

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-252-263>

УДК 676.017.2+544.023.22

*Оригинальная статья***Г. Б. Мельникова*, А. А. Маханёк, С. А. Чижик***Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь***НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ МЕТОДОМ
СТАТИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Аннотация. Рассмотрены механико-математические модели для расчета физико-механических свойств одно- и многослойных материалов нанометровой толщины, выбора точки контакта с учетом типа взаимодействия кантилевера с поверхностью материала, их преимущества и недостатки. Показана возможность расчета толщины многослойных материалов путем решения обратной задачи. Разработана методика неразрушающего контроля модуля упругости и толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе полиметилметакрилата по данным статической силовой микроскопии. Методом атомно-силовой микроскопии проведен анализ структуры и локальных физико-механических свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе полиметилметакрилата и композиционных, содержащих 41,7; 83,3; 167; 333 моль наночастиц SiO_2 из расчета на 1 моль полимера. Разработана программа AFM1 для анализа данных статической силовой спектроскопии, в которой реализован выбор точки контакта по модели Джонсона–Кенделла–Роберта (ДКР), реализован расчет значений модуля упругости по модели Герца, ДКР, Сюз–Миранда, Макушкина и Меншика. Проведено сравнение расчетных значений модуля упругости и толщины покрытий с использованием вышеуказанных моделей. Установлено, что значения толщины пленок, рассчитанные по модели Макушкина, коррелируют с экспериментальными данными, полученными путем создания искусственного дефекта в пленке. Полученные результаты актуальны для диагностики и анализа свойств новых функциональных наноматериалов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, нанопленки, технология Ленгмюра–Блоджетт, механические свойства, толщина

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Энергетические и ядерные процессы и технологии» на 2021–2025 годы, подпрограмма «Энергетические процессы и технологии» (задание 2.25); Государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» на 2021–2025 годы, подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии» (задание 3.03.3); Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20ПТИ-017 от 04.05.2020).

Конфликт интересов: в составе авторского коллектива – главный редактор журнала академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор С. А. Чижик.

Информация об авторах: Мельникова Галина Борисовна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0003-4891-7523>. E-mail: galachkax@gmail.com; Маханёк Александр Анатольевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. E-mail: a.makhaniok@gmail.com; Чижик Сергей Антонович – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий отделением теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-5301-0195>. E-mail: chizhik_sa@tut.by

Вклад авторов: Мельникова Галина Борисовна – расчет и проведение сравнительного анализа значений модуля упругости и силы адгезии пленок Ленгмюра–Блоджетт полиметилметакрилата с наночастицами оксида кремния на пластинах кремния, подготовка и оформление текста рукописи; Маханёк Александр Анатольевич – анализ и обобщение данных литературы, разработка программы для расчета модуля упругости и толщины полимерных пленок на кремнии; Чижик Сергей Антонович – обоснование концепции исследований, формулирование идеи.

Для цитирования: Мельникова, Г. Б. Неразрушающий контроль механических свойств и толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт методом статической силовой спектроскопии / Г. Б. Мельникова, А. А. Маханёк, С. А. Чижик // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 252–263. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-252-263>

*Поступила в редакцию: 11.08.2025**Утверждена к публикации: 09.09.2025**Подписана в печать: 18.09.2025*

Original article

Galina B. Melnikova*, Alexander A. Makhaniok, Sergei A. Chizhik

*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, P. Brovka St., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

**NON-DESTRUCTIVE TESTING OF MECHANICAL PROPERTIES AND THICKNESS
OF LANGMUIR–BLODGETT FILMS BY STATIC FORCE SPECTROSCOPY**

Abstract. Mechanical and mathematical models for calculating the physical and mechanical properties of single- and multilayer materials of nanometer thickness, selecting the contact point taking into account the type of interaction of the cantilever with the surface of the material, their advantages and disadvantages are presented. The possibility of calculating the thickness of multilayer materials by solving the inverse problem is shown. The structure and local physical and mechanical properties of Langmuir–Blodgett films based on poly(methyl methacrylate) and composite films containing 41.7; 83.3; 167; 333 mol of SiO₂ nanoparticles per 1 mol of polymer were analyzed using atomic force microscopy. The AFM1 program has been developed for analyzing static force spectroscopy data, which implements the selection of the contact point according to the Johnson–Kendall–Roberts (JKR) model, and the calculation of the elastic modulus values according to the Hertz, JKR, Hsueh–Miranda, Makushkin, and Menčík models. A comparison of the calculated values of the elastic modulus and coating thickness was carried out using the above models. It was found that the film thickness values calculated using the Makushkin model correlate with the experimental data obtained by creating an artificial defect in the film. The results obtained are relevant for diagnostics and analysis of the properties of new functional nanomaterials.

Keywords: atomic force microscopy, nanofilm, Langmuir–Blodgett technique, mechanical properties, thickness

Acknowledgements: the work was financially supported by the State Research Program “Energy and Nuclear Processes and Technologies” for 2021–2025, the subprogram “Energy Processes and Technologies” (task 2.25); the State Research Program “Convergence-2025” for 2021–2025, the subprogram “Interdisciplinary Research and New Emerging Technologies” (task 3.03.3); Belarusian Republican Foundation for Basic Research (grant no. F20PTI-017 dated 05.04.2020).

Conflict of interest: the team of authors includes the Editor-in-Chief of the Journal Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Engineering), Professor S. A. Chizhik.

Information about the authors: *Galina B. Melnikova* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-4891-7523>. E-mail: galachkax@gmail.com; *Alexander A. Makhaniok* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Senior Researcher at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: a.makhaniok@gmail.com; *Sergei A. Chizhik* – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Nanoprocesses and Technologies at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-5301-0195>. E-mail: chizhik_sa@tut.by

Contribution of the authors: *Galina B. Melnikova* – calculation and comparative analysis of the modulus of elasticity and adhesion strength of Langmuir–Blodgett films of polymethylmethacrylate with silicon oxide nanoparticles on silicon wafers, preparation and formatting of the manuscript text; *Aleksander A. Makhaniok* – analysis and generalization of literature data, development of a program for calculating the modulus of elasticity and thickness of polymer films on silicon; *Sergei A. Chizhik* – substantiation of the research concept, formulation of the idea.

For citation: Melnikova G. B., Makhaniok A. A., Chizhik S. A. Non-destructive testing of mechanical properties and thickness of Langmuir–Blodgett films by static force spectroscopy. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 252–263 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-252-263>

Received: 11.08.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. Исследование физических свойств пленок нанометровой толщины вызывает большой интерес в связи с широким спектром их применения и необходимостью оценки эксплуатационных свойств в процессе использования. Определение толщины тонких пленок актуально при совершенствовании производственных процессов с целью повышения качества и экономической эффективности производимых материалов.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) выступает универсальным инструментом для неразрушающего контроля механических свойств и толщины тонких пленок. Основные достоинства данного метода: высокое разрешение, минимальные требования к подготовке образцов и неразрушающий характер исследования. АСМ позволяет получить информацию о морфологических характеристиках пленки, в том числе ее однородности и наличии потенциальных дефектов. В отличие от профилометрического метода АСМ дает не только подробную трехмерную

топографическую информацию, но и распределение физико-механических характеристик по поверхности (картографирование физических свойств поверхности).

В литературе приводится несколько способов определения толщины тонких пленок методом АСМ. Метод «царапания» включает два этапа: создание искусственного дефекта в пленке путем прикладывания максимальной нагрузки зонда на поверхность образца и последующее измерение соответствующей высоты ступеньки на открытом краю. Образец не требует перемещения, поскольку царапание и измерения выполняются с помощью одного и того же прибора. Данная методика широко применима, однако имеет ряд ограничений: пленка должна обладать меньшей жесткостью по сравнению с подложками и кремниевым зондом, недостоверность контроля «процарапывания» до подложки и др. [1–3].

Режим «статической силовой спектроскопии» (наноиндетирования) атомно-силового микроскопа на основании силовых кривых зависимости изгиба кантилевера от деформации образца позволяет получать информацию об упругих, вязкоупругих или пластических характеристиках материала, а именно: осуществлять количественное определение величины деформации, жесткости, модуля Юнга, адгезии образца, диссипации энергии в процессе наноиндетирования при условии корректного выбора модели для оценки упругих характеристик материала. Во всех случаях при измерении механических свойств степень вдавливания зависит от радиусов контакта и кривизны кантилевера, а также от силы адгезии [4]. Приложенная сила напрямую связана с отклонением кантилевера по закону Гука.

Цель работы – разработка методики неразрушающего контроля модуля упругости и толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе полиметилметакриалата по данным атомно-силовой микроскопии.

Механико-математические модели для расчета механических свойств материалов. Классическая теория (модель Герца) описывает механический контакт идеально упругих тел при отсутствии или минимальном адгезионном взаимодействии [5]. Принимают, что величина модуля упругости зонда значительно больше, чем модуля упругости материала образца, а поверхность образца в точке контакта является плоской. Модель Снеддона позволяет учитывать форму иглы при расчете модуля упругости, а форма АСМ зонда аппроксимируется конусом [6].

Вследствие неучета адгезионного взаимодействия, а также влияния жесткости подложки значения модуля упругости тонких полимерных пленок на малых глубинах внедрения кантилевера получаются завышенными, что затрудняет интерпретацию данных измерений.

Для учета поверхностных сил различной природы (Ван-дер-Ваальса, капиллярные, электростатические, магнитные и др.), в большей степени силы адгезии между зондом и образцом вблизи области их контакта, зависящих не только от химического состава материала зонда и образца, но и от свойств окружающей среды, используются модели Джонсона–Кенделла–Робертса (модель ДКР) [7] и Дерягина–Мюллера–Топорова (модель ДМТ) [8]. Модели ДКР и ДМТ являются предельными случаями единой теории, применимость которых определяется характерным параметром – коэффициентом Тейбора (T). Модель ДМТ применима, когда $T < 0,08$, а ДКР – если $T > 5$ [9]. В области промежуточных значений коэффициента Тейбора применима модель Мажи [10]. В рамках этой модели поверхность контакта разделена на две области, в одной из которых контактное давление описывается теорией Герца, а во второй – теорией Дагдэйла для адгезионного напряжения. К. Л. Джонсон и Дж. А. Гринвуд графически отображали диапазоны применимости различных моделей контактной механики для конкретной экспериментальной системы [7]. При деформации образца в пластическом режиме используют модель Оливера–Фарра (адгезионное взаимодействие между индентором и поверхностью образца не учитывается).

В литературе приводится еще ряд аналитических и численных моделей: Бёрнема–Колтона–Поллока, Карпика–Оглетри–Салмерона, Петременты–Тройона, Сана и Маугиса–Дагдэйла, – которые учитывают разные типы влияния на значения упругости материала (адгезионное взаимодействие, форма кантилевера, жесткость подложки и др.). Однако в представленных моделях не принимается во внимание роль молекулярных характеристик материалов, которые могут оказывать существенное влияние на упругий механический отклик тонких полимерных пленок с подложкой.

В случае тонких пленок в соответствии с правилом Бакла глубина проникновения зонда в образец должна быть менее 10 % от общей толщины пленки. Так, при использовании зондов,

модифицированных сферическими частицами диаметром 570 нм, наблюдали обусловленное влиянием подложки повышение модуля упругости стеклообразных полимерных пленок толщиной ~ 300 нм по сравнению с объемным поведением при глубине внедрения 3 нм. Существенное превышение отношения радиуса контакта зонда с образцом, пропорционального глубине проникновения и размеру зонда, к толщине пленки ($> 0,1$) может привести к завышению модуля упругости полимерных пленок, закрепленных на жесткой подложке. Это означает, что даже при одинаковой глубине индентирования могут быть получены различные данные об изменении модуля упругости в зависимости от толщины даже при использовании зондов с разными значениями радиуса кривизны [11, 12].

Минимизация возможной ошибки при определении модуля упругости (дисперсия значений может составлять до $\pm 25\%$ [13]) достигается путем определения точки контакта с учетом различных сил взаимодействия между кантилевером и образцом. В [14] предложен эффективный алгоритм определения точки контакта – алгоритм Крика и его модификация. При разработке этого метода авторы использовали решение контактной задачи для зонда конусоидальной формы со сферическим наконечником.

Определение модуля упругости многослойных материалов и толщины пленки возможно с использованием модели Сюэ–Миранда [15], в которой модуль упругости пленки (E_c) равен произведению эффективного модуля упругости композитного материала (E_{eff}) и поправочного коэффициента (α^{-1}):

$$E_c = \alpha^{-1} E_{\text{eff}}. \quad (1)$$

В свою очередь эффективный модуль упругости вычисляется в предположении однородности исследуемого образца согласно модели ДКР, то есть с учетом сил адгезии:

$$\begin{cases} F_{\text{ДКР}} = \frac{4E^* a^3}{3R} - (8\pi\gamma a^3 E^*)^{1/2}, \\ \delta_{\text{ДКР}} = \frac{a^2}{R} - \left(\frac{2\pi\gamma a}{E^*} \right)^{1/2}. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $E^* = E_{\text{eff}}/(1 - \nu^2)$, а параметр ν – коэффициент Пуассона. Адгезионная энергия γ связана с величиной адгезионной силы в точке минимума силы взаимодействия зонда и образца выражением $F_a = -1,5\pi\gamma R$. Радиус кривизны острия зонда R и силы адгезии F_a являются измеряемыми величинами.

Согласно модели Сюэ–Миранда поправочный множитель α^{-1} в выражении (1) находится по формуле

$$\alpha^{-1} = 1 + \frac{1}{\pi} \left[J \frac{(3 - 2\nu_s)\lambda_1 + \lambda_2}{1 - \nu_s} - \frac{(3 - 2\nu_c)\lambda_1 + \lambda_2}{1 - \nu_c} \right]. \quad (3)$$

Параметр $J = \frac{E_c / (1 - \nu_c^2)}{E_s / (1 - \nu_s^2)}$ зависит от искомых значений модулей упругости пленки и под-

ложки E_c и E_s ; параметры λ_1 и λ_2 – от отношения толщины пленки H к величине радиуса пятна контакта a : $\tau = H/a$, и вычисляются согласно следующим формулам:

$$\lambda_1 = (\pi/2)(1 + \tau^2) - \tau - b(1 + \tau^2), \quad (4)$$

$$\lambda_2 = -(\pi/2)(1 + 3\tau^2) + 3\tau - b(1 + 3\tau^2), \quad (5)$$

где $b = \arcsin[\tau(1 + \tau^2)^{-1/2}]$.

Алгоритм совместного определения модулей упругости пленки и подложки, а также толщины пленки основан на минимизации целевой функции $\Phi(E_c, E_s, H) = \sum_n (E_{c,n} - E_c)^2 = \min$, в которой известная из совместного решения уравнений (1) и (2) функция $E_{c,n} = f(F_n, \delta_n, R, \nu_c, \nu_s, E_c, E_s, H)$ содержит известные (R, ν_c, ν_s), измеряемый (F_a) и искомые (E_c, E_s, H) параметры.

Отметим, что главным признаком адекватности применяемой модели для анализа механических свойств двуслойных материалов является получение однородного распределения величины модуля упругости пленки в зависимости от величины внедрения зонда в исследуемый образец.

Помимо перечисленных выше моделей известна также модель взаимодействия несжимаемого сферического индентора с упругим слоем на достаточно толстой подложке [16]. Она описывается выражением (6) для радиуса пятна контакта сферического зонда с поверхностью двуслойного материала:

$$\frac{a}{a_{\Gamma}} = \left[\frac{pJ^{4/3} + \tau_{\Gamma}}{\sqrt{1 + \tau_{\Gamma}^2}} \right]^{1/4}, \quad (6)$$

$$p = \begin{cases} 1 & 0,001 \leq J \leq 1; \\ 4^{-2\varsigma} & 1 < J \leq 100, \end{cases} \quad (7)$$

где $\tau_{\Gamma} = 0,8H/a_{\Gamma}$; $j = E_f^* / E_s^*$; $\varsigma = [\lg(J)]^{0,26h/a_{\Gamma}}$.

Формулы (6) и (7) представляют собой аппроксимацию результатов вычислительного эксперимента и справедливы в диапазоне $0,001 \leq J \leq 100$ для случая, когда внешний слой жестко скреплен с подложкой. Модель Макушкина использована в ряде работ для анализа механических свойств двухслойных систем, например в [17]. Отметим, что модель приводит к артефактам при малом различии между приведенными модулями упругости внешнего слоя и подложки, так как в этом случае $J = 1$, поэтому по формуле (6) вычисляют коррекцию в радиус контакта по Герцу.

Параметр α рассчитывается по формуле

$$\alpha(J, \tau_{\Gamma}) = \left[(pJ^{4/3} + \tau_{\Gamma}) / \sqrt{1 + \tau_{\Gamma}^2} \right]^{-1/4}. \quad (8)$$

Деформируемость подложки учитывает также модель Меншика [18]. Выражения для определения значения эффективного модуля упругости двуслойной системы имеют вид:

$$E_{\text{eff}}^{*-1} = E_f^{*-1} \Phi_G(\tau) + E_s^{*-1} [1 - \Phi_G(\tau)], \quad (9)$$

$$\Phi_G(\tau) = \frac{2}{\pi} \arctan(\tau) + \frac{1}{2\pi(1 - \nu_f)} \left[(1 - 2\nu_f)\tau \ln(1 + \tau^{-2}) - \frac{\tau}{1 + \tau^2} \right], \quad (10)$$

$$\alpha(J, \tau) = [J + (1 - J)\Phi_G(\tau)]^{-1}. \quad (11)$$

Несколько моделей, в том числе Димитриадиса [19], описывают эффективный модуль упругости двуслойной системы в случае, когда второй слой (подложка) является недеформируемым (жестким).

Таким образом, выбор адекватной механико-математической модели, учитывающей доминирующие силы при контакте зонда с поверхностью материала, позволяет определить локальные физико-механические характеристики полимерных покрытий нанометровой толщины.

Материалы и методы исследования. Формирование монослойных пленок полиметилметакрилата (ПММА, $M_r \sim 10\,000$, производство – Sigma-Aldrich Inc., Германия) на предварительно гидрофилизированных кремниевых подложках осуществляли методом Ленгмюра–Блоджетт на установке «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями» (Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси). Поверхностное давление формирования (π) пленок – 25 мН/м (определено на основании анализа изотерм сжатия монослоя « π – А», которые регистрировали при скорости сжатия монослоя 0,4 мм/с и температуре водной субфазы 20 °С). Погрешность измерения поверхностного давления составляла $\pm 0,01$ мН/м.

Концентрация раствора ПММА в хлороформе – 1 мг/мл. В состав полимерных покрытий вводили наночастицы (нч) диоксида кремния, содержание которых составляло 41,7; 83,3; 167;

333 моль нч SiO_2 из расчета на 1 моль полимера. Подробная методика формирования нанокomпозиционных монослойных пленок ПММА представлена в [20].

Локальные механические свойства поверхности, толщину сформированных монослоев оценивали на основании силовых кривых, полученных в режиме работы АСМ (NT-206, ОДО «Микротестмашины», Беларусь) «статическая силовая микроскопия» (ССС, наноиндентирование) с использованием кремниевых кантилеверов NSC 11 А (средняя жесткость, согласно паспорту производителя, 3 Н/м, производство – Mickromasch, Эстония).

Для определения толщины методом наноиндентирования использовали модели Сюэ–Миранда, Макушкина и Меншика. Расчет проводили по кривым «отвода», точку контакта определяли по методу ДКР [21].

Толщину монослойного покрытия на кремниевой подложке оценивали по искусственно созданному дефекту на поверхности монослоя в соответствии с описанным ранее методом «царапания».

Результаты и их обсуждение. Структура ЛБ-пленок ПММА представлена на рис. 1. Показано, что ЛБ-пленки ПММА и композиционные (ПММА + SiO_2) характеризуются однородной сетчатой структурой. Отмечено наличие единичных конгломератов при содержании наночастиц SiO_2 в количестве 333 моль на 1 моль ПММА. С увеличением содержания наночастиц в полимерной матрице отмечен незначительный рост значений среднеарифметической (от 1,1 до 1,3 нм) и среднеквадратической шероховатостей (от 1,4 до 1,8 нм).

Для расчета значений локального модуля упругости и толщины ЛБ-пленок использовали данные статической силовой спектроскопии. В Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси разработана программа AFM1. Интерфейс окна ввода данных по наноиндентированию и других параметров показан на рис. 2.

Результаты обработки данных наноиндентирования по кривым «отвода» с учетом выбора точки контакта по модели ДКР для пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе ПММА и ПММА с наночастицами SiO_2 представлены в таблице.

На основании рассчитанных данных показано, что при глубинах внедрения до 10 нм отмечается армирование тонких полимерных пленок с увеличением содержания наночастиц (333 моль на 1 моль ПММА) в полимерной матрице: локальные значения модуля упругости увеличиваются независимо от выбора расчетной модели. Следует также отметить и увеличение дисперсии значений модуля упругости, что обусловлено неравномерностью распределения механических свойств по поверхности полимерных пленок.

По модели ДКР модуль упругости ЛБ-пленки ПММА составляет $482,7 \pm 55,6$ МПа. Рассчитанные значения модуля упругости по моделям Сюэ–Миранда, Макушкина и Меншика в 2–3 раза ниже по сравнению со значениями, полученными по модели ДКР. Модель ДКР учитывает только адгезионное взаимодействие кантилевера с поверхностью однородного изотропного материала, но не рассматривает влияние жесткой подложки на механические свойства пленок нанометровой толщины.

В [22] показано, что при толщине более 40 нм средний модуль упругости для объемного ПММА составляет ~ 3 ГПа (2,7–3,7 ГПа) при жесткости кантилевера 31,1 Н/м. При уменьшении толщины пленки ниже 20 нм на жесткой подложке модуль упругости может достигать ~ 9 ГПа, что связано эффектом влияния подложки [23, 24]. В случае применения модели Оливера–Фарра для расчета модуля упругости по данным статической силовой микроскопии (максимальная нагрузка 5 мН), полученным с использованием кантилеверов с жесткостью 56,9 Н/м, составил $(2,5 \pm 0,1)$ ГПа [25]. При использовании обобщенной модели Максвелла значения модуля упругости на 2 порядка меньше и равны 500 МПа.

В части расчетных значений толщины полимерных пленок по модели Макушкина в сочетании с моделью ДКР получены наиболее близкие значения с определенными по профилю искусственно созданного дефекта. Толщина пленки ПММА на кремнии методом «царапания» составляет $\approx 7,5$ нм. Так как концентрация ПММА при формировании композиционных пленок была одинаковой, считаем толщину пленок ПММА– SiO_2 одинаковой [20].

Значения модуля упругости (E) и толщины (h) пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе полиметилметакрилата и полиметилметакрилата с наночастицами SiO_2 , рассчитанные по различным моделям для многослойных материалов

Values of the modulus of elasticity (E) and thickness (h) of Langmuir–Blodgett films based on polymethylmethacrylate and polymethylmethacrylate with SiO_2 nanoparticles, calculated using various models for multilayer materials

Модель Model	ПММА		ПММА + 41,5 моль SiO_2 ПММА + 41.5 mol SiO_2		ПММА + 83,3 моль SiO_2 ПММА + 83.3 mol SiO_2		ПММА + 167 моль SiO_2 ПММА + 167 mol SiO_2		ПММА + 333 моль SiO_2 ПММА + 333 mol SiO_2	
	$h \pm \text{SD}$, нм / nm	$E \pm \text{SD}$, МПа / MPa	$h \pm \text{SD}$, нм / nm	$E \pm \text{SD}$, МПа / MPa	$h \pm \text{SD}$, нм / nm	$E \pm \text{SD}$, МПа / MPa	$h \pm \text{SD}$, нм / nm	$E \pm \text{SD}$, МПа / MPa	$h \pm \text{SD}$, нм / nm	$E \pm \text{SD}$, МПа / MPa
Джонсона–Кенделла–Робертса Johnson–Kendall–Roberts	$6,9 \pm 0,6$	$482,7 \pm 55,6$	$8,8 \pm 2,4$	$355,7 \pm 95,9$	$8,4 \pm 0,6$	$483,6 \pm 55,6$	$10,3 \pm 1,6$	$468,0 \pm 91,6$	$8,1 \pm 1,2$	$593,0 \pm 96,8$
Сюэ–Миранда Hsueh–Miranda	$15,1 \pm 6,5$	$144,3 \pm 15,0$	$30,4 \pm 9,8$	$146,3 \pm 20,2$	$30,6 \pm 6,8$	$328,8 \pm 64,9$	$47,5 \pm 9,8$	$293,8 \pm 56,2$	$21,5 \pm 1,8$	$296,2 \pm 50,6$
Макушкина Makushkin	$7,0 \pm 1,2$	$193,4 \pm 21,4$	$14,9 \pm 7,7$	$180,3 \pm 11,6$	$13,2 \pm 3,3$	$205,4 \pm 35,8$	$21,3 \pm 5,7$	$321,3 \pm 83,4$	$12,4 \pm 5,1$	$305,7 \pm 66,4$
Меншика Menšik	$8,6 \pm 0,9$	$77,2 \pm 7,8$	$31,3 \pm 12,0$	$134,6 \pm 19,3$	$35,7 \pm 5,1$	$217,6 \pm 45,8$	$50,9 \pm 5,6$	$284,4 \pm 83,5$	$21,4 \pm 2,2$	$275,0 \pm 31,1$

Примечание: ПММА – полиметилметакрилат; h – глубина нанонindentирования в случае модели Джонсона–Кенделла–Робертса; E – модуль упругости; SD – стандартное отклонение.

Note: ПММА is polymethylmethacrylate; h is the depth of nanoindentation in the case of the Johnson–Kendall–Roberts model; E is elasticity modulus; SD is standard deviation.

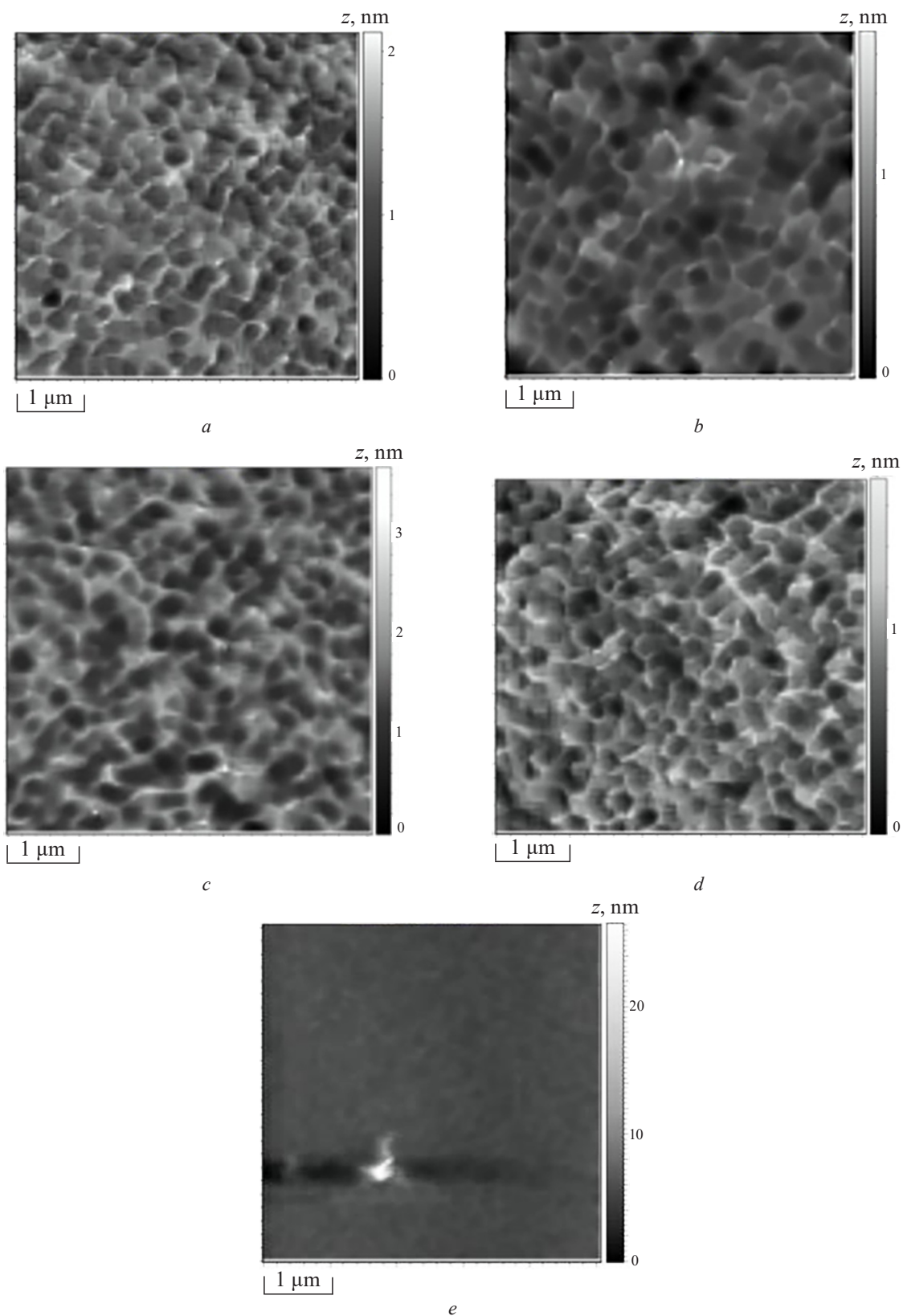
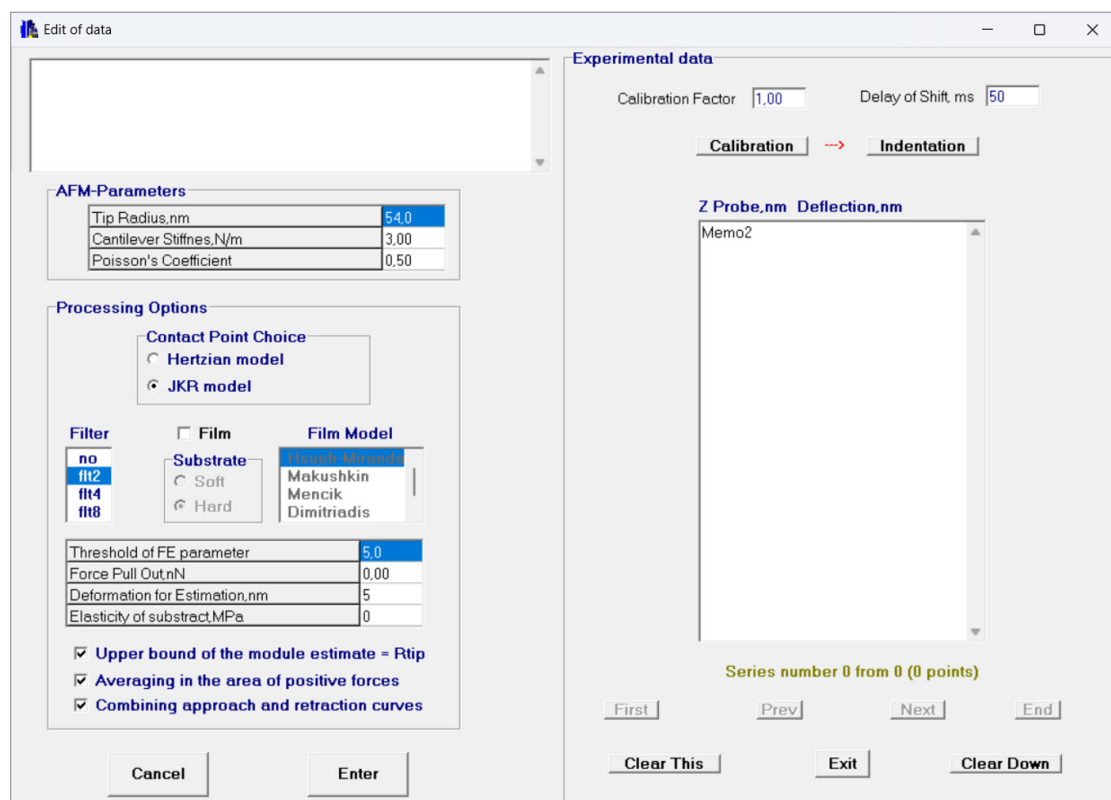
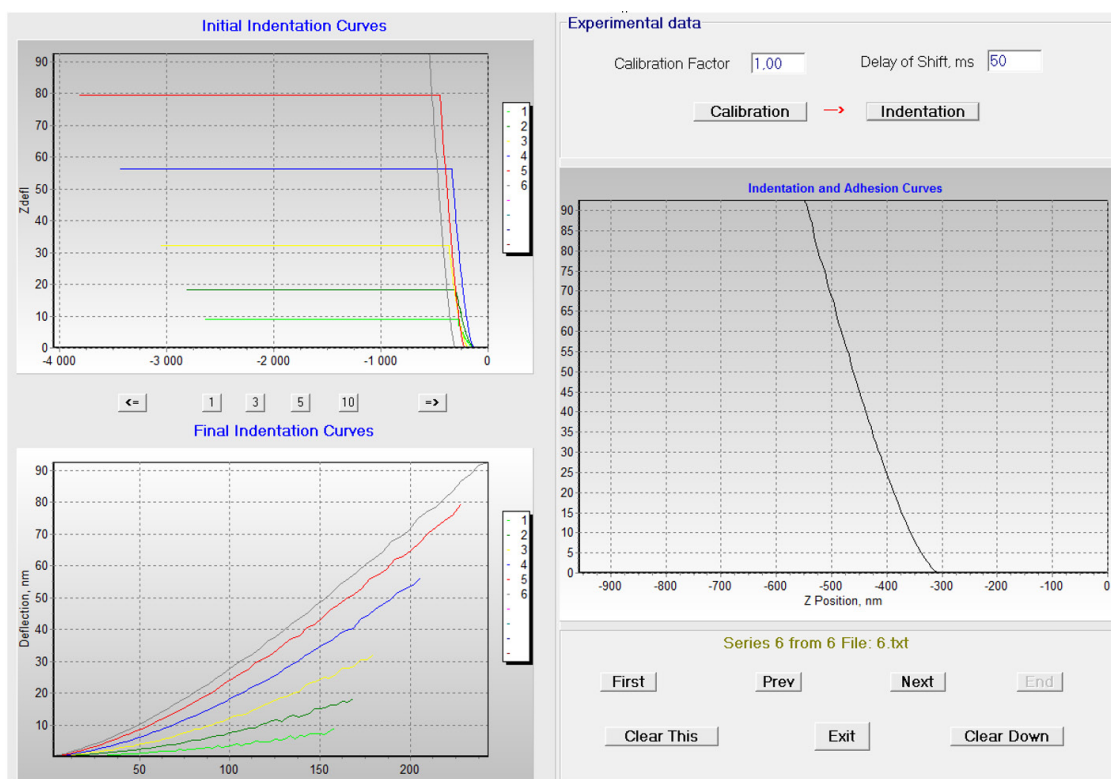


Рис. 1. Структура ЛБ-пленок ПММА и композиционных пленок с различными соотношениями наночастиц SiO_2 на 1 моль ПММА на кремниевых пластинах [20]: *a* – ПММА; *b* – 41,7 моль SiO_2 ; *c* – 83,3 моль SiO_2 ; *d* – 167 моль SiO_2 ; *e* – 333 моль SiO_2 . Область сканирования 5×5 мкм

Fig. 1. Structure of LB films of PMMA and compositional with different ratio of nanoparticles SiO_2 to 1 mol PMMA on silicon substrate: *a* – PMMA; *b* – 41,7 mol SiO_2 ; *c* – 83,3 mol SiO_2 ; *d* – 167 mol SiO_2 ; *e* – 333 mol SiO_2 . Scanning surface 5×5 μm



a



b

Рис. 2. Окна программы AFM1.exe: *a* – ввода параметров и исходных данных наноиндентирования;
b – результатов анализа данных наноиндентирования

Fig. 2. Program windows AFM1.exe : *a* – input of parameters and initial data of nanoindentation;
b – results of the analysis of nanoindentation data

Таким образом, при анализе данных наноиндентирования для полимерных материалов следует учитывать: физико-химические характеристики и толщину исследуемых материалов, прикладываемые нагрузки кантилевера к поверхности образца (в том числе жесткость, радиус закругления и форму кантилевера), выбор модели при расчете упругих характеристик материала (учет влияния адгезионного взаимодействия, жесткость подложки, формы кантилевера и др.). Исходя из всего перечисленного в результате получаемые значения могут различаться от 2 до 5 раз.

Заключение. На основании проведенных исследований показана допустимость применения ряда моделей при различных свойствах материала. Продемонстрирована возможность использования моделей Сюэ–Миранда и Макушкина для многослойных материалов с целью учета жесткости подложки при расчете модуля упругости полимерной пленки нанометровой толщины на жесткой (недеформируемой) кремниевой подложки. Получена корреляция расчетных значений толщины пленки полиметилметакрилата (7 нм) с данными, полученными методом создания искусственного дефекта. Установлен рост значений модуля упругости с увеличением содержания количества наночастиц оксида кремния в полимерной матрице.

Результаты исследований перспективны для диагностики и анализа свойств новых функциональных наноматериалов.

Список использованных источников

1. Atomic force microscopy analysis of surface topography of pure thin aluminum films / F. M. Mwema, O. P. Oladijo, T. S. Sathiaraj, E. T. Akinlabi // *Materials Research Express*. – 2018. – Vol. 5, № 4. – Art. ID 046416. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabelb>
2. *In situ* thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy / R. F. M. Lobo, M. A. Pereira-da-Silva, M. Raposo [et al.] // *Nanotechnology*. – 1999. – Vol. 10, № 4. – Art. ID 389. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/4/305>
3. Парибок, И. В. АСМ-анализ толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт / И. В. Парибок // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 окт. 2016 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. – Минск, 2016. – С. 157–162.
4. Butt, H.-J. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications / H. J. Butt, B. Cappella, M. Kappl // *Surface Science Reports*. – 2005. – Vol. 59, iss. 1–6. – P. 1–152. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003>
5. Тимошенко, С. П. Теория упругости / С. П. Тимошенко, Дж. Гудьер; пер. с англ. М. И. Рейтмана; под ред. Г. С. Шапиро. – Изд. 2-е. – М.: Наука, 1979. – 560 с.
6. Sneddon, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile / I. N. Sneddon // *International Journal of Engineering Science*. – 1965. – Vol. 3, iss. 1 – P. 47–57. [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
7. Johnson, K. L. Surface energy and the contact of elastic solids / K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1971. – Vol. 324. – P. 301–313. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141>
8. Derjagin, B. V. Effect of contact deformations on the adhesion of particles / B. V. Derjagin, V. M. Muller, Yu. P. Toporov // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1975. – Vol. 53, iss. 2. – P. 314–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1)
9. Johnson, K. L. An adhesion map for the contact of elastic spheres / K. L. Johnson, J. A. Greenwood // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – Vol. 192, iss. 2. – P. 326–333. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4984>
10. Maugis, D. Adhesion of spheres: the JKR-DMT transition using a Dugdale model / D. Maugis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1992. – Vol. 150, iss. 1. – P. 243–268. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90285-T](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90285-T)
11. Carpick, R. W. General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements / R. W. Carpick, D. F. Ogletree, M. A. Salmeron // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 211, iss. 2. – P. 395–400. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6027>
12. Nguyen, H. K. Elastic modulus of ultrathin polymer films characterized by atomic force microscopy: The role of probe radius / H. K. Nguyen, S. Fujinami, K. Nakajima // *Polymer*. – 2016. – Vol. 87. – P. 114–122 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.080>
13. Mechanical-mathematical modelling of biological tissue behavior / M. Zhuravkov, L. Drozd, N. Romanova, A. Krupoderov // *Analytic Methods in Inter disciplinary Applications* / eds.: V. V. Mityushev, M. Ruzhansky. – Springer, 2015. – P. 153–181. – (Springer Proceedings in Mathematics & Statistics; vol. 116). https://doi.org/10.1007/978-3-319-12148-2_9
14. Crick, S. L. Assessing micromechanical properties of cells with atomic force microscopy: importance of the contact point / S. L. Crick, F. C. P. Yin // *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*. – 2007. – Vol. 6. – P. 199–210. <https://doi.org/10.1007/s10237-006-0046-x>
15. Hsueh, Ch.-H. Master curves for Hertzian indentation on coating/substrate systems / Ch.-H. Hsueh, P. Miranda // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19. – P. 94–100. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.94>

16. Макушкин, А. П. Напряженно-деформированное состояние упругого слоя при внедрении в него сферического индентора. 1. Определение контактного давления / А. П. Макушкин // Трение и износ. – 1990. – Т. 11, № 3. – С. 423–434.
17. Surface nanomechanical properties of polymer nanocomposite layers / V. V. Tsukruk, A. Sidorenko, V. V. Gorbunov, S. A. Chizhik // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P. 6715–6719. <https://doi.org/10.1021/la010761v>
18. Menčík, J. Simple models for characterization of mechanical properties by nanoindentation / J. Menčík // *Advances in Nanotechnology* / eds.: Z. Bartul, J. Trenol. – Nova Science Publishers Inc., 2011. – Vol. 5. – Ch. 15. – P. 307–326.
19. Determination of elastic moduli of thin layers of soft materials using the atomic force microscopy / E. K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca [et al.] // *Biophysical Journal*. – 2002. – Vol. 82. – P. 2798–2810. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75620-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75620-8)
20. Structure and properties of Langmuir–Blodgett composite films based on poly(methyl methacrylate) with silicon dioxide nanoparticles / D. V. Sapsaliou, G. B. Melnikova, T. N. Tolstaya, S. A. Chizhik // *Butlerov Communications B*. – 2022. – Vol. 3, № 2, id. 7. – P. 131–140. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-B/22-3-2-7>
21. Новые способы обработки результатов наноиндентирования методом атомно-силовой микроскопии / А. А. Мохаммед Салем, А. А. Маханёк, Г. Б. Мельникова, С. А. Чижик // *Наука и техника*. – 2015. – № 1. – С. 52–60.
22. Ishiyama, C. Effects of humidity on Young's modulus in poly(methyl methacrylate) / C. Ishiyama, Y. Higo // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2002. – Vol. 40, iss. 5. – P. 460–465. <https://doi.org/10.1002/polb.10107>
23. Mechanical size effect of freestanding nanoconfined polymer film / G. Wang, F. Najafi, K. Ho [et al.] // *Macromolecules*. – 2022. – Vol. 55, iss. 4. – P. 1248–1259. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02270>
24. Comprehensive investigation of the viscoelastic properties of PMMA by nanoindentation / P. Christöfl, C. Czibula, M. Berer [et al.] // *Polymer Testing*. – 2021. – Vol. 93. – P. 106978–106987. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106978>
25. Wunderlich, W. Physical Constants of Poly(Methyl Methacrylate) / W. Wunderlich // *Polymer Handbook* / eds.: J. Brandrup, E. H. Immergut. – 3rd ed. – John Wiley & Sons, 1989. – P. V/87–V/90.

References

1. Mwema F. M., Oladijo O. P., Sathiaraj T. S., Akinlabi E. T. Atomic force microscopy analysis of surface topography of pure thin aluminum films. *Materials Research Express*, 2018, vol. 5, no. 4, art. ID 046416. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabelb>
2. Lobo R. F. M., Pereira-da-Silva M. A., Raposo M., Faria R. M., Oliveira Jr. O. N., Pereira-da-Silva M. A., Faria R. M. *In situ* thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 1999, vol. 10, no. 4, art. ID 389. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/4/305>
3. Paribok I.V. AFM analysis of Langmuir–Blodgett film thickness. *Metodologicheskie aspekty skaniruyushchei zondovoi mikroskopii: sbornik dokladov XII Mezhdunarodnoi konferentsii, Minsk, 18–21 oktyabrya 2016 g.* [Methodological aspects of scanning probe microscopy: Collection of reports of the XII International Conference, Minsk, October 18–21, 2016]. Minsk, National Academy of Sciences of Belarus, A. V. Lyikov Institute of Heat and Mass Transfer, 2016, pp. 157–162 (in Russian).
4. Butt H.-J., Cappella B., Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 2005, vol. 59, iss. 1–6, pp. 1–152. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003>
5. Timoshenko S., Goodier J. N. *Theory of Elasticity*. 3rd Ed. New York, McGraw Hill, 1970. 567 p.
6. Sneddon I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, 1965, vol. 3, iss. 1, pp. 47–57. [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
7. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1971, vol. 324, pp. 301–313. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141>
8. Derjagin B. V., Muller V. M., Toporov Yu. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, vol. 53, no. 2, pp. 314–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1)
9. Johnson K. L., Greenwood J. A. An adhesion map for the contact of elastic spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 192, iss. 2, pp. 326–333. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4984>
10. Maugis D. Adhesion of spheres: the JKR-DMT transition using a Dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, vol. 150, iss. 1, pp. 243–268. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90285-T](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90285-T)
11. Carpick R. W., Ogletree D. F., Salmeron M. A. General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, vol. 211, iss. 2, pp. 395–400. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6027>
12. Nguyen H. K., Fujinami S., Nakajima K. Elastic modulus of ultrathin polymer films characterized by atomic force microscopy: The role of probe radius. *Polymer*, 2016, vol. 87, pp. 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.080>
13. Zhuravkov M., Drozd L., Romanova N., Krupoderov A. Mechanical-mathematical modelling of biological tissue behaviour. Mityushev V. V., Ruzhansky M. (eds.). *Analytic Methods in Interdisciplinary Applications. Springer Proceedings in Mathematics & Statistics*, vol. 116. Springer, 2015, pp. 153–181. https://doi.org/10.1007/978-3-319-12148-2_9
14. Crick S. L., Yin F. C. P. Assessing micromechanical properties of cells with atomic force microscopy: importance of the contact point. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, 2007, vol. 6, pp. 199–210. <https://doi.org/10.1007/s10237-006-0046-x>
15. Hsueh Ch.-H., Miranda P. Master curves for Hertzian indentation on coating/substrate systems. *Journal of Materials Research*, 2004, vol. 19, pp. 94–100. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.94>

16. Makushkin A. P. Stress-strain state of an elastic layer when a spherical indenter is introduced into it. 1. Determination of contact pressure. *Friction and Wear*, 1990, vol. 11, no. 3, pp. 423–434.
17. Tsukruk V. V., Sidorenko A., Gorbunov V. V., Chizhik S. A. Surface nanomechanical properties of polymer nanocomposite layers. *Langmuir*, 2001, vol. 17, pp. 6715–6719. <https://doi.org/10.1021/la010761v>
18. Menčík J. Simple models for characterization of mechanical properties by nanoindentation. Bartul Z., Trenol J. (eds.). *Advances in Nanotechnology*. Nova Science Publishers Inc., 2011. Vol. 5, ch. 15, pp. 307–326.
19. Dimitriadis E. K., Horkay F., Maresca J., Kachar B., Chadwick R. S. Determination of elastic moduli of thin layers of soft materials using the atomic force microscopy. *Biophysical Journal*, 2002, vol. 82, pp. 2798–2810. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75620-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75620-8)
20. Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Tolstaya T. N., Chizhik S. A. Structure and properties of Langmuir – Blodgett composite films based on poly(methyl methacrylate) with silicon dioxide nanoparticles. *Butlerov Communications B.*, 2022, vol. 3, no. 2, id. 7, pp. 131–140. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-B/22-3-2-7>
21. Mohammed S., Makhaniok A. A., Melnikova G. B., Chizhik S. A. New mechanisms for nanoindentation data processing using atomic force microscopy. *Nauka i tekhnika = Science and Technique*, 2015, no. 1, pp. 52–60 (in Russian).
22. Ishiyama C., Higo, Y. Effects of Humidity on Young's Modulus in Poly (Methyl Methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, vol. 40, iss. 5, pp. 460–465. <https://doi.org/10.1002/polb.10107>
23. Wang G., Najafi F., Ho K., Hamidinejad M., Cui T., Walker G. C., Singh C. V., Filleter T. Mechanical size effect of freestanding nanoconfined polymer film. *Macromolecules*, 2022, vol. 55, iss. 4, pp. 1248–1259. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02270>
24. Christöfl P., Czibula C., Berer M., Oreski G., Teichert C., Pinter G. Comprehensive investigation of the viscoelastic properties of PMMA by nanoindentation. *Polymer Testing*, 2021, vol. 93, pp. 106978–106987. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106978>
25. Wunderlich W. Physical Constants of Poly(Methyl Methacrylate). Brandrup J., Immergut E. H. (eds.). *Polymer Handbook*. 3rd ed. John Wiley & Sons, 1989, pp. V/87–V/90.