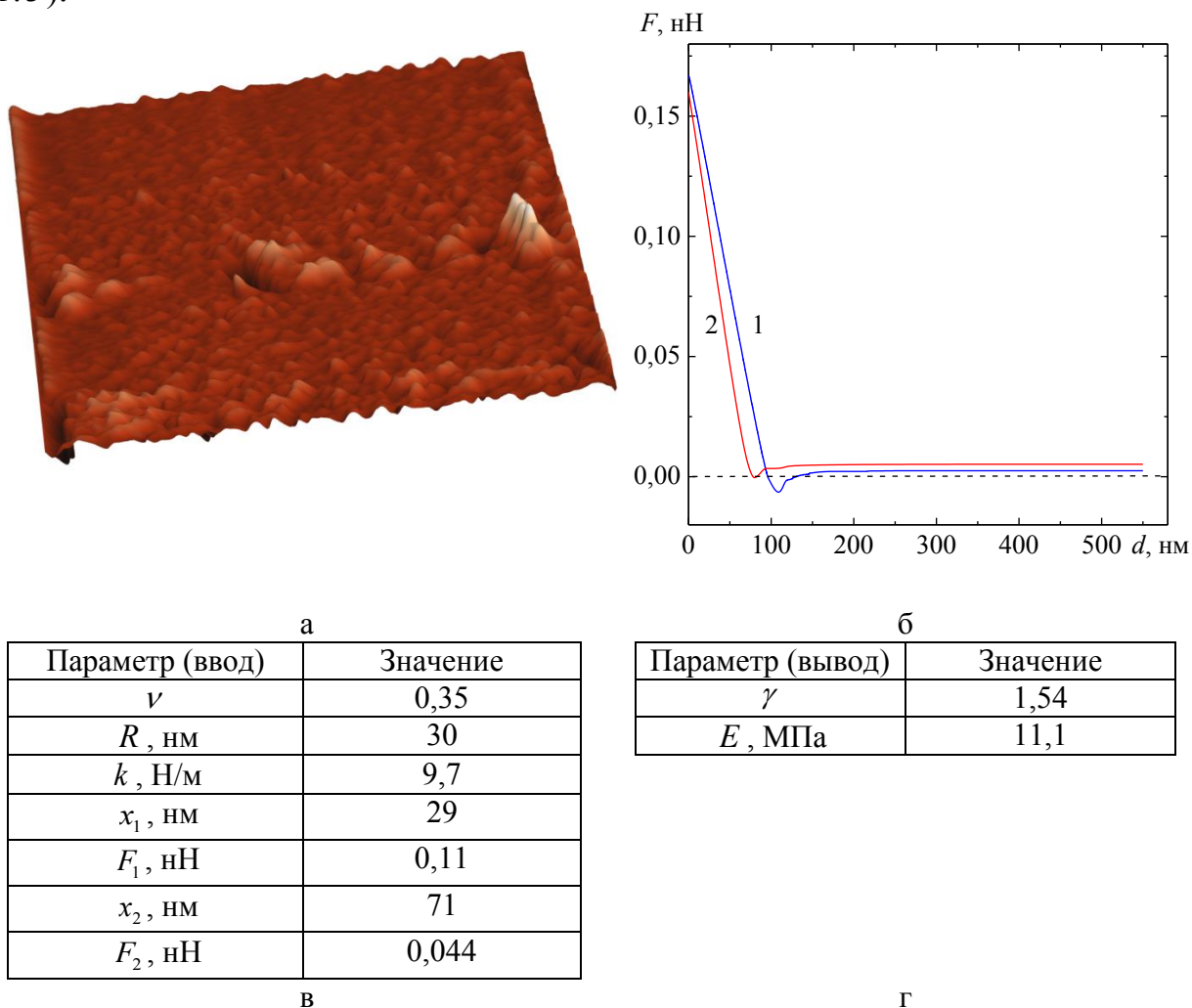


Рис. 2. а – АСМ 3D изображение образца полимера (масштаб 10×10 мкм), б – силовые кривые образца полимера, в – вводимые данные скрипта YUNG, г – результат выполнения скрипта YUNG.

3. Заключение

Методом КСС исследованы различные точки поверхности полимера для определения локального значения модуля упругих напряжений (модуля Юнга). Полученные значения с учетом данных [3] позволяют утверждать, что увеличение числа мономеров, используемых при сополимеризации, приводит к снижению модуля упругости полиэфиров, определенного методом КСС на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 путем построения силовых кривых. Анализ полученных кривых проводился с применением готовых скриптов

программного обеспечения микроскопа DFL_to_Force и Sader_Normal, а также YUNG, разработанного с помощью макроязыка, интегрированного в программное обеспечение АСМ. Показано, что применение скрипта YUNG значительно оптимизирует работу метода контактной силовой спектроскопии по поиску показателя степени γ , а также выбору модели для расчета силы взаимодействия и, соответственно, определению локального модуля Юнга.

Библиографический список:

1. **Мясниченко, В.С.** Размерные зависимости коэффициента линейного расширения и модуля упругости моно- и биметаллических наночастиц / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 260-273. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.260.
2. **Каблов, Е.Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1 (34). – С. 3-33.
3. **Кузнецова, Ю.В.** Получение локальных значений модуля Юнга на поверхности полимеров методом контактной атомно-силовой спектроскопии / Ю.В. Кузнецова, В.А. Веролайнен, С.С. Капустина // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – № 4 (42). – С. 132-137. DOI: DOI: 10.26456/vtchem2020.4.15.
4. **Микитаев, А.К.** Прогнозирование и регулирование модуля упругости полимеров / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, А.А. Жанситов, С.Ю. Хаширова, Г.Е. Заиков // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 1 — С. 96-99.
5. **Нарисава, И.** Прочность полимерных материалов / И. Нарисава – М.: Химия, 1987. – 400 с.
6. **Butt, H.J.** Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications / H.J. Butt, В. Cappella, M. Kappl // Surface Science Reports. – 2005. – V. 59. – I. 1-6. – P. 1-152. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
7. **García, R.** Amplitude modulation atomic force microscopy / R. García. – Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010. – 179 p. DOI: 10.1002/9783527632183.
8. **Colinson, D.W.** Best practices and recommendations for accurate nanomechanical characterization of heterogeneous polymer systems with atomic force microscopy / D.W. Colinson, R.J. Sheridan, M.J. Palmeri, L.C. Brinson // Progress in Polymer Science. – 2021. – V. 119. Art. № 101420. 114 p. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101420.
9. **Антонов, А.С.** Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
10. Сканирующие зондовые микроскопы и инструменты нанотехнологии на их основе. Руководство пользователя SolverP47. – Режим доступа: [www.url: http://www.nt-mdt.ru](http://www.nt-mdt.ru). – 17.08.2021.
11. Макроязык «Nova PowerScript». Справочное руководство. – М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2008. –86 с.

References:

1. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N., Ershov P.M., Davydenkova E.M. Razmernye zavisimosti koeffitsienta linejnogo rasshireniya i modulya uprugosti mono- i bimetallicheskih nanochastits [Size dependences of linear expansion and volume elasticity of mono- and bimetallic nanoclusters], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, no. 12, pp. 260-273. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.260. (In Russian).
2. Kablov E.N. Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTs RF po realizatsii «Strategicheskikh napravlenij razvitiya materialov i tekhnologij ikh pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of FSUE «Russian scientific research institute of aviation materials» SRC of the RF for the implementation of «Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030»],

- Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation Materials and Technologies]*, 2015, no. 1 (34), pp. 3-33. (In Russian).
- 3 Kuznetsova Yu.V., Verolainen V.A., Kapustina S.S. Poluchenie lokal'nykh znachenij modulya Yunga na poverkhnosti polimerov metodom kontaktnoj atomno-silovoj spektroskopii [Obtaining local values of the Young's modulus on the polymer surface by contact atomic force spectroscopy], *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya [Herald of Tver State University. Series: Chemistry]*, 2020, no. 4 (42). pp. 132-137. (In Russian).
4. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Zaikov G.E. Prognozirovanie i regulirovanie modulya uprugosti polimerov [Predicting and regulating the elastic modulus of polymers], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Technological University Bulletin]*, 2016, vol. 19, no 1, p. 96-99. (In Russian).
5. Narisawa I. *Prochnost' polimernykh materialov* [Strength of polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 400 p. (In Russian).
6. Butt H.J., Cappella B., Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surface Science Reports*, 2005, vol. 59, issue 1-6, pp. 1-152. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
7. Garcia, R. *Amplitude modulation atomic force microscopy*. Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010, 179 p. DOI: 10.1002/9783527632183.
8. Colinson D.W., Sheridan R.J., Palmeri M.J., Brinson L.C. Best practices and recommendations for accurate nanomechanical characterization of heterogeneous polymer systems with atomic force microscopy, *Progress in Polymer Science*, 2021, vol. 119, art. no. 101420, 114 p. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101420.
9. Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu., Ivanov D.V. et al. Issledovanie fraktal'nykh svoystv nanorazmernykh plenok zolota, serebra i medi: atomno-silovaya i tunnel'naya mikroskopiya [Investigation of fractal properties of nanosized gold, silver and copper films: atomic force and tunnelling microscopy], *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical Physics and Mesoscopy]*, 2017, vol. 19, no. 3, pp.473-486. (In Russian).
10. Skaniryushchie zondovye mikroskopy i instrumenty nanotekhnologii na ikh osnove. Rukovodstvo pol'zovatelya SolverP47 [Scanning probe microscopes and nanotechnology instruments based on them. SolverP47 User Manual]. – Access mode: www.url: <http://www.nt-mdt.ru>. – 17.08.2021. (In Russian).
11. Makroyazyk «Nova PowerScript». Spravochnoe rukovodstvo [Macrolanguage «Nova PowerScript». Manual guide]. Moscow: ZAO «Nanotekhnologiya-MDT» Publ., 2008. 86 p. (In Russian).

Short Communication

IMPROVING THE EFFICIENCY OF THE CONTACT FORCE METHOD OF THE ATOMIC FORCE SPECTROSCOPY

Yu.V. Kuznetsova

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.243

Abstract: We propose a technique that optimizing the method of contact force spectroscopy. With the help of a macro language integrated into the NOVA software of the Solver P47 scanning probe microscope, an algorithm was developed that allows analyzing force curves without leaving its main interface. The approbation of the method was done on samples of synthesized polymer, since one of the most important mechanical properties determining their range of applications is elasticity. In this paper, local values of the Young's modulus on the polymer surface are obtained by the method of contact force spectroscopy using the YUNG script developed using a macro language integrated into the control program of a scanning probe microscope. It is shown that the use of the YUNG script makes it possible to optimize the method of contact force spectroscopy by searching for the exponent γ , choosing a model for calculating the interaction force for further determination of the local Young modulus.

Keywords: *atomic force microscopy, the method of contact atomic force spectroscopy, Young's modulus, elastic modulus, Hertz model.*

Кузнецова Юлия Васильевна – к.ф.-м.н, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Yulia V. Kuznetsova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 19.09.2021; после рецензирования/revised: 28.09.2021; принята/accepted 03.10.2021.