

ВЕСЦІ

НАЦЫЯНАЛЬнай

АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК. 2025. Т. 70, №3

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ

АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 2025. Т. 70, №3

Журнал основан в 1956 г. как «Весці Акадэміі навук БССР.
Серыя фізіка-тэхнічных навук», с 1992 г. – «Весці Акадэміі навук Беларусі.
Серыя фізіка-тэхнічных навук», с 1998 г. – современное название

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 391 от 18 мая 2009 г.

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Г л а в н ы й р е д а к т о р

Сергей Антонович Чижик –

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я

С. С. Щербаков – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
(заместитель главного редактора)

И. А. Старостина (ведущий редактор журнала)

Д. Басаран – Университет Буффало, Буффало, Соединенные Штаты Америки

П. А. Витязь – Управление аэрокосмической деятельности аппарата Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Дзефэн Ван – Юго-Западный университет Цзяотун, Чэнду, Китайская Народная Республика

В. Г. Залесский – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск,
Республика Беларусь

- В. В. Зильбершмидт** – Международный центр виброударных систем, Школа механического, электрического и технологического машиностроения им. Вольфсона Университета Лафборо, Лафборо, Великобритания
- А. Ф. Ильющенко** – Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии – Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, Минск, Республика Беларусь
- Б. Каталинич** – Центрально-Европейское отделение Международной инженерной академии, Вена, Австрийская Республика
- М. Консари** – Университет штата Луизиана, Батон-Руж, Соединенные Штаты Америки
- С. М. Костромицкий** – Центр радиотехники Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- А. Г. Кравцов** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- Л. Г. Красневский** – Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- А. П. Ласковнѐв** – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- А. М. Маляревич** – Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь
- В. П. Маркевич** – Институт фотоники Университета г. Манчестер, Манчестер, Великобритания
- Н. А. Махутов** – Институт машиноведения имени А. А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
- В. В. Митюшев** – Краковский политехнический университет им. Тадеуша Костюшко, Краков, Республика Польша
- Н. К. Мышкин** – Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь
- Нгуен-Ву Тронг** – Национальный институт прикладной механики и информатики Вьетнамской академии наук и технологий, Хошимин, Социалистическая Республика Вьетнам
- С. В. Панин** – Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Российская Федерация
- О. Г. Пенязьков** – Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- Л. Танович** – Белградский университет, Белград, Республика Сербия
- В. М. Федосюк** – Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь
- М. Л. Хейфец** – Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- Шуньин Цзи** – Совместный институт Даляньского политехнического университета и Белорусского государственного университета, Далянь, Китайская Народная Республика

*Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 118, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 374-02-45; e-mail: ftvesti@mail.ru
vestift.belnauka.by*

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия физико-технических наук. 2025. Т. 70, № 3

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *И. А. Старостина*
Компьютерная верстка *И. В. Счеснюк*

Подписано в печать 18.09.2025. Выход в свет 27.09.2025. Формат 60 × 84 ¹/₈. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 64 экз. Заказ 186.
Цена номера: индивидуальная подписка – 15,16 руб., ведомственная подписка – 34,53 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук, 2025

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

PHYSICAL-TECHNICAL SERIES, 2025, vol. 70, no. 3

The Journal was founded in 1956 under the titles
“Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Physical-technical series”,
since 1992 – “Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series”,
since 1998 – it comes under its actual title

Issued four times a year

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal was registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 391

*The Journal is included in The List of Journals for Publication of the Results
of Dissertation Research in the Republic of Belarus and in the database
of Russian Science Citation Index (RSCI)*

E d i t o r - i n - C h i e f

Sergei A. Chizhik – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

E d i t o r i a l B o a r d

Sergei S. Sherbakov – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
(Deputy Editor-in-Chief)

Irina A. Starostsina (lead editor)

Cemal Basaran – University of Buffalo, Buffalo, United States of America

Pyotr A. Vityaz – Department of Aerospace Activities of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus

Zefeng Wang – Southwest Jiaotong University, Chengdu, People’s Republic of China

Vitali G. Zalesski – Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus

Vadim V. Silberschmidt – International Centre of Vibro-Impact Systems, Wolfson School of Mechanical
and Manufacturing Engineering at Loughborough University, Loughborough, United Kingdom

Aliaksandr Ph. Ilyshchanka – State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy –
Academician O. V. Roman Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Republic of Belarus

Branko Katalinic – Central-European Branch of the International Engineering Academy, Vienna, Republic
of Austria

Michael Khonsari – Louisiana State University, Baton Rouge, United States of America

Sergei M. Kostromitsky – Radio Engineering Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus

Alexander G. Kravtsov – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic
of Belarus

Leonid G. Krasnevski – Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
Alexander P. Laskovnev – Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
Alexander M. Malyarevich – Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus
Vladimir P. Markevich – Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester, Manchester, United Kingdom
Nikolay A. Makhutov – Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
Vladimir V. Mityushev – Cracow University of Technology, Krakow, Republic of Poland
Nikolai K. Myshkin – V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus
Nguyen-Vu Truong – National Institute of Applied Mechanics and Informatics, Vietnam Academy of Science and Technology, Ho Chi Minh City, Socialist Republic of Vietnam
Sergey V. Panin – Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation
Oleg G. Penyazkov – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
Lyubodrag Tanovich – University of Belgrade, Belgrade, Republic of Serbia
Valery M. Fedosyuk – Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
Mikhail L. Kheifetz – Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
Shunying Ji – Joint Institute of Dalian University of Technology and Belarusian State University, Dalian, People's Republic of China

Address of the Editorial Office:
1-118, Akademicheskaya St., 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: +375 17 374-02-45; e-mail: ftvesti@mail.ru
vestift.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Physical-technical series, 2025, vol. 70, no. 3
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *I. A. Starostina*
Computer imposition *I. V. Schasniuk*

It is sent of the press 18.09.2025. Appearance 27.09.2025. Format $60 \times 84 \frac{1}{8}$. Offset paper. The press digital.
Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 64 copies. Order 186.
Number price: individual subscription – 15,16 byn., departmental subscription – 34,53 byn.

Publisher and printing execution:
Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya navuka"
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions No. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press No. 02330/455 dated December 30, 2013. Address: 40, F. Scorina St., Minsk, 220084, Republic of Belarus.

© Formalization. RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series, 2025

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

СОДЕРЖАНИЕ

Вархолински Б., Кузнецова Т. А., Лапицкая В. А., Хабарова А. В., Чижик С. А., Гилевич А., Гамзелева Т. В. Влияние напряжения смещения на подложке на морфологию и свойства покрытий ZrN, нанесенных методом магнетронного распыления <i>(на английском языке)</i>	185
Шклярва А. Н., Стародубцева М. Н. АСМ-анализ неоднородности механических свойств поверхности фибробластов после радиационного воздействия	198
Толстихина А. Л., Гайнутдинов Р. В., Макарова И. П. Применение атомно-силовой микроскопии для исследования строения и электрических свойств кристаллов гидросульфатфосфатов цезия.	209
Горбачев Д. Л., Яроменко М. А., Рогачев А. А. Структурно-морфологические особенности однокомпонентных и композиционных покрытий на основе полиэтилена, осажденных из активной газовой фазы.	219
Хади А. А., Торская Е. В., Малышев В. Н., Буковский П. О., Муравьева Т. И., Щербакова О. О. Влияние антифрикционного полимерного модификатора на трение и износ МДО-покрытий на алюминиевом сплаве Д16	230
Суханова Т. Е., Вылегжанина М. Э., Лапицкая В. А., Кузнецова Т. А., Светличный В. М., Гофман И. В., Диденко А. Л., Кудрявцев В. В., Трухан Р. Э. Оценка влияния природы подложки на морфологию и свойства пленок модифицированных сополиуретанимидов методом атомно-силовой микроскопии	241
Мельникова Г. Б., Маханёк А. А., Чижик С. А. Неразрушающий контроль механических свойств и толщины пленок Ленгмюра–Блоджетт методом статической силовой спектроскопии	252

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)*CONTENTS*

Warcholinski B., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Khabarova A. V., Chizhik S. A., Gilewicz A., Hamzeleva T. V. The influence of substrate bias voltage on the morphology and properties of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering	185
Shklyarava N. M., Starodubtseva M. N. AFM analysis of spatial elastic modulus distribution of fibroblast surface after radiation exposure.	198
Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V., Makarova I. P. Application of atomic force microscopy to study the structure and electrical properties of cesium hydrosulfate phosphate crystals.	209
Gorbachev D. L., Yarmolenko M. A., Rogachev A. A. Structural and morphological features of single-component and composite polyethylene-based coatings deposited from active gas phase	219
Hadi A. A., Torskaya E. V., Malyshev V. N., Bukovsky P. O., Muravyeva T. I., Shcherbakova O. O. Effect of antifriction polymer modifier on friction and wear of MAO coatings on Al–Cu–Mg aluminum alloy.	230
Sukhanova T. E., Vylegzhanina M. E., Lapitskaya V. A., Kuznetsova T. A., Svetlichny V. M., Gofman I. V., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Trukhan R. E. Evaluation of the influence of the nature of the substrate on the morphology and properties of modified copolyurethaneimide films by atomic force microscopy	241
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	252

С 21 по 24 октября 2025 года в г. Минске состоится XIV Международная конференция «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» («БелСЗМ-2025»). Научный форум соберет специалистов по разработке оборудования, методик и приложений мощного по своим возможностям метода сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Сегодня данный метод остается безальтернативным комплексным подходом к характеристике поверхностей в нанометровом диапазоне.

Конференция уже долгое время является успешной площадкой для обсуждения новейших результатов в применении метода СЗМ в различных высокотехнологических отраслях человеческой деятельности: от наноинженерии поверхности до изучения физико-механических свойств биологических клеток и их влияния на процессы функционирования клеток. 3D-визуализация топографии поверхности и поверхностной структуры материалов в сочетании с картографированием упругих и адгезионных свойств, количественным определением физико-механических параметров на локальных участках нанометрового размера дает важнейшую информацию при формировании функциональных покрытий и прецизионных поверхностей. Результаты исследований успешно применяются в точной механике, современной электронике, микросенсорике.

На протяжении последних 40 лет научное сообщество добилось впечатляющего прогресса в понимании устройства микро- и наномира. А нанотехнологии стали привычной сферой деятельности человека, приносящей новые, самые неожиданные изделия и продукты в нашу жизнь. Безусловно, в этих достижениях важнейшее значение отводится умелому использованию инструментария на базе СЗМ. При этом мы осознаем, что возможности метода далеко не исчерпаны. Он будет активно развиваться, в том числе с использованием технологий искусственного интеллекта. Ученые получают новые приборы, которые станут умными разведчиками, отправляющимися в еще мало изведанный для нас наномир.

Участие в форуме многих известных ученых и специалистов в области СЗМ-диагностики позволяет сделать вывод о том, что белорусские ученые действительно являются востребованной частью международного сообщества, которое проводит исследования и разработки в области нанотехнологий и их приложений к современному материаловедению и инженерии поверхности.

Данную конференцию мы посвятили памяти Татьяны Анатольевны Кузнецовой – ученого, которая посвятила всю свою научную жизнь глубокому освоению и развитию метода сканирующей зондовой микроскопии в Беларуси. Мы ее помним также как активного организатора конференции «БелСЗМ» на протяжении многих лет.

В настоящем номере представлены статьи участников XIV Международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии». Они охватывают ряд важных направлений современной диагностики с помощью сканирующей зондовой микроскопии, демонстрируют уровень развития метода и его широкие экспериментальные возможности. Статьи даны в авторской редакции.

*Главный редактор журнала
академик Национальной академии наук Беларуси
С. А. Чижик*

From October 21 to 24 the 14th International Conference “Methodological aspects of scanning probe microscopy” (BelSPM-2025) will be held in Minsk. The scientific forum will gather specialists in development of hardware, methods and applications of the powerful in its abilities method of scanning probe microscopy (SPM). Nowadays, the method stays the non-alternative complex approach to surface characterization in nanometer range.

The conference has been the successive platform for discussing the newest results of SPM method application in various high-tech branches of human activity: from surface nanoengineering to study of physic-mechanical properties of biological cells and their affect on cell functioning processes. 3D visualization of surface topology and surface structure of materials both with mapping of elastic and adhesion properties, quantitative determination of physic-mechanical parameters within local areas of nanometer size presents important data at forming functional coatings and precise surfaces. The results of investigations are successfully applied in fine mechanics, modern electronics, microsensory devices.

During the last 40 years, the scientific community has archived the impressive progress in understanding of micro- and nanocosm. And nanotechnologies have become the usual field of human activity, bringing new and unpredicted items and goods into our life. Undoubtedly, competent use of the CPM toolkit plays the important role in these achievements. We understand the possibilities of the method aren't finished. It will be developed actively including the use of artificial intelligence technologies. Scientists will obtain new instruments, which will become smart explorers, going into little investigated nanocosm.

Forum participation of many well-known scientists and specialists in CPM-diagnostics make us possible to realize the Belarus scientists are the demanded part of the international community, which investigates and develops nanotechnology and its applications for modern material- and surface engineering.

The present conference is devoted to the memory of Tatiana A. Kuznetsova – the scientist, who devoted all her scientific life to the thorough exploration and development of the scanning probe method in Belarus. We remember her as an active organizer of the BelCPM conference for many years.

The current issue presents articles of the participants of the 14th International Conference “Methodological aspects of scanning probe microscopy”. The articles cover a range of important directions of modern diagnostics with the help of scanning probe microscopy and demonstrate the method evolution level and its wide experimental abilities. The articles are given in author's edition.

*Editor-in-Chief of the Journal
Academician of the National Academy of Sciences of Belarus
Sergei A. Chizhik*

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-185-197>
UDC 539.25



Original article

**Bogdan Warcholinski¹, Tatyana A. Kuznetsova², Vasilina A. Lapitskaya^{2*},
Anastasiya V. Khabarova², Sergei A. Chizhik², Adam Gilewicz¹, Tatsiana V. Hamzeleva³**

¹*Koszalin University of Technology,*

2, Sniadeckich St., Koszalin, 75-453, Republic of Poland

²*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*

³*O. V. Roman Powder Metallurgy Institute,
41, Platonov St., 220005, Minsk, Republic of Belarus*

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

Abstract. The substrate bias voltage (U_B) plays an important role in the coating formation processes using the Physical Vapor Deposition method and affects the morphology of the coatings as well as their physical properties, microhardness, elastic modulus, stresses, as well as the structure and phase composition, microstructure or density. To characterize ZrN coatings formed by magnetron sputtering at substrate bias voltages from -10 V to -100 V, X-ray diffraction (phase composition), scanning electron- and atomic force microscopy (for surface morphology and distribution of macroparticles on the coating surface, tribological properties), and nanoindentation (for microhardness and elastic modulus) were used in the study. With the increase in the negative substrate bias voltage, an increase in the intensity of the ZrN (200), (220) and (222) diffraction lines was observed relative to the ZrN (111) line. The roughness of the coatings decreased with the increase in the negative substrate bias voltage. The highest microhardness, 30.6 GPa, was measured for coatings formed at $U_B = -50$ V. The coating deposited at -100 V showed low wear resistance (due to the low H/E coefficient, showing low elastic behavior of the coating under load). Multi-cycle tribotests were additionally performed on the coating that were deposited at -10 V and showed high wear resistance, with changes in speed (1.99–8.00 $\mu\text{m/s}$), number of cycles (from 10 to 50) and load (from 8 to 27 μN). The obtained results can be used in developing wear-resistant coatings for friction units of various devices in mechanical engineering and instrument making, power engineering, and transport.

Keywords: coating, ZrN, magnetron deposition, morphology, grain size, mechanical properties, tribological properties, atomic force microscopy, nanoindentation

Acknowledgements: the work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants № T21MS-029 and T25-028).

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: *Bogdan Warcholinski* – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor at Faculty of Mechanical and Energy Engineering of the Koszalin University of Technology. E-mail: b.warcholinski@pya.org.pl; *Tatyana A. Kuznetsova* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor. <https://orcid.org/0000-0002-3993-3559>; *Vasilina A. Lapitskaya* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Deputy Head 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/0000-0002-3245-5945>. E-mail: vasilinka.92@mail.ru; *Anastasiya V. Khabarova* – Junior Researcher at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-8780-7717>. E-mail: av.khabarova@mail.ru; *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; *Adam Gilewicz* – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Researcher at Faculty of Mechanical and Energy Engineering at Koszalin University of Technology. <https://orcid.org/0000-0003-4061-4333>. E-mail: adam.gilewicz@tu.koszalin.pl; *Tatsiana V. Hamzeleva* – Researcher of the Laboratory of Electron Probe Analysis at O. V. Roman Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: iscentr@tut.by

Contribution of the authors: *Bogdan Warcholinski* – concept description, experimental research design, instrumental research, data collection and systematization, comparative analysis, manuscript text writing, formulation of conclusions; *Tatyana A. Kuznetsova* – concept description, experimental research design; *Vasilina A. Lapitskaya* – experimental research design, instrumental research, data collection and systematization, comparative analysis, manuscript text writing, formulation of conclusions; *Anastasiya V. Khabarova* – instrumental research, data collection and systematization; *Sergei A. Chizhik* – interpretation of research results, manuscript text editing; *Adam Gilewicz* – sample preparation, concept description, experimental research design; *Tatsiana V. Hamzeleva* – instrumental research, data collection and systematization.

* Corresponding author / Автор, ответственный за переписку.

For citation: Warcholinski B., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Khabarova A. V., Chizhik S. A., Gilewicz A., Hamzeleva T. V. The influence of substrate bias voltage on the morphology and properties of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering. *Vestsi Natsyynal'най akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 185–197. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-185-197>

Received: 08.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Оригинальная статья

**Б. Вархолински¹, Т. А. Кузнецова², В. А. Лапицкая^{2*}, А. В. Хабарова², С. А. Чижик²,
А. Гилевич¹, Т. В. Гамзелева³**

¹Кошалинский технологический университет,
ул. Снядецких, 2, Кошалин, 75-453, Республика Польша

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь

³Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа,
ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZrN, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Аннотация. Напряжение смещения подложки (U_B) играет важную роль в процессах формирования покрытий методом физического осаждения из паровой фазы и влияет на морфологию покрытий, их физические свойства, микротвердость, модуль упругости, напряжения, а также на структуру и фазовый состав, микроструктуру и плотность. Для определения характеристик покрытий ZrN, сформированных магнетронным распылением при напряжениях смещения подложки от -10 В до -100 В, в ходе исследования использовались рентгеновская дифракция (фазовый состав), сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия (морфология поверхности и распределение макрочастиц на поверхности покрытия, трибологические свойства), а также наноиндентирование (микротвердость и модуль упругости). При росте отрицательного напряжения смещения подложки наблюдалось увеличение интенсивности дифракционных линий ZrN (200), (220) и (222) относительно линии ZrN (111). Шероховатость покрытий уменьшалась с ростом отрицательного напряжения смещения подложки. Самое высокое значение микротвердости (30,6 ГПа) отмечалось для покрытий, сформированных при $U_B = -50$ В. В свою очередь низкую износостойкость показало покрытие, осажденное при -100 В, что связано с низким коэффициентом H/E , показывающим низкое упругое поведение покрытия при нагрузке. На покрытиях с высокой износостойкостью, осажденном при -10 В, выполнены дополнительные трибологические испытания (от 10 до 50) при различных скоростях (1,99–8,00 мкм/с) и нагрузке (от 8 до 27 мкН). Полученные результаты можно применять при разработке износостойких покрытий для узлов трения различных устройств в машино- и приборостроении, энергетике и транспорте.

Ключевые слова: покрытие, ZrN, магнетронное осаждение, морфология, размер зерна, механические свойства, трибологические свойства, атомно-силовая микроскопия, наноиндентирование

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты № Т21МС-029 и Т25-028).

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

Информация об авторах: *Вархолински Богдан* – доктор технических наук, доцент факультета машиностроения и энергетики Кошалинского технологического университета. <https://orcid.org/0000-0001-5331-8539>. E-mail: b.warcholinski@pua.org.pl; *Кузнецова Татьяна Анатольевна* – кандидат технических наук, доцент. <https://orcid.org/0000-0002-3993-3559>; *Лапицкая Василина Александровна* – кандидат технических наук, доцент, заместитель заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-3245-5945>. E-mail: vasilinka.92@mail.ru; *Хабарова Анастасия Викторовна* – младший научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-8780-7717>. E-mail: av.khabarova@mail.ru; *Чижик Сергей Антонович* – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий 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; *Гилевич Адам* – доктор технических наук, профессор, научный сотрудник факультета машиностроения и энергетики Кошалинского технологического университета. <https://orcid.org/0000-0003-4061-4333>. E-mail: adam.gilewicz@tu.koszalin.pl; *Гамзелева Татьяна Вадимовна* – научный сотрудник лаборатории электронно-зондового анализа Института порошковой металлургии имени академика О. В. Романа Национальной академии наук Беларуси. E-mail: iscentr@tut.by.

Вклад авторов: *Вархолински Богдан* – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных, написание текста рукописи, формулировка выводов; *Кузнецова Татьяна Анатольевна* – обоснование концепции, разработка дизайна экспери-

ментальнага ісследования, правядзенне інструментальных ісследованияў, збор і сістэматызацыя даных; *Лапіцкая Васіліна Аляксандраўна* – разробка дызайна эксперыментальнага ісследования, правядзенне інструментальных ісследованияў, збор і сістэматызацыя даных, напісанне тэкста рукапісу, фармуліровка вывадаў; *Хабарова Анастасія Віктаровна* – правядзенне інструментальных ісследованияў, збор і сістэматызацыя даных; *Чижык Сяргей Антонавіч* – інтэрпрэтацыя рэзультатаў ісследования, рэдактыванне тэкста рукапісу; *Гілевіч Адам* – падрыхтоўка абразцоваў, абоснаванне канцэпцыі, разробка дызайна эксперыментальнага ісследования; *Гамзелева Тацяна Вадімовна* – правядзенне інструментальных ісследованияў, збор і сістэматызацыя даных.

Для цытывання: Вліянне напружэння смішчэння на падложке на морфалогію і свойства пакрытій ZrN, нанесенных метадом магнетроннага распылення (на англ. яз.) / Б. Вархолінскі, Т. А. Кузнецова, В. А. Лапіцкая [і др.] // Вестці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 185–197. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-185-197>

Поступила в редакцию: 08.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Introduction. Nanostructured coatings consisting of nanocrystalline thermodynamically stable or metastable phases and amorphous phases are a new generation of advanced multifunctional materials. They are the subject of intense research in the design of new protective coatings with improved mechanical, chemical and tribological properties [1, 2]. Their unique properties are determined by individual arrangement of nanophases and the dominant role of the phase boundary [3]. The coatings of high hardness greater than 40 GPa are made up of crystalline grain size of 3–10 nm embedded in an amorphous matrix that separates the grain at a distance of 1–3 nm [4, 5]. The nanocrystalline phase of nitrides, carbides, borides or metal oxides, and amorphous phase – metal oxides or DLC can be form. Due to the small size of the individual components of the coating the movement of dislocations is significantly reduced. The high hardness of the coatings is a fundamental requirement in many applications. This may result in increasing the durability of cutting tools, but also in many other applications, where in addition to high hardness high toughness is required. These conditions are met by nanocomposite materials based on transition metal nitrides. Modern plasma-assisted technologies of thin coating forming enable the production of nanostructured coatings resistant to abrasion that meet the high demands of users, especially in the field of mechanical engineering, arising from the work elements. Due to the excellent biocompatibility, zirconium and its alloys can be used in implant applications. Their possible wide applications are limited by poor tribological properties. To improve its consumption, many tests are carried out. One of them is the synthesis of zirconium nitride as a coating with significantly improved resistance to wear and corrosion.

Zirconium nitride is a material characterized by high hardness and corrosion resistance as well as good thermal properties (better than TiN [6]), low resistivity [6–8], good chemical stability and a color regulated in the whole color palette. Therefore, they can be used as a protective coatings [9–11] and as a decorative coatings. They have, as well as TiN, a golden color and also are used as a coating for collectors of solar energy [7]. Due to the biocompatibility of the coating it can be applied in biomedical engineering [12]. By controlling such deposition parameters of the coating deposition process as the reactive gas pressure or the substrate bias voltage, a different phase composition of the coatings and surface microstructure can be observed. The structure of the coating affects its mechanical and chemical properties.

Increase in nitrogen pressure results in surface parameters change of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering [13]. The roughness measurements carried out by atomic force microscopy on the area $2 \times 2 \mu\text{m}$ indicate increase in roughness from about 7 nm to about 30 nm with nitrogen pressure ranged from 0.3 to 1.1 Pa. Increase in nitrogen pressure reduces the crystallite size of the coatings [14, 15]. This may affect the mechanical properties of the coatings. Increasing the negative substrate bias voltage during coating formation can lead to changes in the phase composition and microstructure of the coating, as well as the mechanical properties of the coatings. Comparative tribological tests of most commonly used in industry TiN and CrN hard coatings (used as a universal coating), TiCN and TiAlN (for special machining) and ZrN (used for non-ferrous metals machining) formed by arc evaporation indicate that ZrN coatings, as compared to the CrN, are characterized by greater hardness, lower surface roughness and lower coefficient of friction [5]. ZrN coatings can be prepared by various methods: pulsed laser deposition (PLD) [16, 17], ion beam assisted deposition (IBAD) [18] magnetron sputtering

[6, 7, 9, 10, 13, 19–21], plasma nitriding [22, 23], cathodic arc evaporation [8, 12, 24], ion plating [25], high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) [26].

The purpose of this research is to determine the effect of substrate bias voltage during deposition on the surface properties of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering.

Materials and research methods. Coating deposition. ZrN thin films were deposited on hardened HS6-5-2 steel¹ substrates by reactive magnetron sputtering system equipped in circular source and Zr (100 mm in diameter) targets in argon–nitrogen gas discharges. Unbalanced sputtering sources were used in the pulsed mode at 1 kHz with 100-kHz modulation. The composition of the process atmosphere was controlled by the nitrogen flow. Circular, mirror polished steel substrates (32 mm in diameter) were mounted at rotated (0.03 Hz) sample holder placed about 8 cm from the source and were heated resistively up to 400 °C. They were ion etched at bias of –600 V for 5 min in argon pressure of 0.5 Pa. Thin film samples were deposited in the set corresponding to constant power and constant nitrogen flow rate of 4 sccm and different substrate bias voltage from –10 to –100 V. Argon flow, resulting in total gas pressure in the deposition chamber equals to 0.5 Pa. The coating thickness was 3 μm.

Coating characterization. The phase composition of the coatings was characterized by of X-ray diffraction (XRD) with a glancing angle ($\omega = 3^\circ$) and Bragg–Brentano geometry in the range of diffraction angles from 20° to 100°. The tests were performed on the X’Pert PANalytical diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The diffraction patterns were recorded under the same conditions. For ZrN coatings, the texture coefficient of the cubic phase of ZrN with orientation (111) was determined. The texture coefficient of (111) plane was calculated using the following equation [27]:

$$C_{\text{text}} \text{ of } (111) = \frac{I_{(111)}}{\sum I},$$

where $I_{(111)}$ is the intensity of ZrN (111) for ZrN coatings; $\sum I$ is the sum of the intensities of the peaks $I_{(200)}$, $I_{(220)}$, $I_{(311)}$, $I_{(222)}$, $I_{(400)}$, $I_{(331)}$, $I_{(420)}$, $I_{(422)}$, $I_{(511)}$. The surface morphology was investigated using the scanning electron microscope TESCAN MIRA 3 (TESCAN, Czechia). The surface roughness of the coatings was determined using SurfTest SJ-210 contact profilometer (Mitutoyo, Japan). Three profiles of 2.5 mm long were evaluated on each coating to determine roughness parameters (R_a , R_q , R_z). The surface investigation of the coatings was carried out using Dimension FastScan atomic-force microscope (Bruker, USA) in the PeakForce Tapping QNM (Quantitative Nanoscale Mechanical Mapping) mode. The standard silicon cantilevers of CSG10 (Micromash, Estonia) types and standard diamond probes of DRS_10 (TipsNano, Russia) type were used. Two parameters were controlled by atomic-force microscopy (AFM) – R_a of the smooth surface and micro particles distribution in diameters and height. R_a was measured on the areas $2 \times 2 \mu\text{m}$. The particle distribution by diameter and height with the specification of the height boundary conditions of the particles was performed using the NanoScope Analysis software via the application function Particle Analysis. AFM was used to analyze the surface topography with the determination of the roughness (R_a), content of particles in %, diameter (d), height (h), area (S) and volume (V) of microparticles on the coating surface. The images of three points were obtained and analyzed on the each sample. Every point consisted of the fields of 60×60 , 30×30 and $10 \times 10 \mu\text{m}$.

The microhardness (H) and the elasticity modulus (E) were measured by Hysitron 750 Ubi nanoindenter (USA) via the indentation of a diamond Berkovich indenter with a curvature radius of 60 nm and load of 1–5 mN into the coating surface. H and E were calculated using Oliver–Pharr formula from the 9 experimental curves of continuous recording of the applied load – indentation depth obtained at load of 5 mN on “flat” surface. The depth of indentation did not exceed 100 nm. Mechanical properties were also studied at 100 points under a constant load of 10 mN.

To study the tribological characteristics of the coating surface, the Lateral Force Mode (LFM) AFM was applied using probes with a diamond tip on a D300 silicon console (manufactured by SCDprobes, Estonia) with the stiffness of 38.2 N/m. Tribological tests of all coatings were carried out for 40 cycles of reciprocating motion. A multi-cycles AFM-tribo-test differ significantly from a single-cycle test, where forces and coefficient of friction (C_{fr}) are determined on the surface in one scan without any running-in.

¹ BS EN ISO 4957:2000 Tool steels. URL: <https://www.fushunspecialsteel.com/wp-content/uploads/2015/05/BS-EN-ISO-4957-2000-Tool-Steel.pdf> (date of access: 03.02.2025).

The multi-cycle mode makes it possible to assess the change in C_{fr} over time and to carry out the wear of the hard coatings. The worn area of $1 \times 1 \mu\text{m}$ was scanned for 128×128 points (lines) at the speed of $1.99\text{--}8.00 \mu\text{m/s}$. The main load on the probe during the wear test was of $3.6 \mu\text{N}$. On the ZrN coating obtained at -10 V substrate bias voltage (U_B), the influence of the scanning frequency, the number of cycles, and the load on the wear value was determined. In this case, two parameters were kept constant. The scanning frequency varied from 1 to 4 Hz, the number of cycles from 10 to 50, the load from 8 to $27 \mu\text{N}$.

Results and discussion. According to the XRD data of the ZrN coating obtained at different substrate bias voltage, only one phase was revealed (Figure 1) – the ZrN phase with a cubic crystal lattice [27, 28]. The diffraction lines (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) and (511) were detected in the coatings. Diffraction peaks from the substrate and the Zr sublayer are absent. The lines (111), (200), (220) have the highest intensity. In the cubic phase of ZrN, the (111) and (200) textures are the main ones [29, 30]. For all the considered ZrN coatings, the main peak is (111). The peaks (200) and (220) increases with an increase in the bias voltage on the substrate from -10 to -100 V (see Figure 1).

Intensity of the planes: (111) – 100 %, (200) – 74 %, (220) – 36 %, (311) – 24 %, (222) – 9 %, (400) – 2 %, (331) – 5 %, (420) – 6 %, (422) – 3 %, (511) – 3 %. The texture coefficient for the ZrN coating obtained at -10 V was 0.84, for the coating obtained at -50 and -100 V they were 0.37 and 0.35, respectively. That is, in the coating obtained at -10 V the orientation (111) is preferred, while in the others the orientations (200) and (220) have a preference.

It is assumed that magnetron sputtering enables the formation of coatings with almost no surface defects. The defects observed on such coatings may be related to the preparation of the substrate. The irregularity of its surface (waviness, scratches) created during their preparation for coating application, as well as various particles remaining on the surface after cleaning also contribute to the formation of defects. Another reason for the formation of defects are particles deposited on the walls of the working chamber. During the pumping out of the chamber in the turbulent air flow, some particles may be torn off from the walls of the chamber and deposited on the substrate. In this way, coating crystallization nuclei are formed, which may disturb the uniform growth of the coating. Other processes, such as heating the coating, ion cleaning of the substrates or coating formation, also contribute to the increase in the number of crystallization nuclei [31].

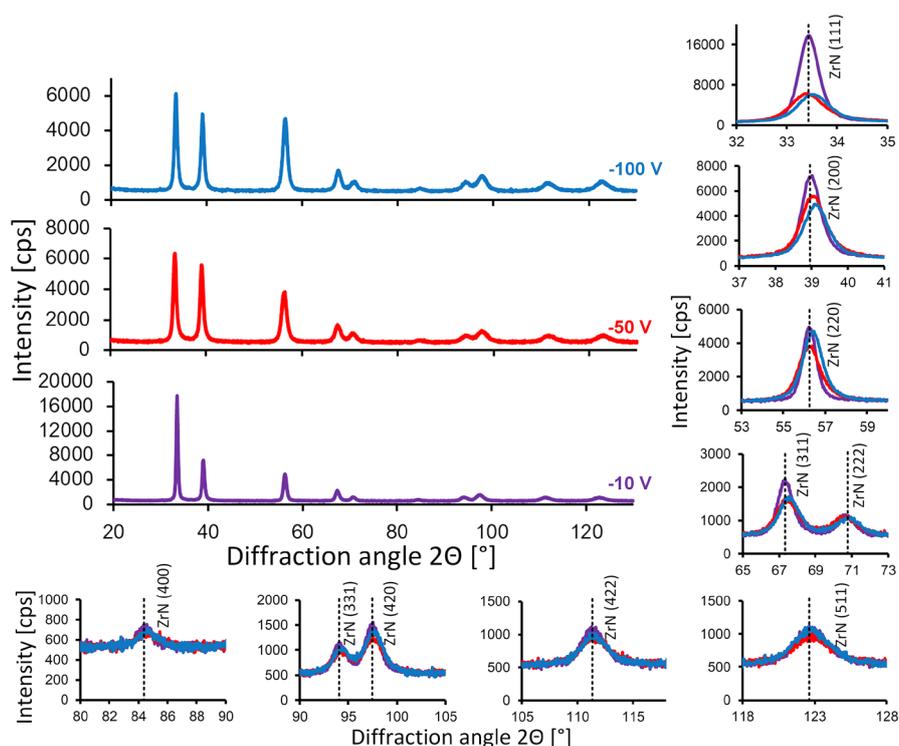


Figure 1. XRD patterns of ZrN coatings deposited at the different substrate bias voltage

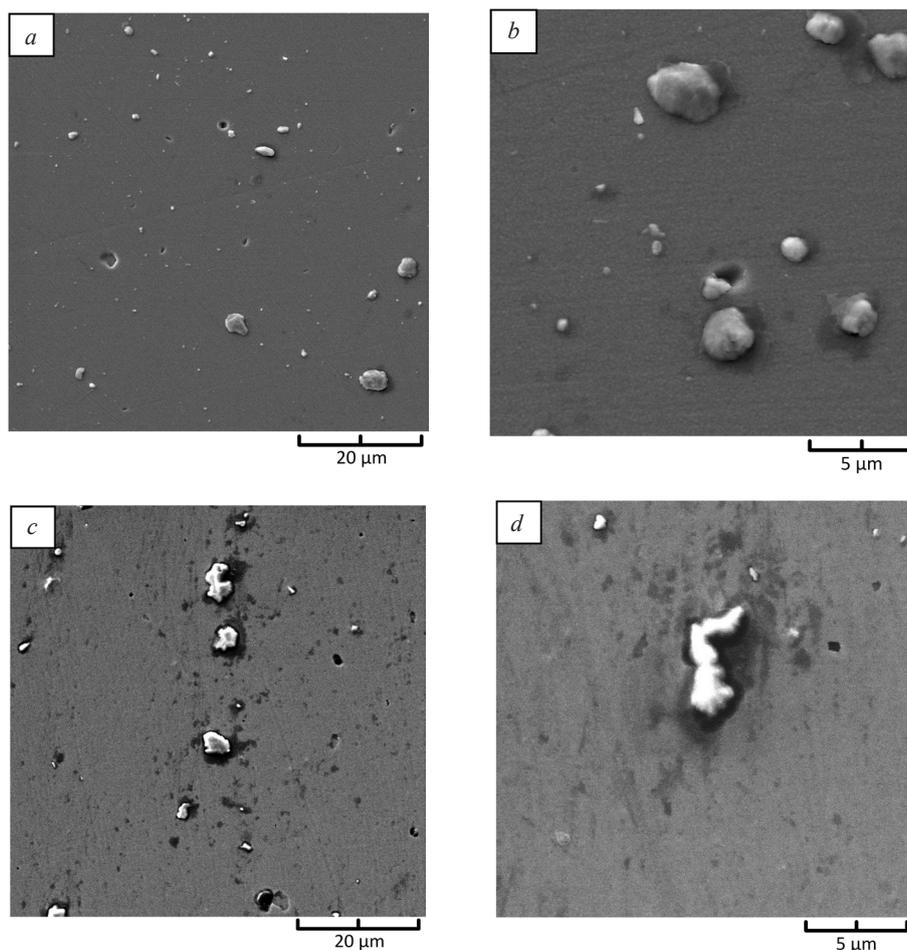


Figure 2. SEM images of ZrN coatings deposited at the different substrate bias voltage -10 V (*a, b*) and -100 V (*c, d*)

In Figure 2, two forms of defects can be seen: macroparticles growing above the surface of the coating and craters, both of various sizes and shapes. The vast majority of craters are small, up to $3\text{--}5\ \mu\text{m}$, and irregular in shape. They could have been formed as a result of the extrusion, as a result of compressive stresses, of particles weakly bound to the coating. The macroparticles are almost spherical in shape, although many of them have the form of flakes or a generally irregular shape. The dimensions of these defects reach $6\text{--}8\ \mu\text{m}$, although most of them are small, up to $2\ \mu\text{m}$.

The number and type of surface defects of the coating change with the increase of the negative substrate bias voltage. A decrease in the number of defects is observed, especially those of smaller dimensions. This is probably related to the resputtering effect. At a higher voltage, the higher energy of ions incident on the surface of the coating more effectively knocks out weakly bound macroparticles. At the same time, the mobility of adatoms and the surface diffusion of incident particles increase. This causes a decrease in the number of defects on the surface of the coating and simultaneously a decrease in its roughness [32].

An important role in the formation of surface defects is played by one of the parameters of coating formation – the speed of rotation of the holder with the substrates [33]. It was found that changing the rotational speed significantly affects the shape of defects, with its increase, their diameter increases and flattens. It was also observed that most defects in magnetron sputtering come from nuclei on the substrate surfaces [33]. This indicates the need for very well-thought-out preliminary processes before the coating formation process. The presence of defects significantly affects the surface roughness and coating quality.

The surface roughness of the coatings increases with increasing the substrate bias voltage from -10 to -50 V (Table 1). With an increase in voltage from -50 to -100 V, the surface roughness decreases, which is associated with a decrease in the number of macroparticles on the surface.

Table 1. The dependence of roughness of ZrN coatings surface on the substrate bias voltage measured with profilometer and AFM

U_B, V	Profilometer			AFM
	$R_a, \mu m$	$R_q, \mu m$	$R_z, \mu m$	R_a, nm
-10	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.64 ± 0.03	7.1 ± 0.1
-50	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.01	1.00 ± 0.05	5.4 ± 0.1
-100	0.10 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.74 ± 0.04	2.1 ± 0.1

Note: R_a – roughness by the arithmetic mean of absolute values of profile deviations from the mean line, R_q – roughness by the root-mean-square deviation of the profile from the mean line, R_z – roughness by the average height of the profile, measured from the peak to the trough.

AFM studies made it possible to analyze the sizes (diameter and height) of macroparticles on the surface (Figures 3, 4) and to establish the dependence on the substrate bias voltage. Previously, the authors carried out such an analysis on CrN, AlCrN and CrON coatings in NanoScope Analysis software of Dimension FastScan AFM (Bruker, USA) [34] and demonstrated the effectiveness of such an analysis. This analysis involves identifying specific areas (in our case, macroparticles) in AFM images of different sizes (see Figure 3, *d* as an example) and determining the required sizes. Increasing the substrate bias voltage from -10 to -100 V results in a non-monotonic increase in the macroparticle sizes (*d* and *h*). At the same time, in fields of $10 \times 10 \mu m$, due to the small number of macroparticles in such an area, a minimum is observed at -50 V (see Figure 4). The content of macroparticles in a field of $60 \times 60 \mu m$ decreases from 7.2 % (on the ZrN coating at -10 V) to 4.0 % (on the ZrN coating at -100 V) in the area under consideration. At a voltage of -50 V, the particle content on the surface is 4.7 %. The increase in roughness on the ZrN coating deposited at -50 V is probably due to a simultaneous decrease in the number of macroparticles with their sizes remaining unchanged.

The surface of the coatings without macroparticles is nanocrystalline (Figure 5). The grain size (nanocrystallites) increases from 128 to 180 nm with an increase in the substrate bias voltage from -50 to -100 V (Table 2). With a change in the substrate bias voltage from -50 to -100 V, the grain size decreases to 61 nm. A cellular structure is formed on the ZrN coatings at -50 and -100 V on large AFM fields ($20 \times 20, 10 \times 10$ and $5 \times 5 \mu m$) (see Figures 3 *b, c* and 5 *c, e*). In small areas ($1 \times 1 \mu m$ and less), it is seen that the cellular structure is formed by grains (see Figure 5, *d, f*). With increasing the substrate bias voltage U_B , the clarity of the boundaries between grains decreases. The surface roughness of coatings without macroparticles decreases with increasing the substrate bias voltage (see Table 1). As was said earlier, a decrease in the number of defects on the coating surface and a simultaneous decrease in its roughness is associated with an increase in the mobility of the adatoms and surface diffusion of incident particles with an increase in U_B .

Table 2. Grain size and mechanical properties of ZrN coatings

U_B, V	Grain size, nm	E, GPa	H, GPa	H/E
-10	128 ± 6	258 ± 13	24.3 ± 2.2	0.094
-50	180 ± 9	315 ± 20	30.6 ± 3.0	0.097
-100	61 ± 3	321 ± 8	29.7 ± 1.3	0.093

On the ZrN coating deposited at -100 V, the correlation between the grain size and microhardness is fulfilled by the Hall–Petch law [35]: there is an increase in microhardness when the grain size in the coating decreases (see Table 2). The elastic modulus and microhardness of this coating are 321 and 29.7 GPa, respectively. In the coatings deposited at -10 and -50 V, the negative Hall–Petch effect is fulfilled, and is not the main mechanism of the coating strengthening. The highest microhardness of 30.6 GPa was found in the ZrN coating deposited at -50 V, among the coatings under consideration. The average grain size in this coating is 180 nm. This effect is probably associated with the compaction of the structure due to the evolution of the preferred orientations (111), (200) and (220) [27, 28].

The H/E coefficient is the highest for ZrN coatings obtained at -50 V, which is associated with an increase in the microhardness of this coating. For the ZrN coating obtained at -100 V, which has the highest elastic modulus and the smallest grain size, the H/E coefficient was 0.093 (see Table 2).

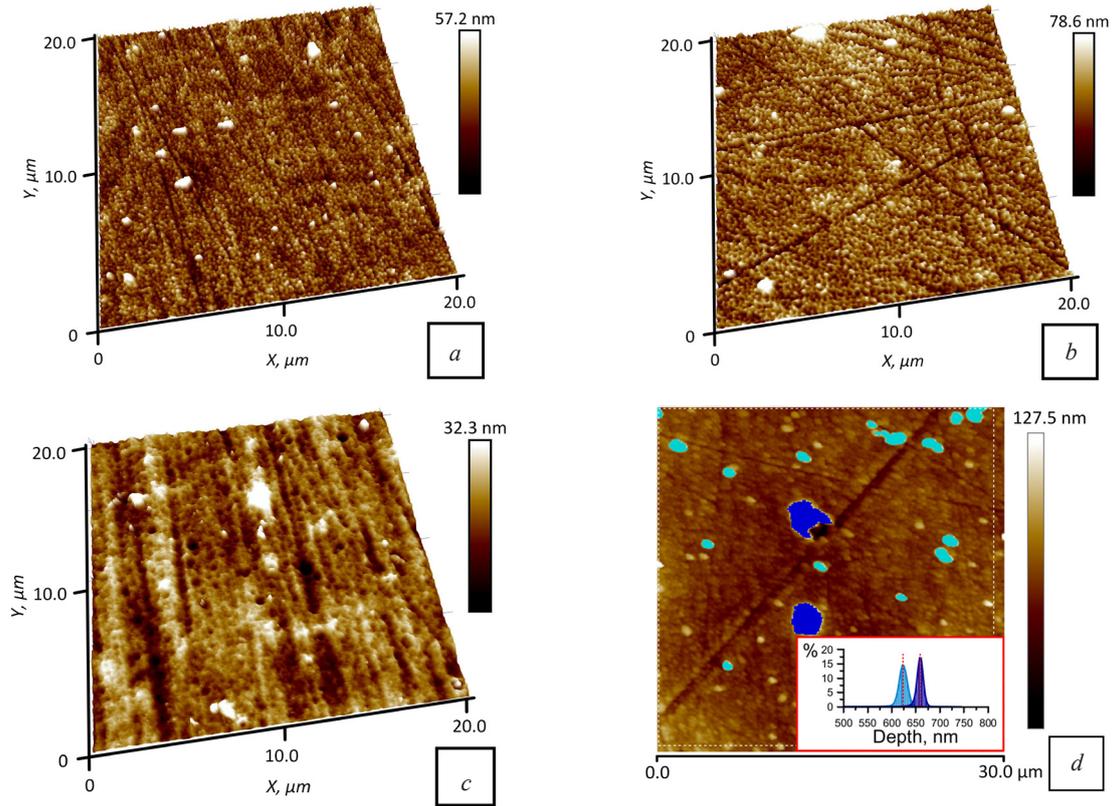


Figure 3. AFM images (a–c) of the ZrN coatings surface from the substrate bias voltage -10 V (a), -50 V (b), -100 V (c) and the type of image processing when counting microparticles (d)

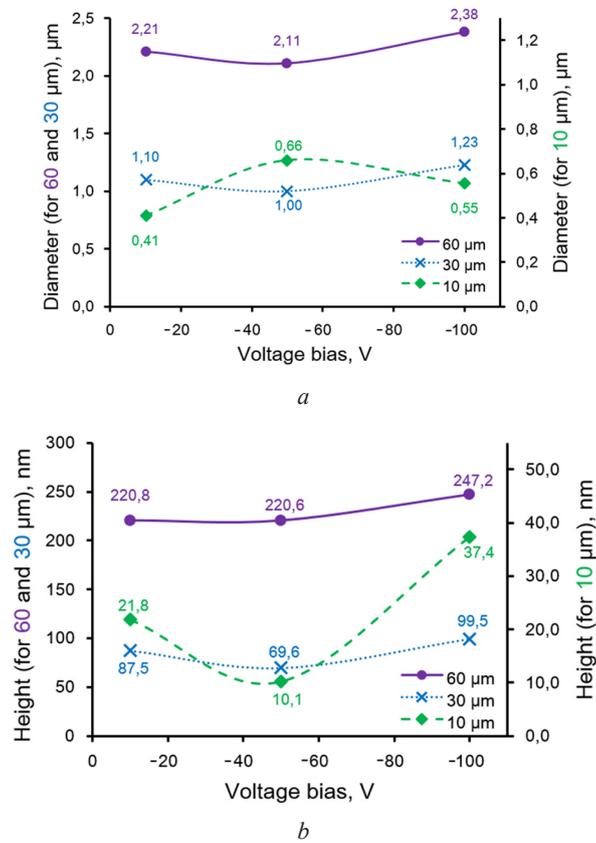


Figure 4. Diameter (a) and height (b) of microparticles (measured by AFM, scanning areas $60 \times 60 \mu\text{m}$, $30 \times 30 \mu\text{m}$, $10 \times 10 \mu\text{m}$) on the surface of ZrN coatings deposited at different substrate bias voltage

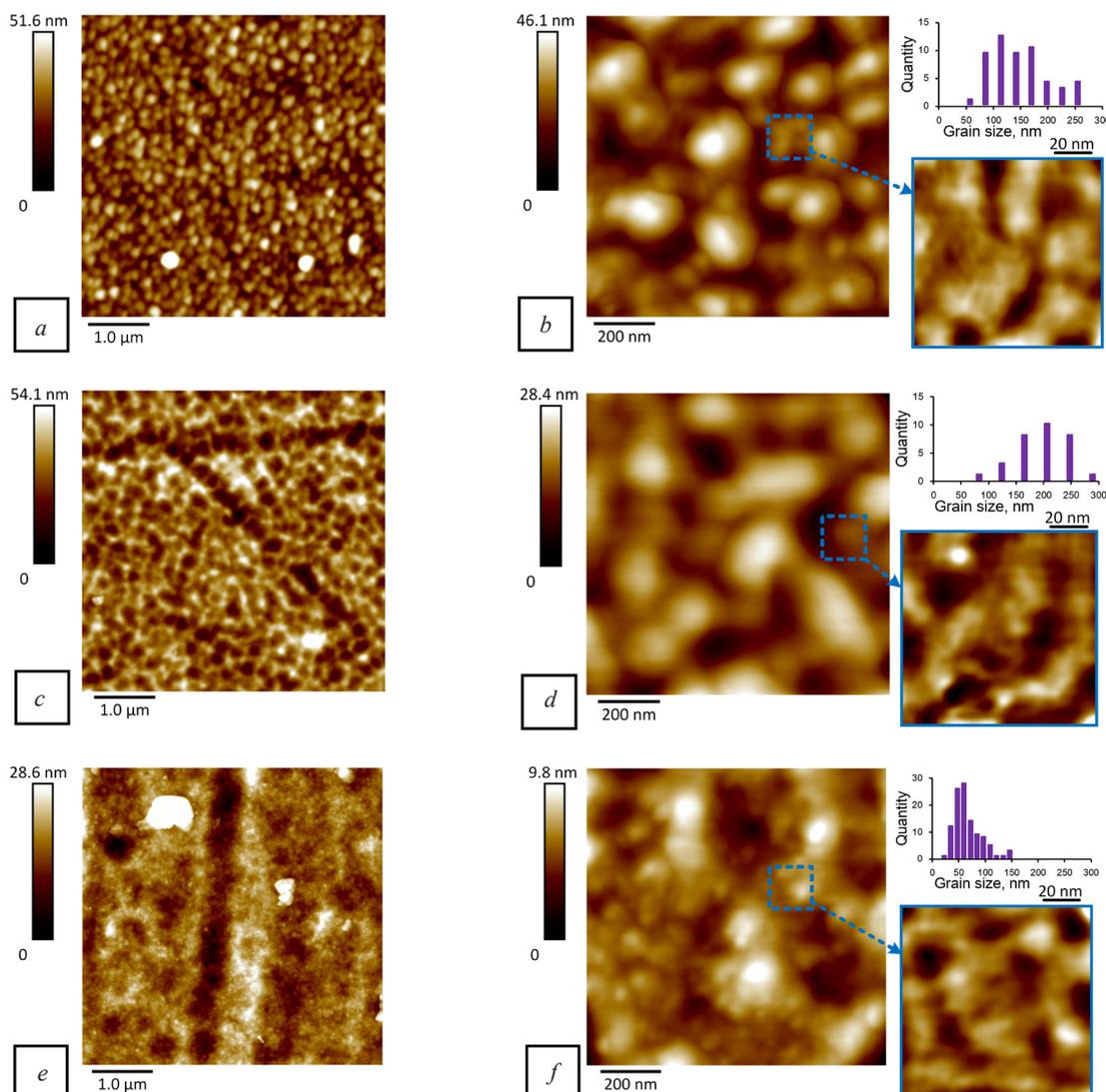


Figure 5. AFM images of the ZrN coatings surface at different substrate bias voltages and types of image processing when counting microparticles (*d*): *a, b* –10 V; *c, d* –50 V; *e, f* –100 V; *a, c, e* – field of $5 \times 5 \mu\text{m}$; *b, d, f* – field of $1 \times 1 \mu\text{m}$

When studying the mechanical properties under a load of 10 mN (100 indentations on each sample), the dependences of the elastic modulus and microhardness on the indentation depth were obtained (Figure 6). At the same load of 10 mN, there is a difference in the indentation depth. For the ZrN coating obtained at –10 V, the depth is 82–105 nm, and for the coating obtained at –100 V – 87–100 nm. A decrease in the depth range at a constant load shows that a decrease in the grain size leads to compaction of the coating.

The elastic modulus for the coating obtained at –10 V is in the range from 280 to 350 GPa, and the microhardness is from 24 to 35 GPa (see Figure 6, *a, c*). For the coating obtained at –50 V, the elastic modulus ranges from 280 to 360 GPa, and the microhardness ranges from 24 to 37 GPa (see Figure 6, *b, e*). For the coating obtained at –100 V, the elastic modulus ranges from 290 to 330 GPa, and the microhardness ranges from 26 to 32 GPa (see Figure 6, *c, f*).

Microtribological properties were studied using an atomic force microscope in the lateral contact mode. Wear was measured on a field of $1 \times 1 \mu\text{m}$ (Figure 7, *a–c*). The wear depth increases from 5.9 to 6.5 nm with an increase in the bias voltage on the substrate from –10 to –100 V (Figure 7, *d*). Accordingly, the specific volume wear of the coating also increases from $1.15 \cdot 10^{-14}$ to $1.26 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ (Figure 7, *d*). Despite the highest mechanical properties, the highest wear was shown by the coating deposited at –100 V. This is due to the low H/E coefficient, which shows the low elastic behavior of the coating under contact load [36].

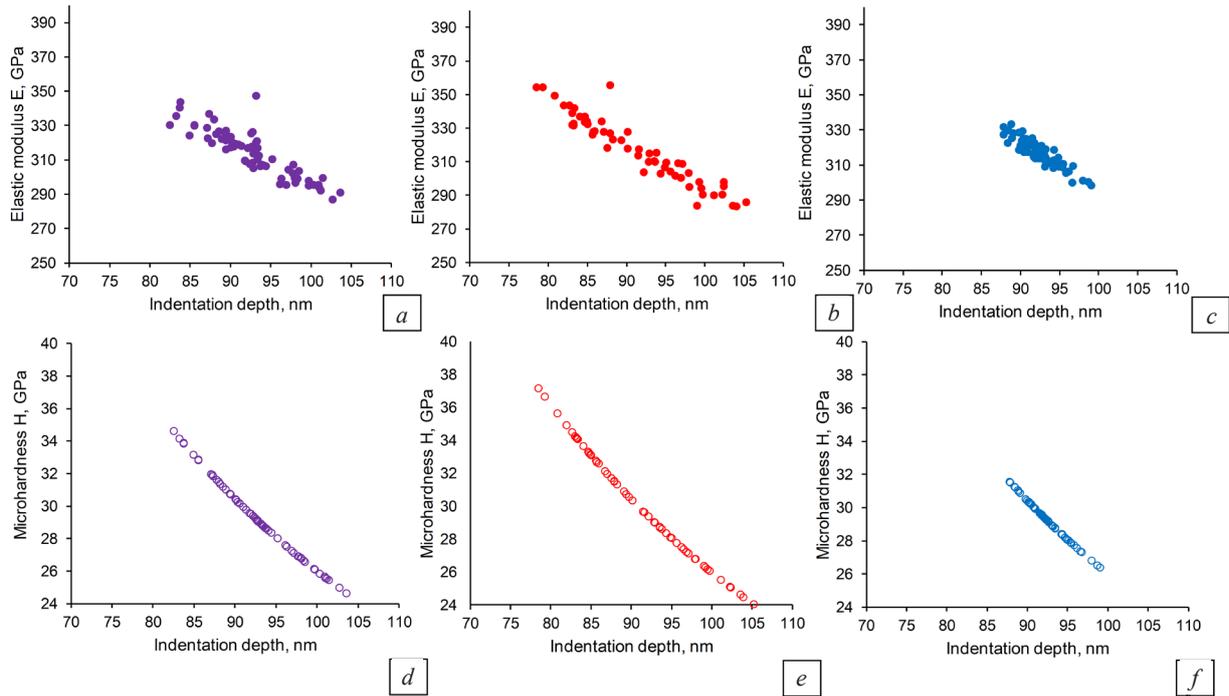


Figure 6. Dependence of the elastic modulus (*a–c*) and microhardness (*d–f*) on the indentation depth: *a, d* –10 V; *b, e* –50 V; *c, f* –100 V

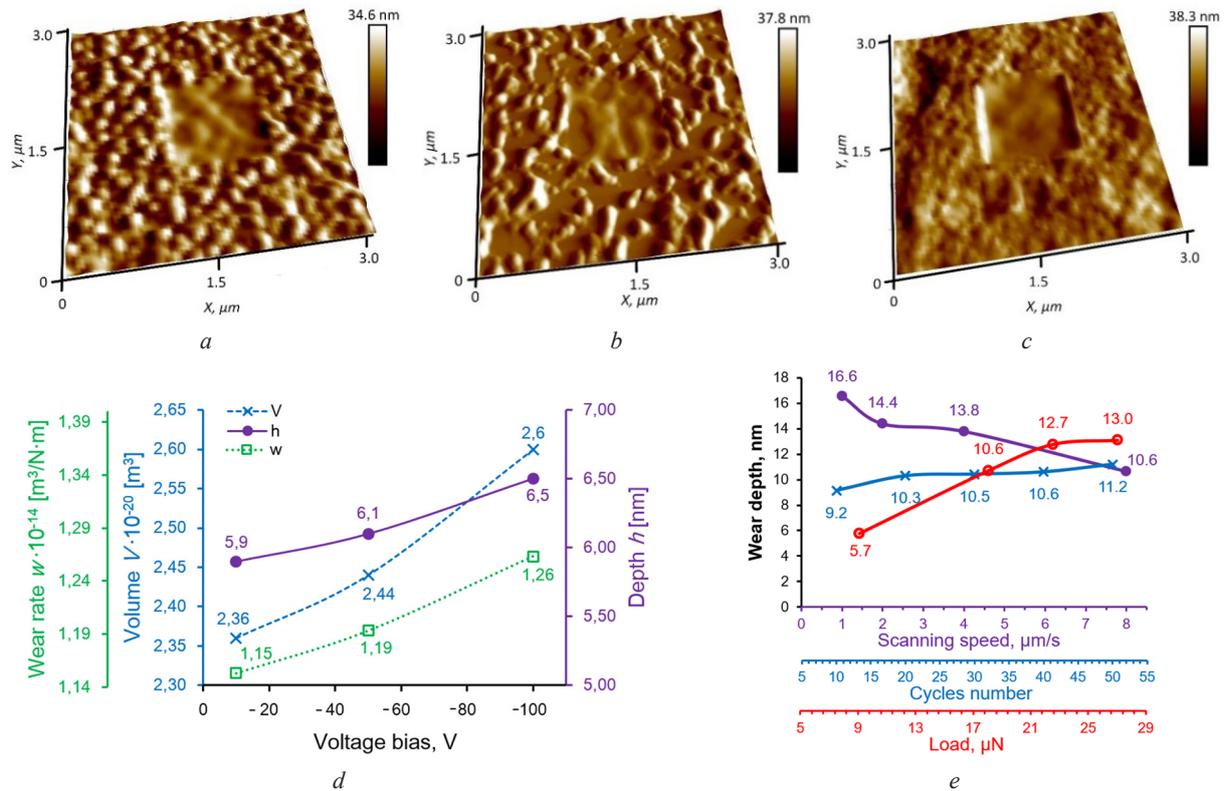


Figure 7. AFM images (*a–c*) of the surface after wear of ZrN coatings, wear depth with changing speed, cycles and wear load (*d*, for ZrN coating at –10 V), specific volumetric wear (*e*)

The best wear resistance was demonstrated by the ZrN coating deposited at –10 V. Additionally, multi-cycle tribological tests were performed on this coating with changes in the speed, number of cycles, and load (Figure 7, *e*). An increase in the wear depth from 5.7 to 13.0 nm was found with an increase in the probe load from 8.98 to 26.94 μN , as well as an increase in the wear depth from 9.2 to

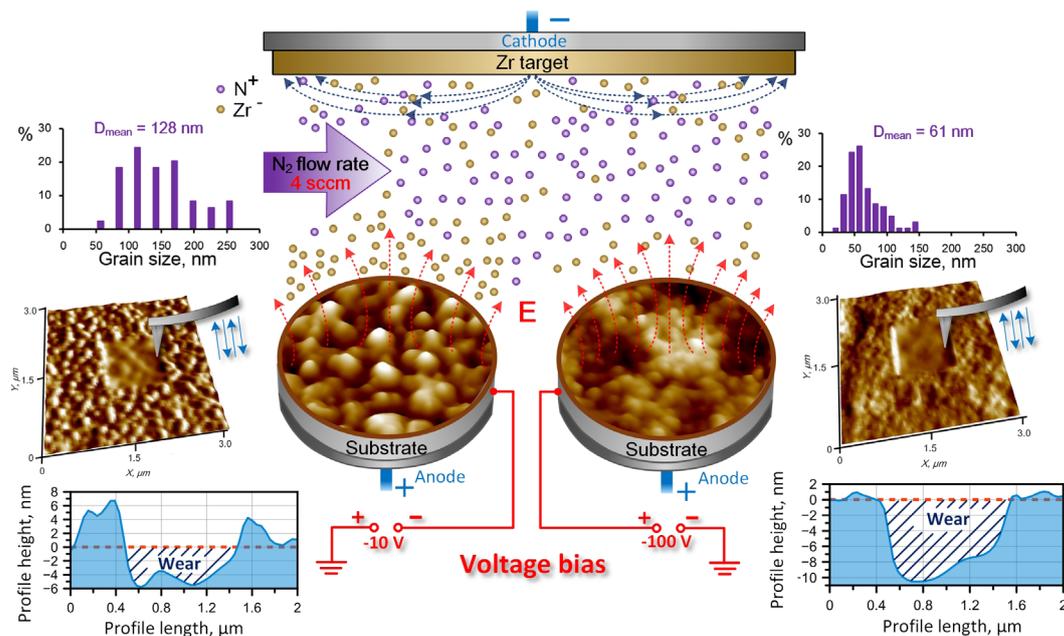


Figure 8. Effect of ZrN coating deposition parameters on grain size and wear parameters

11.2 nm with an increase in the number of cycles from 10 to 50 μN . An increase in the probe movement speed over the surface from 1 to 8 $\mu\text{m/s}$ leads to a decrease in the wear depth from 16.6 to 10.6 nm.

Analyzing all the obtained results, we can draw the following main conclusions:

1. The content of macroparticles on the coating surface decreases with increasing U_B . This is explained by the higher energy of the ions incident on the coating surface, which are capable of more effectively knocking out weakly bound macroparticles from the surface (Figure 8).

2. An increase in the mobility of adatoms and the surface diffusion of incident particles with increasing U_B leads to a decrease in the grain size and surface roughness.

3. With a change in U_B from -10 to -100 V, the specific volumetric wear of the coating increases, which is associated with the low H/E coefficient, showing the low elastic behavior of the coating under contact with a load.

Conclusion. The effect of the substrate bias voltage U_B (from -10 to -100 V) during magnetron deposition on the structural-phase, mechanical and tribological properties of ZrN coatings was studied in the course of the research. According to the XRD results, the phase composition of the coatings is represented by the cubic phase of ZrN with the peaks of the highest intensity of orientation (111), (200), (220). The content of macroparticles on the coating surface decreases with increasing U_B . The surface microstructure is nanocrystalline. The grain size (nanocrystallites) in the coating increases to 180 nm when the bias voltage on the substrate changes from -10 to -50 V, and then decreases to 61 nm at -100 V. On the ZrN coating deposited at -100 V, the correlation of the grain size and microhardness is fulfilled by the Hall–Petch law (increase in the microhardness and decrease in the grain size). On the coating deposited at -50 V, the Hall–Petch effect is not the main mechanism of the coating strengthening – there is an increase in the grain size and microhardness, which is associated with the compaction of the structure due to the evolution of the preferred orientations (111), (200) and (220). The best wear resistance was shown by the ZrN coating deposited at -10 V and amounted to $1.15 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$.

The results obtained can be applied in the Republic of Belarus and the CIS countries in the development of wear-resistant coatings for friction units of various devices in mechanical engineering and instrument making, energy and transport.

References

1. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*, 2006, vol. 51, iss. 8, pp. 1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>

2. Voevodin A. A., Zabinski J. S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. *Composites Science and Technology*, 2005, vol. 65, iss. 5, pp. 741–748. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.10.008>
3. Vepřek S. The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1999, vol. 17, iss. 5, pp. 2401–2420. <https://doi.org/10.1116/1.581977>
4. Voevodin A. A., Zabinski J. S., Muratore C. Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings. *Tsinghua Science and Technology*, 2005, vol. 10, iss. 6, pp. 665–679. [https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(05\)70135-8](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(05)70135-8)
5. Rodríguez R. J., García J. A., Medrano A., Rico M., Sánchez R., Martínez R., Labrugère C. [et al.]. Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD. *Vacuum*, 2002, vol. 67, iss. 3–4, pp. 559–566. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00248-8)
6. Liu C. P., Yan H. G. Systematic study of the evolution of texture and electrical properties of ZrN thin films by reactive DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 444, pp. 111–119. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01191-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01191-X)
7. Subramanian B., Swaminathan V., Jayachandran M. Microstructural, tribological and electrochemical corrosion studies on reactive DC magnetron sputtered zirconium nitride films with Zr interlayer on steel. *Metals and Materials International*, 2012, vol. 18, pp. 957–964. <https://doi.org/10.1007/s12540-012-6007-2>
8. Khan S., Mehmood M., Ahmad I., Ali F., Shah A. Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 30, pp. 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.029>
9. Rizzo A., Signore M. A., Mirengi L., Dimaio D. Deposition and properties of ZrN_x films produced by radio frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, iss. 4, pp. 1486–1493. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.012>
10. Ashok K., Subramanian B., Kuppasami P., Jayachandran M. Effect of substrate temperature on structural and materials properties of zirconium nitride films on D9 steel substrates. *Crystal Research and Technology*, 2009, vol. 44, iss. 5, pp. 511–516. <https://doi.org/10.1002/crat.200800630>
11. Kuleshov A. K., Uglov V. V., Rusalsky D. P., Grishkevich A. A., Chayeuski V. V., Haranin V. N. Effect of ZrN and Mo–N coatings and sulfacyanization on wear of wood-cutting knives. *Journal of Friction and Wear*, 2014, vol. 35, iss. 3, pp. 201–209.
12. Kadlec J., Joska Z., Kadlec J., Jr. Study of biocompatible ZrN and ZrN/DLC coating deposited on medical tools. *ECS Transactions*, 2014, vol. 48, iss. 1, pp. 315–318. <https://doi.org/10.1149/04801.0315ecst>
13. Shaochen L., Jian Z., Ruihua Z., Shangchao F., Daqin Y. Effects of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of ZrN films deposited by magnetron sputtering. *Materials Research Bulletin*, 2018, vol. 105, pp. 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.054>
14. Kiahosseini S. R., Larijani M. M. Effects of nitrogen gas ratio on the structural and corrosion properties of ZrN thin films grown on biodegradable magnesium alloy by ion-beam sputtering. *Applied Physics A*, 2017, vol. 123, iss. 12, art. ID 759, 9 p. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1389-0>
15. Pei C., Deng L., Xiang C., Zhang S., Sun D. Effect of the varied nitrogen vacancy concentration on mechanical and electrical properties of ZrN_x thin films. *Thin Solid Films*, 2019, vol. 683, pp. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.023>
16. Spillmann H., Willmott P. R., Morstein M., Uggowitz P. J. ZrN, Zr_xAl_yN and Zr_xGa_yN thin films – novel materials for hard coatings grown using pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 2001, vol. 73, pp. 441–450. <https://doi.org/10.1007/s003390100780>
17. Craciun D., Socol G., Stefan N., Dorcioman G., Hanna M., Taylor C. R., Lambers E., Craciun V. The effect of deposition atmosphere on the chemical composition of TiN and ZrN thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 302, pp. 124–128. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.095>
18. Ma C. H., Huang J. H., Chen H. A study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2000, vol. 133–134, pp. 289–294. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00936-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00936-1)
19. Warcholinski B., Gilewicz A., Lupicka O., Rochowicz J., Zykova A., Safonov V., Yakovin S. Mechanical and tribological characteristics of zirconium based ceramic coatings for micro-bearing application. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2014, no. 6, series: Plasma Physics, iss. 20, pp. 219–222.
20. Klumdong P., Buranawong A., Chaiyakun S., Limsuwan P. Variation of color in zirconium nitride thin films prepared at high Ar flow rates with reactive dc magnetron sputtering. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 32, pp. 916–921. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.032>
21. Farkas N., Zhang G., Ramsier R. D., Evans E. A., Dagata J. A. Characterization of zirconium nitride films sputter deposited with an extensive range of nitrogen flow rates. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2008, vol. 26, iss. 2, pp. 297–301. <https://doi.org/10.1116/1.2839856>
22. Pichon L., Straboni A., Girardeau T., Drouet M., Widmayer P. Nitrogen and oxygen transport and reactions during plasma nitridation of zirconium thin films. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, pp. 925–932. <https://doi.org/10.1063/1.371961>
23. Straboni A., Pichon L., Girardeau T. Production of stable and metastable phases of zirconium nitrides by NH₃ plasma nitridation and by double ion beam sputtering of zirconium films. *Surface and Coatings Technology*, 2000, vol. 125, iss. 1–3, pp. 100–105. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00607-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00607-6)
24. Niyomsoan S., Grant W., Olson D. L., Mishra B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 415, iss. 1–2, pp. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00530-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00530-8)
25. Huang J. H., Yang H. C., Guo X. J., Yu G. P. Effect of film thickness on the structure and properties of nanocrystalline ZrN thin films produced by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 195, iss. 2–3, pp. 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.112>

26. Purandare Y., Ehiasarian A., Santana A., Hovsepian P. ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and cathodic arc techniques. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 2014, vol. 32, iss. 3, art. ID 031507. <https://doi.org/10.1116/1.4869975>
27. Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Chizhik S. A., Warcholinski B., Gilewicz A. Effect of atmosphere during deposition on the morphology, mechanical properties and microfriction of Zr-based coatings. Altenbach H., Eremeyev V. A., Galybin A., Vasiliev A. (eds.). *Advanced Materials Modelling for Mechanical, Medical and Biological Applications. Advanced Structured Materials*, vol. 155. Springer, 2021, pp. 271–319. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81705-3_16
28. Kuznetsova T., Lapitskaya V., Khabarava A., Chizhik S., Warcholinski B., Gilewicz A. The influence of nitrogen on the morphology of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 522, art. ID 146508. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146508>
29. Arias D. F., Arango Y. C., Devia A. Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 253, iss. 4, pp. 1683–1690. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.017>
30. Qi Z. B., Sun P., Zhu F. P., Wang Z. C., Peng D. L., Wu C. H. The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, iss. 12, pp. 3692–3697. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.021>
31. Panjan P., Gselman P., Kek-Merl D., Čekada M., Panjan M., Dražić G., Bončina T., Zupanič F. Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 237, pp. 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.020>
32. Aharonov R. R., Chhowalla M., Dhar S., Fontana R. P. Factors affecting growth defect formation in cathodic arc evaporated coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 82, iss. 3, pp. 334–343. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02773-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02773-4)
33. Panjan P., Drnovšek A., Gselman P., Čekada M., Panjan M. Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques. *Coatings*, 2020, vol. 10, iss. 5, art. ID 447. <https://doi.org/10.3390/coatings10050447>
34. Kuznetsova T., Lapitskaya V., Khabarava A., Chizhik S., Warcholinski B., Gilewicz A., Kuprin A. [et al.]. Effect of metallic or non-metallic element addition on surface topography and mechanical properties of CrN coatings. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, art. ID 2361. <https://doi.org/10.3390/nano10122361>
35. Meyers M. A., Mishra A., Benson D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 2006, vol. 51, pp. 427–556. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003>
36. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour. *Wear*, 2000, vol. 246, iss. 1–2, pp. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-198-208>

УДК 537.534.35:[611.018.21:576.32]:614.876.06



Оригинальная статья

А. Н. Шклярова¹, М. Н. Стародубцева^{2*}

¹*Институт радиобиологии Национальной академии наук Беларуси,*

ул. Фёдоровского, 4, 246007, Гомель, Республика Беларусь

²*Гомельский государственный медицинский университет,*

ул. Ланге, 5, 246000, Гомель, Республика Беларусь

АСМ-АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ФИБРОБЛАСТОВ ПОСЛЕ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Аннотация. Механические свойства клеток, определяемые в основном свойствами и структурой цитоскелета, неоднородны на микро- и наномасштабах. Пространственное распределение таких механических параметров, как модуль упругости и сила адгезии, по поверхности фибробластов характеризует их механический фенотип. С помощью картирования механических свойств с использованием режима Force Volume атомно-силовой микроскопии и применения статистических методов анализа (моделирование распределений параметров двухкомпонентной Гауссовой смесью и кластеризация данных) установлены закономерности изменения пространственного распределения механических свойств поверхности фибробластов первичных культур, выделенных из легкого необлученных и облученных 14-месячных крыс Wistar и 3-недельного постлучевого периода. После облучения изменяется доля участков поверхности с повышенными упругими свойствами и сниженными адгезионными свойствами, соответствующих участкам плазмалеммы над структурами стрессовых волокон. Полученные данные свидетельствуют о том, что облучение как в низких (0,1 Гр), так и в высоких (1 и 15 Гр) дозах вызывает изменения механического фенотипа фибробластов в течение раннего отдаленного постлучевого периода. Эти характерные изменения в механике фибробластов могут представлять собой ранние биомаркеры радиационно-индуцированных осложнений, таких как радиационный фиброз.

Ключевые слова: АСМ, фибробласты, рентгеновское излучение, модуль упругости, адгезия, стрессовые волокна

Благодарности: работа выполнена в рамках задания «Разработать критерии оценки радиационно-индуцированных изменений ткани внутренней среды, основанной на анализе структуры и механических свойств клеточного компонента на моделях *in vitro* и *in vivo*» «Природные ресурсы и окружающая среда 3.01» Государственной программы научных исследований «Природные ресурсы и окружающая среда» на 2021–2025 годы, подпрограмма 3 «Радиация и биологические системы» (№ ГР 20210231 от 15.03.2021).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Шклярова Анастасия Николаевна – научный сотрудник Института радиобиологии Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-6365-3856>. E-mail: anshkklarava@gmail.com; Стародубцева Мария Николаевна – доктор биологических наук, доцент, профессор Гомельского государственного медицинского университета. <https://orcid.org/0000-0002-6956-9014>. E-mail: maria.n.starodubtseva@gmail.com

Вклад авторов: Шклярова Анастасия Николаевна – пробоподготовка образцов (культивирование клеток, облучение, подготовка образцов для исследования), проведение АСМ-исследований, анализ и систематизация экспериментальных данных; Стародубцева Мария Николаевна – обоснование концепции исследования, создание модели исследования, применение статистических методов для анализа данных, проведение сравнительного анализа, обобщение результатов исследования, формулировка выводов, написание и редактирование текста рукописи, работа с графическим материалом.

Для цитирования: Шклярова, А. Н. АСМ-анализ неоднородности механических свойств поверхности фибробластов после радиационного воздействия / А. Н. Шклярова, М. Н. Стародубцева // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 198–208. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-198-208>

Поступила в редакцию: 18.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original article

Nastassia M. Shkliarava¹, Maria N. Starodubtseva^{2*}

¹*Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus,
4, Fedyuninski St., 246007, Gomel, Republic of Belarus*

²*Gomel State Medical University,
5, Lange St., 246000, Gomel, Republic of Belarus*

**AFM ANALYSIS OF SPATIAL ELASTIC MODULUS DISTRIBUTION
OF FIBROBLAST SURFACE AFTER RADIATION EXPOSURE**

Abstract. The mechanical properties of cells, determined mainly by the properties and structure of the cytoskeleton, are heterogeneous at the micro- and nanoscale. The spatial distribution of mechanical parameters such as elastic modulus and adhesion force over the surface of fibroblasts characterizes their mechanical phenotype. By mapping mechanical properties using the Force Volume mode of atomic force microscopy and using statistical analysis methods (modeling parameter distributions with a two-component Gaussian mixture and clustering data), patterns of changes in the spatial distribution of the mechanical properties of the fibroblast surface of primary cultures isolated from the lungs of non-irradiated and irradiated 14-month-old Wistar rats and a 3-week post-radiation period were established. After irradiation, the proportion of surface areas with increased elastic properties and reduced adhesive properties corresponding to the plasmalemma areas above the structures of stress fibers changes. The findings indicate that irradiation at both low (0.1 Gy) and high (1 and 15 Gy) doses induces alterations in the mechanical phenotype of fibroblasts during the early late post-radiation period. These characteristic modifications in fibroblast mechanics may represent early biomarkers of radiation-induced complications, such as radiation fibrosis.

Keywords: AFM, fibroblasts, X-rays, elastic modulus, adhesion, stress fibers

Acknowledgements: the work was performed within the framework of the assignment “To develop criteria for assessing radiation-induced changes in the tissue of the internal environment based on the analysis of the structure and mechanical properties of the cellular component in *in vitro* and *in vivo* models” “Natural Resources and the environment 3.01” of the State Scientific Research Program “Natural Resources and the Environment” on 2021–2025, subprogram 3 “Radiation and biological systems” (no. GR 20210231 dated 03.15.2021).

Conflict of interest: the authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

Information about the authors: *Nastassia M. Shkliarava* – Researcher at Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-6365-3856>. E-mail: anshklarava@gmail.com; *Maria N. Starodubtseva* – Dr. Sci. (Biology), Associate Professor, Professor at Gomel State Medical University. <https://orcid.org/0000-0002-6956-9014>. E-mail: maria.n.starodubtseva@gmail.com

Contribution of the authors: *Nastassia M. Shkliarava* – sample preparation (cell cultivation, irradiation, preparation of samples for research), conducting AFM studies, analysis and systematization of experimental data; *Maria N. Starodubtseva* – substantiation of the research concept, creation of a research model, application of statistical methods for data analysis, comparative analysis, generalization of research results, formulation of conclusions, writing and editing of the manuscript text, work with graphic material.

For citation: Shkliarava N. M., Starodubtseva M. N. AFM analysis of spatial elastic modulus distribution of fibroblast surface after radiation exposure. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 198–208 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-198-208>

Received: 08.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. Широко применяемое в медицине для диагностики и терапии рентгеновское излучение оказывает влияние на свойства и функции фибробластов – основных клеток соединительной ткани [1, 2]. Механические свойства фибробластов важны для осуществления различных клеточных процессов, включая пролиферацию клеток, их взаимодействие с окружением, миграцию, секрецию различных веществ и др. [3].

Одним из серьезных проявлений действия ионизирующего излучения на организм является радиационный фиброз – патологическое состояние, вызываемое воспалительным процессом, при котором с участием радиационно-измененных фибробластов происходит чрезмерное разрастание соединительной ткани в органах [2]. Для понимания клеточных процессов развития радиационного фиброза необходимо установление общих механизмов изменения механического фенотипа фибробластов при облучении.

Хорошо зарекомендовавшим себя методом изучения механических свойств клеток является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Существуют несколько режимов сканирования, которые

позволяют проводить механическое тестирование поверхности клеток (запись силовых кривых и их анализ «на лету») с созданием карт механических параметров. К таким режимам, в частности, относятся PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping (PF QNM) и Force Volume (FV). Первый режим позволяет картировать свойства поверхности с высоким разрешением, но из-за высоких скоростей сканирования и малой глубины индентирования значения механических параметров находятся в диапазоне значений, отличном от общепринятых, полученных с помощью классической силовой спектроскопии. Второй режим АСМ-сканирования по условиям тестирования механических свойств больше соответствует классической силовой спектроскопии, однако карты, получаемые с его помощью, как правило, имеют более низкое разрешение.

Механические свойства поверхности клеток, тестируемые с помощью этих режимов, в основном определяются структурой и свойствами цитоскелета вблизи поверхности клетки с цитозольной стороны. Это кортикальный актиновый цитоскелет, представляющий собой дендрито-подобную структуру из актиновых микрофиламентов, и стрессовые волокна – длинные нити из микрофиламентов актина типов β , γ и α -SMA в зависимости от типа фибробласта [4–6]. Стрессовые волокна имеют вид пучков из 10–30 тонких нитей, состоящих из актина, сшитого актинсвязывающими белками, такими как α -актинин, фасцин и филламин. Эти пучки тонких волокон часто чередуются с толстыми волокнами, состоящими в основном из немышечного миозина II [4]. Структуры цитоскелета располагаются неравномерно по объему клетки, создавая неоднородность в распределении механических свойств поверхности клеток на микро- и наноуровнях. Изменение пространственного распределения механических свойств поверхности клетки при патологических процессах, включая радиационно-индуцированные, определяет пути развития осложнений лучевой терапии и диагностики.

Целью исследования явилось установление с помощью методов АСМ и статистического анализа закономерностей изменения пространственного распределения механических свойств поверхности фибробластов после радиационного воздействия в ранний отдаленный период.

Материалы и методы исследования. Все экспериментальные работы с лабораторными животными выполнялись в соответствии с общепринятыми нормами обращения с животными и правилами Директивы 2010/63/EU Европейского парламента и Совета Европейского союза по охране животных, используемых в научных целях¹. До начала эксперимента было получено одобрение комитета по этике УО «Гомельский государственный медицинский университет» на проведение исследования (протокол № 2 от 24.03.2021).

Самцы крыс Wistar содержались в стационарных условиях вивария Института радиобиологии НАН Беларуси на полноценном стандартном пищевом рационе и со свободным доступом к воде, 12/12-часовом режиме освещения и темноты, согласно установленным нормам. В работе использовали биологическую модель радиационного воздействия с облучением области грудной клетки животных, выделение первичных культур фибробластов после 3-недельного постлучевого периода и анализ механических свойств живых фибробластов, прикрепленных к поверхности чашки Петри. В модели были задействованы первичные культуры фибробластов, выделенные из легких крыс согласно модифицированной версии протокола Zhao S. M. (2018) [7].

Однократное облучение крыс зрелого возраста (14 месяцев) рентгеновским излучением проводили в дозах: 0,1 Гр (3 крысы), 1 Гр (4 крысы) и 15 Гр (4 крысы), с использованием рентгеновского аппарата биологического назначения X-RAD 320 Precision X-ray Inc. (США) ($U = 50$ кВ, $I = 12,5$ мА, $P = 2,57$ сГр/мин, фильтр № 1 (2 мм Al), расстояние до объекта – 50 см). Нижнюю половину туловища и голову экранировали свинцовыми защитными пластинками. Выведение животных из эксперимента проводили на 21-е сут. после облучения. Контрольная группа крыс (необлученные животные) состояла из 3 особей. После выделения культур фибробластов пересадка культур проводилась дважды в неделю при 80 % конfluence. В работе были использованы культуры фибробластов на этапе 2 пассажа.

За день до АСМ-сканирования клетки в количестве 20 тыс. высаживали в чашки Петри с адгезионной поверхностью (Sarstedt, Германия). Перед сканированием клетки промывали фосфат-

¹ Директива 2010/63/EU Европейского парламента и Совета Европейского союза от 22 сентября 2010 года по охране животных, используемых в научных целях. СПб., 2012. 48 с. URL: https://ruslasa.ru/wp-content/uploads/2017/06/Directive_201063_rus.pdf (дата обращения: 01.07.2025).

но-солевым буферным раствором. Клеточные образцы сканировали в жидкой среде (раствор Хэнкса) с помощью АСМ BioScope Resolve (Bruker, США) в режимах MIROview Peak Force QNM in Fluid или Force Volume иглой-зондом NSG-03 (TipsNano, NT-MDT, Эстония, резонансная частота 90 кГц, жесткость консоли 1,74 Н/м). Малые участки поверхности клеток над ядром размером 15×15 мкм² записывали с разрешением 20×20 пикселей. Модуль упругости оценивали с помощью модели Снеддона. Калибровку зонда проводили контактным методом согласно протоколу выполнения исследований на АСМ BioScope Resolve (Bruker, США). Структурные и механические свойства клеток оценивали по полученным АСМ-изображениям, используя программу Nanoscope Analysis 1.8.

Статистическую обработку данных и построение графиков осуществляли с помощью программы OriginPro, version 2019b, и пакета статистических программ Statistica (StatSoft Inc., version 12). Кривые распределения параметров были аппроксимированы с помощью двухкомпонентной модели Гауссовой смеси (GMM) с использованием программы OriginPro. При статистическом анализе данных были использованы t-критерий Уэлча – для сравнения средних значений выборок, а также z-критерий – тест для сравнения пропорций. Кластеризация данных для силы адгезии и модуля упругости для каждого пикселя АСМ-изображения выполнена методом k-средних с помощью пакета статистических программ Statistica.

Результаты и их обсуждение. Сканы поверхности живых фибробластов были получены с использованием двух режимов АСМ-сканирования – PF QNM и FV. В первом случае проводилось тестирование поверхности целых клеток и анализ силовых кривых «на лету» с нанометровым пространственным разрешением.

На рис. 1, *a* и *c* представлены АСМ-изображения – топографические карты поверхности живых фибробластов в трехмерном виде. На изображении 1, *a* клетки контрольного образца хорошо видны выступающие длинные нити, многие из которых направлены параллельно длинной оси прикрепленной к подложке клетки. Это характерные для фибробластов элементы актинового цитоскелета – стрессовые волокна, содержащие преимущественно β - и γ -актин. Согласно литературным данным [4], поперечные размеры объединенных в волокна стрессовых фибрилл примерно 1 мкм. При радиационно-индуцированной активации фибробласта возможна его трансформация в миофибробласт, характерной морфологической чертой которого являются стрессовые волокна, содержащие α -актин гладких мышц (α -SMA) [5, 8]. На рис. 1, *c* представлено 3D-изображение фибробластов, выделенных из легкого крысы, облученной рентгеновским излучением в высокой дозе (15 Гр). В режиме FV проводилось тестирование механических свойств и запись силовых кривых с меньшим разрешением в сравнении с разрешением изображений, полученных в режиме PF QNM. В нашем исследовании мы использовали 20 точек на линию. На рис. 1, *b* и *d* показаны те же, что и на рис. 1, *a* и *c*, участки образцов с фибробластами, но записанные в режиме FV.

При записи целой клетки разрешение получаемого изображения не позволяет анализировать такие элементы структуры клетки, как стрессовые волокна. В настоящем исследовании анализировали сканы малых участков поверхности клетки в надъядерной области размером 15×15 мкм² с разрешением 20 точек на линию, что определяет размер пикселя изображения 750×750 нм². Выбор зоны сканирования клетки был обусловлен тем, что на результаты тестирования механических свойств клетки в этой области в меньшей степени влияют резкие изменения профиля поверхности (что имеет место в перинуклеарной области, богатой разными клеточными органеллами) и жесткая подложка (что происходит в периферической области, где высота клеточного края примерно 200–300 нм).

На рис. 2 представлены типичные АСМ-изображения – топографические карты (*a–d*), карты сил адгезии (*e–h*) и карты модуля упругости (*i–l*) для надъядерных областей фибробластов из легкого контрольных (необлученных) животных и животных после облучения в разных дозах и постлучевого периода. В этих случаях пространственные элементы, такие как волокна цитоскелета, становятся различимы как на топографических изображениях, так и на картах механических свойств. Однако необходимо понимать природу размытости изображений, так как значение в одном пикселе изображения измеряется в какой-то точке области и принимается единым для всей области, покрываемой пикселем.

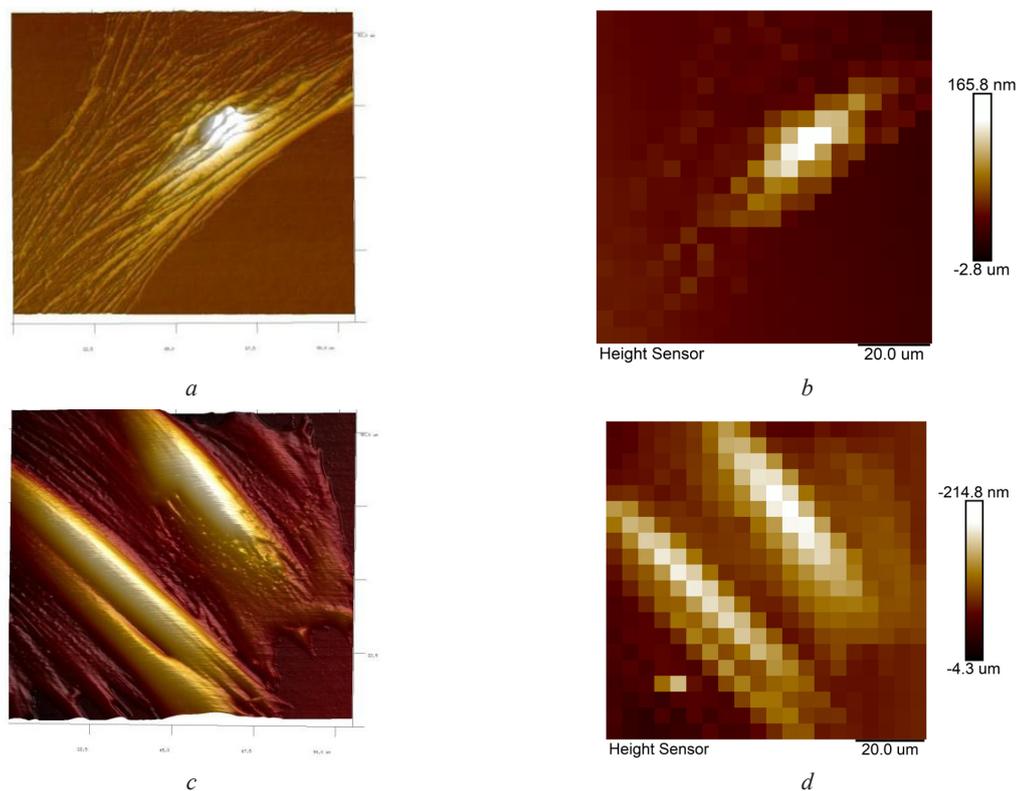


Рис. 1. АСМ-ізабражэння жывых фібробластаў кантрольных (необлученных) крыс:
a, b – крыс пасле аблучэння ў дозе 15 Гр, *c, d* – постлучэвага перыяда.
Ізабражэння запісаны ў рэжымах: *a, c* – PeakForce QNM (PF QNM); *b, d* – Force Volume (FV)

Fig. 1. AFM images of living fibroblasts of control (non-irradiated) rats:
a, b – rats after irradiation at a dose of 15 Gy; *c, d* – the post-radiation period.

The images are recorded in the following modes: *a, c* – PeakForce QNM (PF QNM); *b, d* – Force Volume (FV)

При исследовании механических свойств клеток наиболее востребованным параметром является модуль упругости. В режиме FV модуль упругости анализируется на основе силовых кривых, количество которых определяется разрешением изображения. Одновременно с модулем упругости из силовых кривых можно «извлекать» силу адгезии между острием зонда и поверхностью.

В наших экспериментах количество силовых кривых на изображение было 400. На один образец (необлученный или после облучения) анализировали сканы поверхности не менее 3–5 клеток от 3–4 животных, что дало большой массив данных, достаточный для построения статистических распределений значений двух механических параметров. Распределения модуля упругости и силы адгезии были проанализированы с помощью двухкомпонентной модели Гауссовой смеси (GMM) (рис. 3). Этот подход позволяет моделировать присутствие в популяции двух относительно однородных субпопуляций с разными значениями параметра.

При анализе карт механических и геометрических свойств участков поверхности контрольных фибробластов в надъядерной области (см. рис. 2) можно заметить, что участки с разными упругими и адгезивными свойствами могут соответствовать участкам плазмалеммы, к которым примыкает только слой кортикального актинового цитоскелета, и участкам плазмалеммы, контактирующей с другими более жесткими структурами цитоскелета. Такими структурами, например, могут быть стрессовые волокна. Для фибробластов первичных культур, выделенных из контрольных (необлученных) животных, характерно бимодальное распределение силы адгезии: области с низким значением силы адгезии (пик 1) и области с более высоким значением силы адгезии (пик 2) (см. рис. 3, *a* и *e*, табл. 1). Это распределение соответствует двухкомпонентному распределению модуля упругости: участки с более низким (пик 1) и более высоким (пик 2) значением параметра. Численные значения модуля упругости пика 2 соответствуют данным литературы по стрессовым волокнам (примерно 10 кПа) [4]. При этом вклады пиков 1 и 2 в общее распределение параметра для силы адгезии и модуля упругости не совпадают.

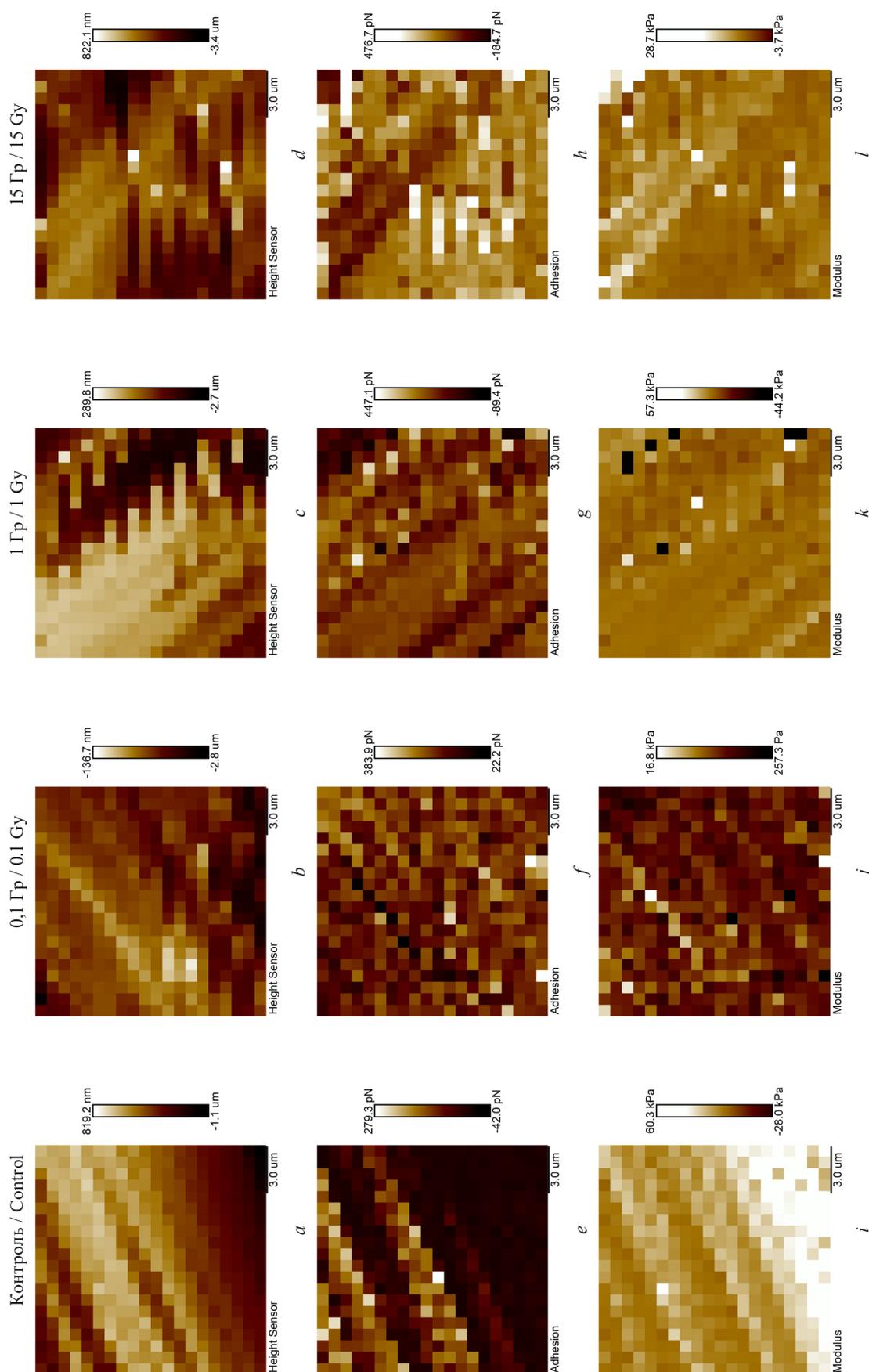


Рис. 2. Типичные FV-изображения малых участков поверхности фибробластов крысы в надъядерной области: *a-d* – топографические карты; *e-h* – карты сил адгезии; *i-l* – карты модуля упругости
 Fig. 2. Typical FV images of small areas of the surface of rat fibroblasts in the nuclear region: *a-d* – topographic maps; *e-h* – maps of adhesion forces; *i-l* – maps of elastic modulus

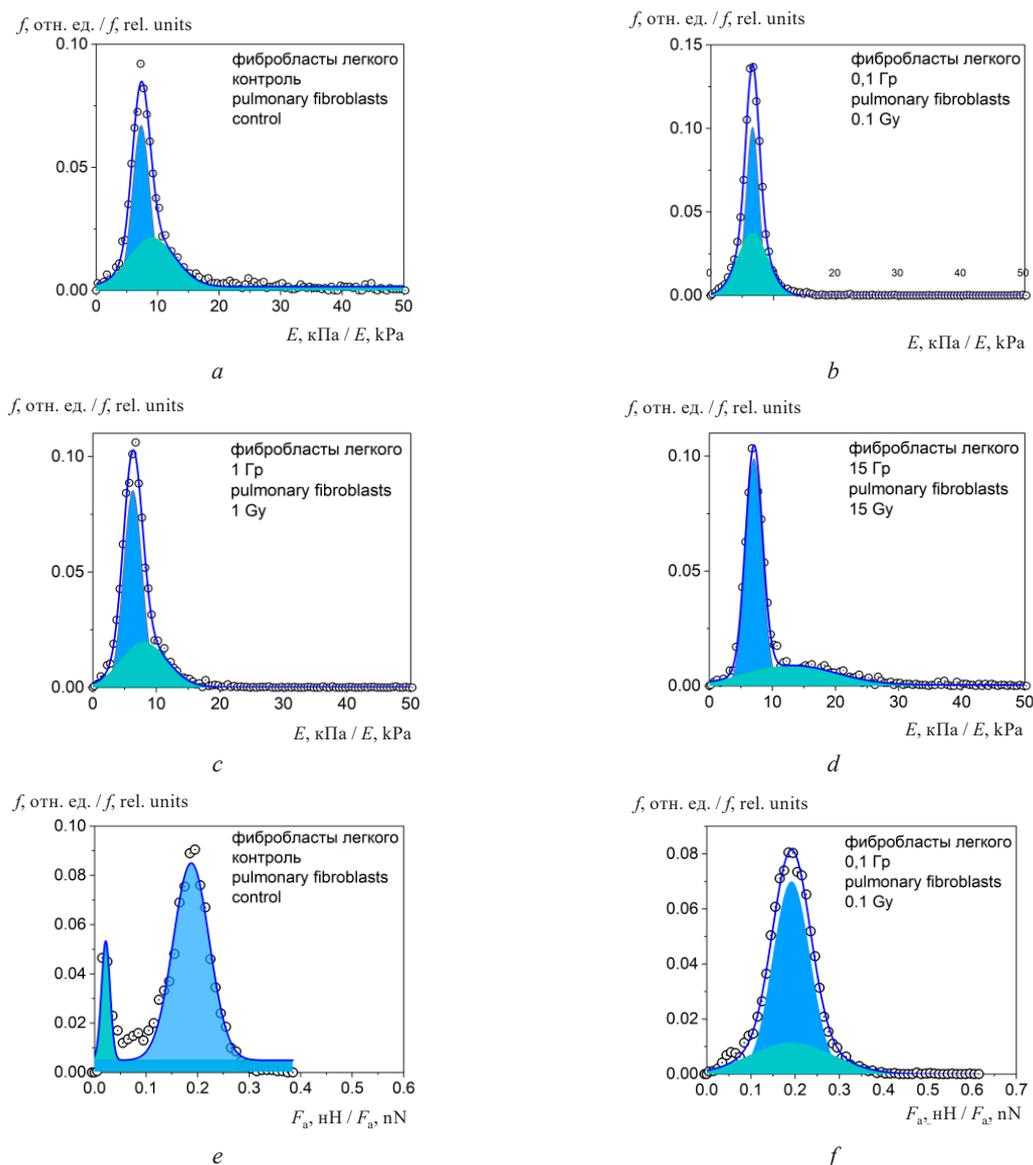


Рис. 3. Анализ распределения участков карт механических свойств с разными значениями: *a–d* – анализ распределения значения модуля упругости с помощью Гауссовой двухкомпонентной смеси; экспериментальные данные отмечены точками, кривые Гаусса, площадь по которым окрашена в голубой или зеленый цвета, соответствуют разным компонентам Гауссовой смеси, синей линией прорисованы суммарные кривые; численные значения моделирования представлены в табл. 1; *e–h* – анализ распределения значения силы адгезии с помощью Гауссовой двухкомпонентной смеси; экспериментальные данные отмечены точками; кривые Гаусса, площадь по которым окрашена в голубой или зеленый цвета, соответствуют разным компонентам Гауссовой смеси; синей линией прорисованы суммарные кривые; численные значения моделирования представлены в табл. 1. *i–l* – диаграммы рассеяния значений сил адгезии и модуля упругости для каждого пикселя АСМ-изображения и результаты кластеризации совокупностей значений на 2 или 3 кластера; пустыми серыми кругами отмечены экспериментальные данные, голубыми ромбами – центры кластеров, номера которых написаны рядом. F_a – сила адгезии, E – модуль упругости, f – относительная частота события (1-й фрагмент; окончание см. на с. 205)

Fig. 3. Analysis of the distribution of sections of maps of mechanical properties with different values: *a–d* – analysis of the distribution of elastic modulus using a Gaussian two-component mixture; experimental data are marked with dots, Gaussian curves, the area of which is colored blue or green, correspond to different components of the Gaussian mixture, and the total curves are drawn with a blue line; the numerical values of the simulation are shown in the table 1; *e–h* – analysis of the distribution of the adhesive force using a Gaussian two-component mixture; experimental data are marked with dots, Gaussian curves, the area of which is colored blue or green, correspond to different components of the Gaussian mixture, and the total curves are drawn with a blue line; the numerical values of the simulation are shown in the table 1; *i–l* – scattering diagrams of the values of adhesion forces and elastic modulus for each pixel of the AFM image and the results of clustering the sets of values into 2 or 3 clusters; the experimental data are marked with empty gray circles; blue diamonds mark the cluster centers, the numbers of which are written side by side. F_a is the adhesion force, E is the elastic modulus, and f is the relative frequency of the event (1st fragment; ending see on p. 205)

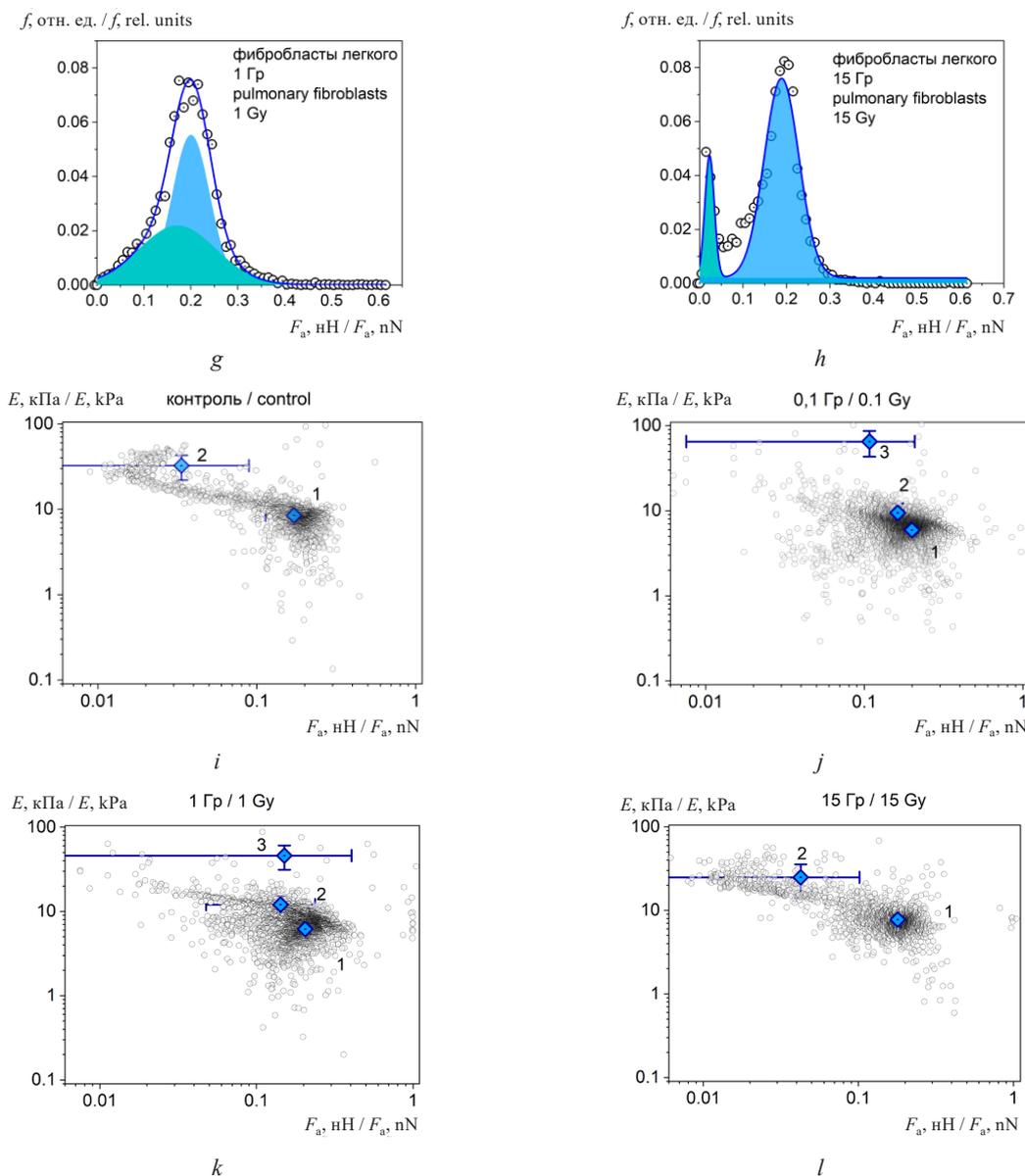


Рис. 3. Окончание (начало см. на с. 204)

Fig. 3. Ending (see the beginning on p. 204)

При рассмотрении распределения значений двух параметров для каждого пикселя изображения в пространстве (F_a, E) выявляется более четкая картина соответствия участков с разными параметрами. В результате проведения кластерного анализа выявлено, что имеются участки с низкими значениями модуля упругости и высокими значениями силы адгезии (91 %) и участки с высокими значениями модуля упругости и низкими значениями силы адгезии (9 %) (табл. 2). Последний кластер соответствует участкам поверхности, под которыми находятся стрессовые волокна фибробласта, что подтверждается при сравнении карт модуля упругости, карт адгезии и топографической карты участка. На топографической карте видны длинные нити, в области которых повышен модуль упругости и снижена сила адгезии (см. рис. 2, *a, e, i*).

При проведении анализа механических параметров для образцов фибробластов первичных культур, выделенных из легкого облученных животных после постлучевого периода, выявлены существенные изменения пространственного распределения механических свойств, зависящие от дозы облучения. Полученные данные показывают, что облучение животных перепрограммирует фибробласты, преобразуя существенно их механический фенотип. Облучение в малых (0,1 Гр) и средних (1 Гр) дозах после 3-недельного постлучевого периода качественно и количественно изменило распределение механических параметров в надъядерной зоне клетки.

Таблица 1. Результаты представления кривых распределения плотности вероятности механических параметров двумя функциями Гаусса

Table 1. Results of the representation of probability density distribution curves of mechanical parameters by two Gaussian functions

Модуль упругости / Modulus of elasticity					
Доза, Гр / Dose, Gy	Пик 1 / Peak 1		Пик 2 / Peak 2		R ²
	E, кПа / kPa	N/N ₀ , %	E, кПа / kPa	N/N ₀ , %	
Контроль / Control	7,33 ± 1,43	56	9,14 ± 3,69	44	0,991
0,1	6,65 ± 1,23*,**	54	6,65 ± 2,75*,**	46	0,998
1	6,32 ± 1,74*,**	64	8,06 ± 4,23*,**,#	56	0,996
15	7,09 ± 1,34*	69	13,16 ± 7,01*	31	0,992
Сила адгезии / Adhesion force					
Доза, Гр / Dose, Gy	Пик 1 / Peak 1		Пик 2 / Peak 2		R ²
	F _a , нН / nN	N/N ₀ , %	F _a , нН / nN	N/N ₀ , %	
Контроль / Control	0,188 ± 0,035	86	0,022 ± 0,008	14	0,954
0,1	0,192 ± 0,042*,**	73*,**	0,192 ± 0,094*,**	27	0,996
1	0,201 ± 0,040*,**	55*,**	0,171 ± 0,082*,**,#	45	0,987
15	0,189 ± 0,040	87	0,023 ± 0,011	14	0,931

Примечания. 1. Кривые распределения параметров были аппроксимированы с помощью двухкомпонентной модели Гауссовой смеси (GMM) с использованием программы OriginPro (R² – коэффициент детерминации). Параметры кривых Гаусса: среднее и стандартное отклонение (M ± SD); N/N₀ в % – отношение площади пика к общей площади под кривой распределения параметра.

2. t-Критерий Уэлча: *p < 0,0001 сравнение со средним контрольной (необлученной) культуры; **p < 0,0001 сравнение со средним культуры, облученной в дозе 15 Гр; #p < 0,0001 сравнение со средним культуры, облученной в дозе 1 Гр.

3. z-Критерий: *p < 0,0001 сравнение со значением для контрольной (необлученной) культуры; **p < 0,0001 сравнение со значением для культуры, облученной в дозе 15 Гр.

Note s. 1. The parameter distribution curves were approximated using a two-component Gaussian mixture model (GMM) using the OriginPro program (R² is the coefficient of determination). Gaussian curve parameters: mean and standard deviation (M ± SD); N/N₀ in % is the ratio of the peak area to the total area under the parameter distribution curve.

2. Welch's t-test: *p < 0.0001 comparison with the mean of the control (unirradiated) culture; **p < 0.0001 comparison with the mean of the culture irradiated at a dose of 15 Gy; #p < 0.0001 comparison with the mean of the culture irradiated at a dose of 1 Gy.

3. z-Criterion: *p < 0.0001 comparison with the value for control (unirradiated) culture; **p < 0.0001 comparison with the value for the culture irradiated at a dose of 15 Gy.

Таблица 2. Результаты кластерного анализа для пар значений механических параметров каждого пикселя

Table 2. Results of cluster analysis for pairs of values of mechanical parameters of each pixel

Доза, Гр / Dose, Gy	Кластер 1 / Cluster 1	Кластер 2 / Cluster 2	Кластер 3 / Cluster 3
Контроль / Control	F _a = 0,173 ± 0,058 нН / nN E = 8,39 ± 3,24 кПа / kPa 91 %	–	F _a = 0,034 ± 0,056 нН / nN E = 32,29 ± 10,45 кПа / kPa 9 %
0,1	F _a = 0,200 ± 0,057 нН / nN E = 5,92 ± 1,32 кПа / kPa 75 %	F _a = 0,162 ± 0,056 нН / nN E = 9,45 ± 2,77 кПа / kPa 24 %	F _a = 0,107 ± 0,100 нН / nN E = 65,02 ± 21,79 кПа / kPa 1 %
1	F _a = 0,205 ± 0,071 нН / nN E = 6,16 ± 1,59 кПа / kPa 83 %	F _a = 0,143 ± 0,095 нН / nN E = 12,02 ± 3,11 кПа / kPa 16 %	F _a = 0,151 ± 0,254 нН / nN E = 45,96 ± 14,70 кПа / kPa 1 %
15	F _a = 0,179 ± 0,072 нН / nN E = 7,75 ± 2,54 кПа / kPa 87 %	–	F _a = 0,042 ± 0,059 нН / nN E = 24,86 ± 10,78 кПа / kPa 13 %

Примечание: кластеризация выполнена методом k-средних; значения параметров центров кластеров F_a и E представлены в формате M ± SD; доля каждого кластера в общей совокупности представлена в %.

Note: clustering was performed using the k-means method; the values of the cluster center F_a and E parameters are presented in the M ± SD format; the share of each cluster in the total population is presented in %.

Практически исчезли структуры с высоким модулем упругости и низкой адгезией, соответствующие стрессовым волокнам. Снизилось значение модуля упругости, соответствующее основным участкам поверхности клетки, что может свидетельствовать об уменьшении толщины слоя актинового дендритоподобного кортикального слоя, возможном при радиационно-индуцированной деполимеризации актина [8]. Пространственное распределение механических параметров становится более неоднородным и не описывается простой двухкластерной моделью (см. табл. 2).

Наблюдается тенденция дозозависимого роста вклада структур с повышенным модулем упругости (модуль упругости увеличивается с 6,65 кПа при дозе облучения 0,1 Гр до 13,16 кПа при 15 Гр) и со сниженной силой адгезии (сила адгезии уменьшается от 0,192 нН (0,1 Гр) до 0,023 нН (15 Гр)) (см. табл. 1).

Фибробласты первичных культур, выделенных из легкого животного, облученного в дозе 15 Гр, характеризуются двухкомпонентным распределением механических параметров (выделяют два кластера), схожих в общих чертах с распределением контрольного образца. При этом доля участков с низкими значениями модуля упругости и высокими значениями силы адгезии снижена до 87 %, а доля участков с высокими значениями модуля упругости и низкими значениями силы адгезии повышена до 13 % в сравнении с контролем (см. табл. 2).

Дозозависимое увеличение доли участков поверхности фибробластов с повышенными упругими и сниженными адгезионными свойствами может свидетельствовать о процессе радиационно-индуцированной трансформации фибробластов в миофибробласты. Последние характеризуются наличием сократительных стрессовых волокон, в состав которых входит белок α -SMA. В миофибробластах актомиозиновые стрессовые волокна собираются в мощные поперечно-исчерченные пучки, что способствует поляризации клетки и формированию ее веретенообразной формы. Эти пучки заметны, например, на изображениях целых клеток, которые выделены из легкого животного, облученного в высокой дозе (см. рис. 1, с). Увеличение поглощенной дозы способствует формированию в фибробластах пучков стрессовых волокон с повышенной жесткостью, изменяя такие фундаментальные свойства фибробластов, как миграция и синтез белков межклеточного матрикса, что является ключевым механизмом в развитии фиброза в месте облучения [2, 5].

Заключение. С помощью АСМ-картирования механических свойств поверхности живых клеток установлены закономерности изменения пространственного распределения механических свойств поверхности фибробластов первичных культур, выделенных из легкого необлученных и облученных животных в зрелом возрасте и 3-недельного постлучевого периода. С изменением поглощенной дозы изменяется доля участков поверхности с повышенными упругими и сниженными адгезионными свойствами, характеризующих участки над стрессовыми волокнами, что свидетельствует о трансформации фибробластов в миофибробласты.

Полученные данные демонстрируют изменение механического фенотипа фибробластов в организме после облучения в течение раннего отдаленного периода, что может служить одним из ранних маркеров развития радиационно-индуцированного фиброза.

Список использованных источников

1. Suzuki, M. Ionizing radiation induces premature senescence in human normal fibroblasts through a p53-dependent pathway / M. Suzuki, D. A. Boothman, J. M. Sedivy // *Experimental Cell Research*. – 2001. – Vol. 265, № 2. – P. 332–341. <https://doi.org/10.1006/excr.2001.5184>
2. Radiation-induced fibrosis: mechanisms and implications for therapy / J. F. Straub, L. New, C. D. Hamilton [et al.] // *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*. – 2015. – Vol. 141, № 11. – P. 1985–1994. <https://doi.org/10.1007/s00432-015-1974-6>
3. Atomic force microscopy probing of cell elasticity / T. G. Kuznetsova, M. N. Starodubtseva, N. I. Yegorenkov [et al.] // *Micron*. – 2007. – Vol. 38, № 8. – P. 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2007.06.011>
4. Deguchi, S. Biomechanical properties of actin stress fibers of non-motile cells / S. Deguchi, M. Sato // *Biorheology*. – 2009. – Vol. 46, № 2. – P. 93–105. <https://doi.org/10.3233/BIR-2009-0528>
5. Myofibroblasts and mechano-regulation of connective tissue remodelling / J. J. Tomasek, G. Gabbiani, B. Hinz [et al.] // *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. – 2002. – Vol. 3, № 5. – P. 349–363. <https://doi.org/10.1038/nrm809>
6. Pellegrin, S. Actin stress fibres / S. Pellegrin, H. Mellor // *Journal of Cell Science*. – 2007. – Vol. 120, № 20. – P. 3491–3499. <https://doi.org/10.1242/jcs.018473>

7. Primary culture of lung fibroblasts from hyperoxia-exposed rats and a proliferative characteristics study / S. M. Zhao, H. M. Wu, M. L. Cao, D. Han // *Cytotechnology*. – 2018. – Vol. 70, № 2. – P. 751–760. <https://doi.org/10.1007/s10616-017-0179-z>
8. Hinz, B. Mechanisms of force generation and transmission by myofibroblasts / B. Hinz, G. Gabbiani // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2003. – Vol. 14, № 5. – P. 538–546. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2003.08.006>
9. Cytoskeleton Response to Ionizing Radiation: A Brief Review on Adhesion and Migration Effects / G. La Verde, V. Artiola, V. Panzetta [et al.] // *Biomedicines*. – 2021. – Vol. 9, № 9. – Art. ID 1102. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9091102>

References

1. Suzuki M., Boothman D. A., Sedivy J. M. Ionizing radiation induces premature senescence in human normal fibroblasts through a p53-dependent pathway. *Experimental Cell Research*, 2001, vol. 265, no. 2, pp. 332–341. <https://doi.org/10.1006/excr.2001.5184>
2. Straub J. F., New L., Hamilton C. D., Lominska C., Shnyder Y., Thomas S. M. Radiation-induced fibrosis: mechanisms and implications for therapy. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 2015, vol. 141, no. 11, pp. 1985–1994. <https://doi.org/10.1007/s00432-015-1974-6>
3. Kuznetsova T. G., Starodubtseva M. N., Yegorenkov N. I., Chizhik S. A., Zhdanov R. I. Atomic force microscopy probing of cell elasticity. *Micron*, 2007, vol. 38, no. 8, pp. 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2007.06.011>
4. Deguchi S., Sato M. Biomechanical properties of actin stress fibers of non-motile cells. *Biorheology*, 2009, vol. 46, no. 2, pp. 93–105. <https://doi.org/10.3233/BIR-2009-0528>
5. Tomasek J. J., Gabbiani G., Hinz B., Chaponnier C., Brown R. A. Myofibroblasts and mechano-regulation of connective tissue remodelling. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2002, vol. 3, no. 5, pp. 349–363. <https://doi.org/10.1038/nrm809>
6. Pellegrin S., Mellor H. Actin stress fibres. *Journal of Cell Science*, 2007, vol. 120, no. 20, pp. 3491–3499. <https://doi.org/10.1242/jcs.018473>
7. Zhao S. M., Wu H. M., Cao M. L., Han D. Primary culture of lung fibroblasts from hyperoxia-exposed rats and a proliferative characteristics study. *Cytotechnology*, 2018, vol. 70, no. 2, pp. 751–760. <https://doi.org/10.1007/s10616-017-0179-z>
8. Hinz B., Gabbiani G. Mechanisms of force generation and transmission by myofibroblasts. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, vol. 14, no. 5, pp. 538–546. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2003.08.006>
9. La Verde G., Artiola V., Panzetta V., Pugliese M., Netti P. A., Fusco S. Cytoskeleton Response to Ionizing Radiation: A Brief Review on Adhesion and Migration Effects. *Biomedicines*. 2021, vol. 9, no. 9, art. ID 1102. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9091102>

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-209-218>

УДК 538.9



Оригинальная статья

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

*Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,
Ленинский пр., 59, 117333, Москва, Российская Федерация*

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ

Аннотация. Приведены результаты комплексного исследования (с применением методов атомно-силовой микроскопии и структурного анализа) водородсодержащих кристаллов гидросульфатфосфатов цезия $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. Рассматриваются применения контактных и бесконтактных методик атомно-силовой микроскопии для изучения морфологии поверхности и локальных электрических характеристик кристаллов. В результате сопоставления итогов исследований электропроводности и структуры обнаружено увеличение проводимости, связанное с образованием суперпротонных фаз и изменением системы водородных связей. Полученная информация о реальной и атомной структуре, проводимости и фазовых превращениях кристаллов-суперпротоников имеет принципиальное значение для поиска и создания новых функциональных материалов для энергоэффективных технологий.

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

Благодарности: авторы выражают благодарность В. А. Коморникову (НИЦ «Курчатовский институт») за предоставленные образцы кристаллов. Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». В части атомно-силовой микроскопии работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Толстихина Алла Леонидовна – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт». <https://orcid.org/0000-0002-5387-8613>. E-mail: alla@crys.ras.ru; Гайнутдинов Радмир Вильевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт». <https://orcid.org/0000-0002-5384-4026>. E-mail: radmir@crys.ras.ru; Макарова Ирина Павловна – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт». <https://orcid.org/0000-0003-4592-413X>. E-mail: makarova@crys.ras.ru

Вклад авторов: Толстихина Алла Леонидовна – создание концепции, обобщение результатов исследования, работа с текстом рукописи; Гайнутдинов Радмир Вильевич – проведение исследований методами атомно-силовой микроскопии; Макарова Ирина Павловна – структурный анализ кристаллов.

Для цитирования: Толстихина, А. Л. Применение атомно-силовой микроскопии для исследования строения и электрических свойств кристаллов гидросульфатфосфатов цезия / А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов, И. П. Макарова // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 209–218. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-209-218>

Поступила в редакцию: 08.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original article

Alla L. Tolstikhina*, Radmir V. Gainutdinov, Irina P. Makarova

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics”
of NRC “Kurchatov Institute”,
59, Leninsky Ave., 119333, Moscow, Russian Federation***APPLICATION OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY TO STUDY THE STRUCTURE
AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CESIUM HYDROSULFATE PHOSPHATE CRYSTALS**

Abstract. $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ crystals are being studied in connection with the prospects of their use as materials for electrochemical devices, including fuel cells, providing direct conversion of chemical energy into electrical energy in the temperature range of 300–500 K. The paper demonstrates the capabilities of atomic force microscopy (AFM) for the diagnosis of two similar in composition isostructural compounds with superprotonic conductivity. Measurements of local current–voltage characteristic (CVC) and surface potential of crystals under atmospheric conditions with controlled parameters were performed using conductive AFM (C-AFM) and Kelvin scanning microscopy (KPFM). With an increase in temperature, an increase in conductivity was detected and the presence of a transition to the superprotonic phase was confirmed. The current value increases by 1.5–2 orders of magnitude at 413 K relative to the low-temperature state for both samples. As the phase transition temperature approaches, the continuity of the surface layers of crystals is disrupted and a defective block structure is formed. The surface is characterized by a uniform distribution of positive electrostatic potential at the micro and nanoscales and is sufficiently resistant to the effects of the surrounding air atmosphere. In interpreting the topographic and electrical features of the monoclinic phases before and after exposure to temperature, neutronography data on the atomic structure and nature of hydrogen bonds are used.

Keywords: atomic force microscopy, crystals, superprotonic phase transition, hydrogen bonds, volt-ampere characteristic, conductivity, real structure

Acknowledgements: the authors would like to thank V. A. Komornikov (NRC “Kurchatov Institute”) for the crystal samples provided. The work was carried out within the state assignment of NRC “Kurchatov Institute”. In a part of atomic force microscopy this work was carried out using the equipment of Shared Research Center “Structural diagnostics of materials” of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics NRC “Kurchatov Institute” under support of Ministry of science and higher education of the Russian Federation.

Conflict of interest: The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

Information about the authors: *Alla L. Tolstikhina* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Chief Researcher of the Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics” at NRC “Kurchatov Institute”. <https://orcid.org/0000-0002-5387-8613>. E-mail: alla@crys.ras.ru; *Radmir V. Gainutdinov* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics” at NRC “Kurchatov Institute”. <https://orcid.org/0000-0002-5384-4026>. E-mail: radmir@crys.ras.ru; *Irina P. Makarova* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics” at NRC “Kurchatov Institute”. <https://orcid.org/0000-0003-4592-413X>. E-mail: makarova@crys.ras.ru

Contribution of the authors: *Alla L. Tolstikhina* – creation of a concept, generalization of research results, work with the text of the manuscript; *Radmir V. Gainutdinov* – conducting research using atomic force microscopy; *Irina P. Makarova* – structural analysis of crystals.

For citation: Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V., Makarova I. P. Application of atomic force microscopy to study the structure and electrical properties of cesium hydrosulfate phosphate crystals. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 209–218 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-209-218>

Received: 08.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. С целью получения новых функциональных материалов с улучшенными характеристиками для энергоэффективных технологий, в частности протонообменных мембран среднетемпературных топливных элементов, изучаются смешанные кристаллы [1–8]. Эти соединения принадлежат к семейству кислых солей щелочных металлов с общей формулой $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HAsO}_4, \text{HPO}_4$), в которых наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением протонной проводимости порядка 10^{-3} – 10^{-1} Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$ при температурах до 500 К. Повышение температуры и/или замещение атомов приводят к перестройке системы водородных связей с образованием вакантных кристаллографически эквивалентных позиций (а значит, и энергетически эквивалентных), что обеспечивает возможность перемещения протонов, и протонная проводимость становится аномально высокой [9].

При создании материалов с прогнозируемыми характеристиками и разработке новых технологий необходима система фундаментальных знаний об атомной и реальной структуре кристаллов-суперпротонов и их связи с физическими свойствами. Структурный анализ с использованием дифракции нейтронов и рентгеновских лучей считается основным методом исследования механизмов фазовых переходов на атомном уровне и дает важную информацию о поведении соединений с легкими атомами в широком диапазоне температур и давлений, изменении структурных фаз, распределении ионов [10].

Вместе с тем для однозначной интерпретации полученных результатов и установления закономерных связей между структурой и свойствами кристаллических материалов наряду с информацией об атомной структуре необходимы данные о строении их поверхности и происходящих на границах разделов процессах на микроскопическом уровне. Для изучения суперпротонов наилучшим образом подходит метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), дающий возможность изучать реальную структуру, локальные физические свойства, фазовые переходы, временную и температурную стабильность в условиях воздушной среды. Стоит отметить, что электронная микроскопия имеет ограниченное применение в отношении этих объектов, поскольку использует вакуум и даже кратковременное воздействие электронного пучка (в течение 1–2 мин) приводит к деградации облученной области образца.

В работе изложены основные результаты экспериментальных исследований структуры и локальных электрических характеристик кристаллов-суперпротонов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, полученных комбинацией известных химических соединений $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 . Основная цель исследований заключалась в развитии и применении методов диагностики водородсодержащих кристаллических соединений с использованием АСМ и структурного анализа для выяснения влияния водородной подсистемы на их физико-химические свойства и создания новых функциональных материалов с высокой химической и электрической стабильностью и механической прочностью. Электропроводность – важное физическое свойство кристаллов-суперпротонов, необходимое не только для практического применения, но и интерпретации различных физических явлений. Поэтому в ходе работы важно было оценить возможности электрических методик АСМ для кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, учитывая их химическое и структурное сходство, и установить степень соответствия полученных экспериментальных данных с результатами измерений структурно-чувствительными методами, основанными на других физических принципах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) проанализировать структурные модели соединений и характер водородных связей на основе самых последних данных нейтронографии;
- 2) методом проводящей АСМ измерить вольт-амперные характеристики (ВАХ) и локальную проводимость в зависимости от температуры, изучить морфологию и поверхностный потенциал образцов;
- 3) выявить корреляции между структурой (атомной и реальной), составом и электрическими характеристиками соединений.

Методика проведения исследования. Наиболее подходящими объектами для изучения физических свойств кристаллических материалов, включая процессы на поверхности, считаются монокристаллические образцы. В Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова впервые систематически изучена фазовая диаграмма тройной системы $CsHSO_4$ – CsH_2PO_4 – H_2O и выращены кристаллы $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ методом управляемого снижения температуры насыщенного раствора [11]. Полученные кристаллы оптически прозрачные, без включений и имеют форму пластин.

Монокристаллические образцы отбирались по степени однородности с использованием стереомикроскопа Nikon SMZ1270 (Япония). Подготовку и исследование поверхности образцов методом АСМ проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (T) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла $\pm 0,05$ К, при относительной влажности воздуха в пре-

делах 35 ± 1 %). В ходе исследования использовали кремниевый кантилевер (НА_FM, балка А, ООО «Капелла», Россия), покрытый Pt, который имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Локальные ВАХ получали усреднением 25 кривых, измеренных на участке поверхности размером 20×20 мкм. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

Методом сканирующей микроскопии Кельвина в бесконтактном режиме регистрировали распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа (постоянная компонента поданного напряжения U_{DC} подбиралась таким образом, чтобы вызванные переменной компонентой напряжения колебания кантилевера на частоте ω , отсутствовали). Измерения потенциала проводили в режиме амплитудной модуляции. К образцу прикладывали напряжение смещения переменного тока $U_{AC} = 3$ В частотой 114 кГц.

Результаты и их обсуждение. При комнатной температуре кристаллы $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ принадлежат к пространственной группе $C2/c$ с близкими параметрами элементарных ячеек: $a = 19,9445(19)$ Å, $b = 7,8565(5)$ Å, $c = 8,9945(9)$ Å, $\beta = 100,119(8)^\circ$ и $a = 19,752(3)$ Å, $b = 7,8540(7)$ Å, $c = 9,0607(12)$ Å, $\beta = 100,224(12)^\circ$ соответственно [12]. При повышении температуры в обоих соединениях обнаружен фазовый переход из моноклинной фазы $C2/c$ в двухфазную смесь кубической (пространственная группа $Pm-3m$) и тетрагональной (пространственная группа $I4_1/amd$) суперпротонных фаз при ≈ 408 и 412 К соответственно. Различие моноклинных кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ заключается в замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров PO_4 на SO_4 и уменьшении числа атомов водорода, соответственно, на один атом H.

На рис. 1 представлена атомная структура кристалла $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, определенная с использованием нейтронографических методов [13]. В кристаллах $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ имеются водородные связи трех типов: сильные водородные связи между тетраэдрами PO_4 и SO_4 , характеризующиеся потенциальной кривой с одним или двумя минимумами с низким барьером; связи между цепочками тетраэдров PO_4 с симметричной одноминимумной потенциальной кривой и более слабые связи между тетраэдрами SO_4 с динамически разупорядоченными позициями атомов водорода. Водородные связи с разупорядоченной позицией H выделены штриховыми линиями.

Плоскости (100), проходящие через эти водородные связи между тетраэдрами SO_4 с разупорядоченными позициями H, являются наиболее вероятными поверхностями раскола образцов. Результаты исследований атомной и реальной структуры кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ кор-

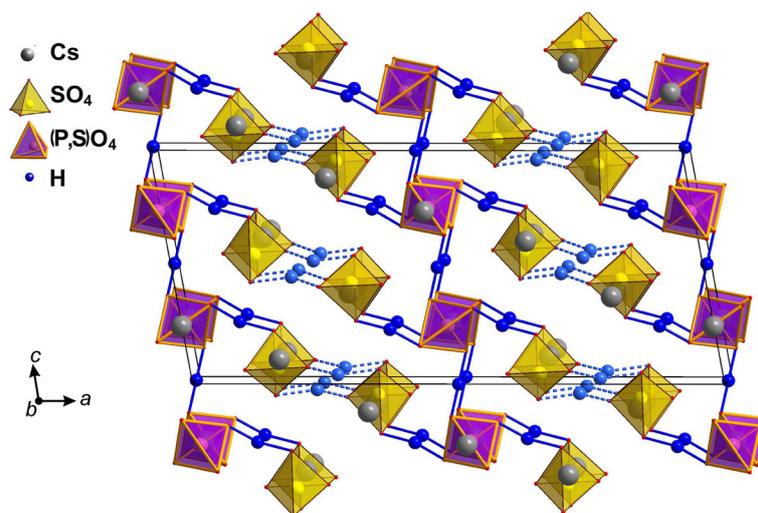


Рис. 1. Атомная структура кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ при комнатной температуре. Показаны тетраэдры SO_4 и $(P,S)O_4$, соединенные водородными связями; отмечено расположение атомов Cs и H

Fig. 1. Atomic structure of $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ crystals at room temperature. Tetrahedra SO_4 and $(P,S)O_4$ connected by hydrogen bonds are shown; the arrangement of Cs and H atoms is noted

релируют между собой [14]. На относительно гладких участках поверхности скола образцов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, а также $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ наблюдаются слои, параллельные плоскостям (100), и рельеф со ступенями с минимальной высотой, кратной $a/2 \approx 10 \text{ \AA}$ (рис. 2, *a, b*).

Опираясь на результаты нейтронографии, можно утверждать, что поверхность моноклинных кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, перпендикулярная оси *a*, наиболее подвержена изменениям и перестройкам, так как уже ее формирование связано с разрывом упорядоченных водородных связей, соединяющих группы SO_4 , которые из-за участия только двух атомов кислорода в этих водородных связях могут совершать реориентационные колебания [13]. Водородная связь отличается сравнительно небольшой прочностью, меньшей для типичных химических связей, но несколько большей, чем для ван-дер-ваальсовских связей, и направленностью [15]. Возможно, именно способностью водородных связей легко разъединяться и заново соединяться объясняется образование необычных мелкомасштабных деформационных структур при аккуратном раскалывании слоистых кристаллов (см., например, рис. 2, *c, d*). Определяющую роль в структурных перестройках и образовании дефектных структур играют ослабленные водородные связи в сульфатных слоях.

Результаты измерений ВАХ вдоль оси *a* кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ при нагреве до 413 К подтверждают существование перехода в суперпротонную фазу (рис. 3). Представленные графики зависимостей $I(U)$ контакта зонд – образец для составов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (рис. 3, *a*) и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (рис. 3, *b*) получены в условиях статичного положения зонда при подаче напряжения смещения от -6 до $+6$ В на нижний электрод. При нагреве до 373 К вольт-амперные характеристики имеют симметричную, близкую к линейной зависимость тока от напряжения, при 373 К они приобретают нелинейный характер, и ток начинает резко возрастать в образцах $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, что указывает на отправную точку перехода в высокотемпературную фазу. Можно предположить, что при этой температуре начинает преобладать ионная проводимость. На рис. 3 отражено поведение образцов при температурных значениях 333 К, 393 и 413 К. Зависимости $I(U)$ показывают, что величина тока возрастает на 1,5–2 порядка при 413 К относительно низкотемпературного состояния для обоих образцов.

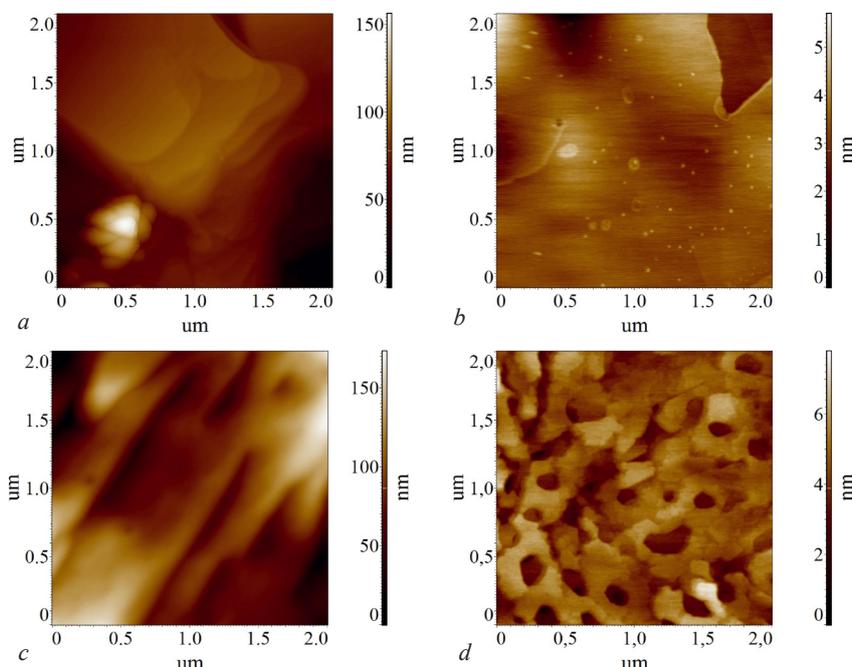


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности скола образцов: $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (*a, c*) и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (*b, d*); плоскость изображения перпендикулярна оси *a*. Участки поверхности с различным типом рельефа: слоистым (*a, b*) и деформационным (*c, d*)

Fig. 2. AFM images of the cleavage surface of the samples: $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (*a, c*) and $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (*b, d*); the image plane is perpendicular to the *a*-axis. Surface areas with different types of relief: layered (*a, b*) and deformed (*c, d*)

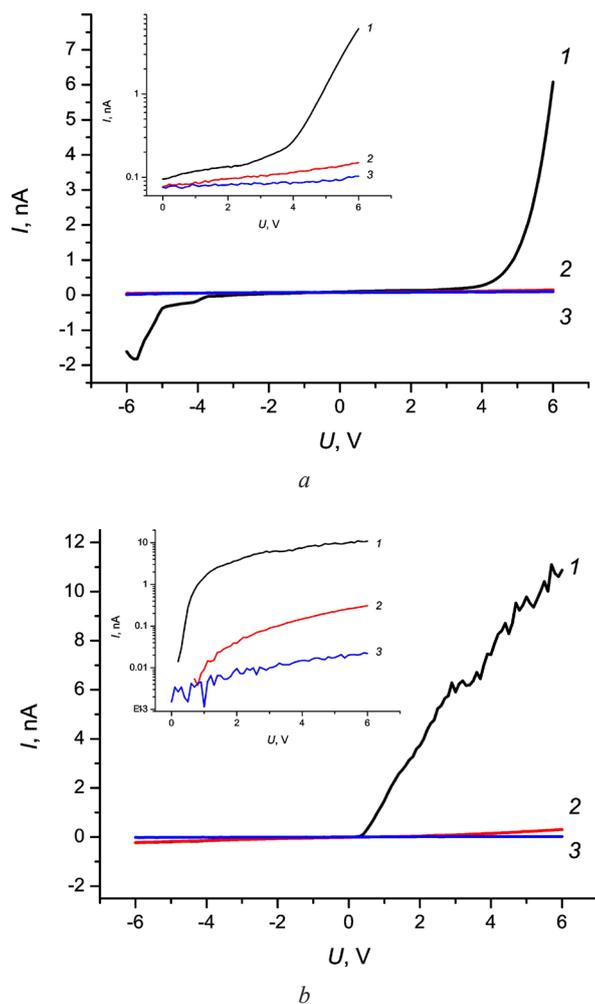


Рис. 3. Локальные ВАХ кристаллов: *a* – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и *b* – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, зарегистрированные методом проводящей АСМ в атмосферных условиях при 333 К (кривая 3), 393 К (кривая 2), 413 К (кривая 1) вдоль оси *a*.

На вставках приведены графики положительной ветви ВАХ в логарифмическом масштабе

Fig. 3. Local CVCs of crystals: *a* – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and *b* – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, recorded by conducting AFM in atmospheric conditions at 333 K (curve 3), 393 K (curve 2), 413 K (curve 1) along the *a*-axis. The inserts show graphs of the positive branch of the CVCs on a logarithmic scale

Анализ ВАХ обоих соединений показал, что наблюдаются их заметные различия при нагреве. Ток через образец $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ до температуры 373 К меняется незначительно, а после ее достижения начинает резко расти. Тогда как ток через образец $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ плавно растет практически сразу при повышении температуры, хотя существенное нарастание тока наблюдается также при достижении 373 К. Такое поведение локальных ВАХ указывает на различие в характере фазового перехода в кристаллах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и коррелирует с их строением.

Важно отметить особенность в характере локальных ВАХ кристаллов. До температуры 373 К вольт-амперные характеристики имеют симметричную, близкую к линейной, зависимость тока от напряжения. При переходе через эту температуру локальные ВАХ приобретают запирающий (диодный) характер. Это может быть связано как с асимметрией верхнего электрода при измерении локальных ВАХ, так и с вкладом поверхностной проводимости. При измерениях кристаллических пленок CsHSO_4 методом проводящей АСМ с использованием Pt-кантилеверов также наблюдались асимметричные вольт-амперные кривые [16].

Для выяснения микроскопической природы температурного скачка протонной проводимости была изучена морфология поверхности кристаллов после одноразового цикла (нагрев до 393 К и охлаждение до комнатной температуры). Установлено, что при приближении к темпе-

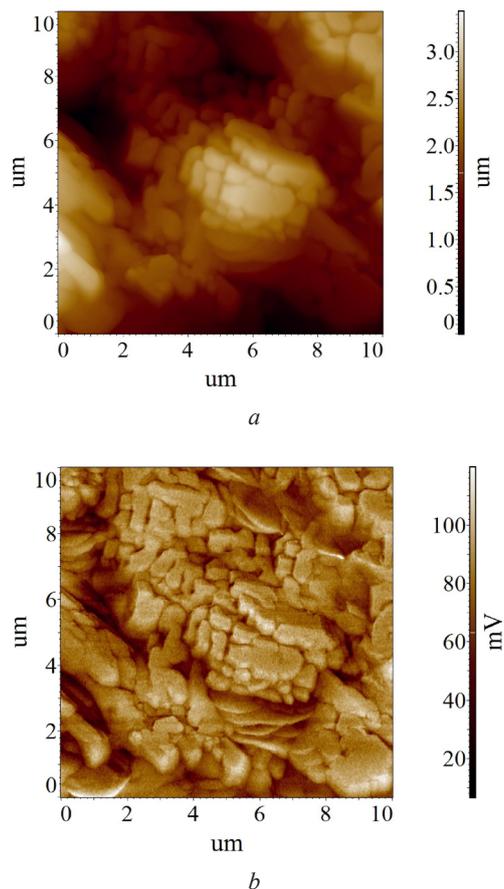


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности роста образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, нагретых до 393 К и охлажденных до 296 К: *a* – топография, *b* – поверхностный потенциал. Плоскость изображения перпендикулярна оси *a*

Fig. 4. AFM images of the growth surface of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ samples heated to 393 K and cooled to 296 K: *a* – topography, *b* – surface potential. The image plane is perpendicular to the *a*-axis

ратуре фазового перехода нарушается сплошность поверхностных слоев кристалла и формируется блочная структура. Например, на топографическом изображении поверхности образца $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ можно видеть участки размером в несколько микронов с мозаичной структурой (рис. 4, *a*). Длина блоков составляет 350–2100 нм (среднее значение 840 нм), ширина – 300–1500 нм (среднее значение 540 нм), перепад высот – 5500 нм. Поверхностный потенциал распределен однородно в пределах отдельных блоков, исключая границы между ними (рис. 4, *b*). Для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характерны микроблоки пластинчатой формы с различной пространственной ориентацией и более мелкие кристаллиты, кроме этого прослеживаются отдельные двойниковые прослойки. Таким образом, при нагреве монокристаллы разбиваются на блоки. По мере приближения к температуре фазового перехода наблюдается измельчение кристаллических блоков, при этом увеличивается доля межграницных поверхностей и резко возрастает проводимость.

Установлено, что кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характеризуются положительным поверхностным потенциалом U_{CPD} , сохраняющимся однородным и почти неизменным при выдержке образцов во влажной атмосфере при 296 К в течение длительного времени. Величина U_{CPD} для монокристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ составляет 100–300 мВ и 95–300 мВ – для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Появление избыточного положительного потенциала можно связать с присутствием крупных положительно заряженных катионов цезия и большого числа атомов водорода на исследуемой поверхности, что следует из модели атомной структуры слоя, перпендикулярного оси *a*. Поверхность образованных после нагрева (после перекристаллизации) моноклинных фаз также положительно заряжена: $U_{\text{CPD}} = 65\text{--}200$ мВ для образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $U_{\text{CPD}} = 20\text{--}60$ мВ для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Поверхностный электростатический потенциал можно использовать для оценки химической стойкости соединений на основе кислых солей щелочных металлов. Изменение знака и величины U_{CPD} указывает на структурно-фазовые превращения, происходящие на поверхности кристаллов. Иллюстрацией служит поведение отрицательно заряженной поверхности свежего скола кристалла $(\text{K}_{0,43}(\text{NH}_4)_{0,57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, находящегося в суперпротонной фазе уже при комнатной температуре [17]. После выдержки образцов во влажной атмосфере в условиях постоянства влажности и температуры со временем меняется знак U_{CPD} с отрицательного на положительный и возрастает величина U_{CPD} . Наряду с этим преобразуется топография поверхности – формируется модифицированный дефектный слой толщиной в несколько сот нанометров из проводящих и непроводящих фаз, в нем постепенно образуются нанопузыри, каналы, поры [17]. Напротив, в образцах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ поверхностный потенциал не меняет знак, то есть состав и свойства при образовании моноклинных фаз различной степени кристалличности поверхностных слоев остаются прежними.

Заключение. В ходе изучения двух близких изоструктурных водородсодержащих соединений, достаточно сложных по строению, с разупорядоченными водородными связями, демонстрирующих фазовые превращения с изменением температуры, были применены методы атомно-силовой микроскопии и структурного анализа в комплексе. Продемонстрировано, что такой подход обеспечивает получение данных высокой точности, позволяет делать достоверные выводы о закономерных связях между составом, структурой и проводящими свойствами соединений и осуществлять поиск путей оптимизации свойств материалов с протонной проводимостью.

Результаты исследования температурных зависимостей ВАХ кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ подтверждают существование фазового перехода, связанного с образованием суперпротонных фаз и изменением системы водородных связей. Нагрев монокристаллов приводит к необратимым изменениям реальной структуры и образованию поверхностных и объемных дефектов, что указывает на особую роль межграничных поверхностей кристаллических фаз в возрастании проводимости при приближении к температуре фазового перехода. Методом сканирующей микроскопии Кельвина показано, что поверхность образцов характеризуется однородным распределением положительного электростатического потенциала в микро- и наномасштабах и достаточно устойчива к воздействию окружающей воздушной атмосферы.

Исследования распределения локального поверхностного потенциала представляют интерес в плане изучения влияния влажности на поверхность твердых электролитов, температурной и временной стабильности соединений, электрохимических процессов на межфазных границах и выяснения причин деградации устройств. Разработанный комплексный подход к исследованию атомной и реальной структуры и электрических характеристик рекомендуется к применению для углубленного изучения кристаллических материалов на основе кислых солей щелочных металлов для энергоэффективных технологий.

Список использованных источников

1. Kreuer, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications / K.-D. Kreuer // Chemistry of Materials. – 1996. – Vol. 8, iss. 3. – P. 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
2. Баранов, А. И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость / А. И. Баранов // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, № 6. – С. 1065–1091. <https://doi.org/10.1134/1.1627443>
3. Dupuis, A.-C. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques / A.-C. Dupuis // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56, iss. 3. – P. 289–327. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
4. Ponomareva, V. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification / V. Ponomareva, G. Lavrova // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15. – P. 213–221. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
5. A review on phosphate based, solid state protonic conductors for intermediate temperature fuel cells / O. Paschos, J. Kunz, U. Stimming, F. Maglia // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23. – P. 234110-1-26. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>

6. A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications / N. Mohammad, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, K. S. Loh // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 322. – P. 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.021>
7. Structure and proton conductivity of mechanochemically treated $50\text{CsHSO}_4 \cdot 50\text{CsH}_2\text{PO}_4$ / A. Matsuda, T. Kikuchi, K. Katagiri [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 2421–2424. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.053>
8. Colombari, Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches / Ph. Colombari // *Solid State Ionics*. – 2019. – Vol. 334. – P. 125–144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
9. Макарова, И. П. Суперпротоны – кристаллы с перестраивающимися водородными связями / И. П. Макарова // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, вып. 3. – С. 432–439.
10. Нейтронографическое исследование структуры кристаллов водородсодержащих соединений на станции МОНД НИЦ КИ / И. П. Макарова, Н. Н. Исакова, А. И. Калюканов [и др.] // *Кристаллография*. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 409–417. <https://doi.org/10.31857/S0023476125030074>
11. Синтез сложных гидросульфатфосфатов цезия / В. А. Коморников, Г. В. Зимица, А. Г. Смирнова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 540–546.
12. Structure and properties of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ single crystals. / I. Makarova, V. Grebenev, E. Dmitricheva [et al.] // *Acta Crystallographica. Section B*. – 2016. – Vol. 72. – P. 133–141. <https://doi.org/10.1107/S2052520615023069>
13. Features of crystal structures and surface of superprotonic conductor cesium hydrogen sulfate phosphate / I. P. Makarova, N. N. Isakova, A. I. Kalyukanov [et al.] // *Acta Crystallographica. Section B*. – 2024. – Vol. 80. – P. 201–207. <https://doi.org/10.1107/s2052520624003470>
14. Проводимость и реальная структура кристаллов гидросульфатфосфатов цезия / Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстикова, И. П. Макарова, В. А. Коморников // *Кристаллография*. – 2024 – Т. 69, № 3. – С. 470–475. <https://doi.org/10.31857/S0023476124030129>
15. Алесковский, В. Б. Химия твердых веществ / В. Б. Алесковский. – М.: Высш. шк., 1978. – 256 с.
16. Electrocatalysis-induced elasticity modulation in a superionic proton conductor probed by band-excitation atomic force microscopy / B. Papandrew, Q. Li, M. B. Okatan [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 20089–20094. <https://doi.org/10.1039/c5nr04809>
17. An integrated microscopical study of surface properties and surface effects in superprotonic $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals / R. V. Gainutdinov, E. V. Selezneva, I. P. Makarova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2023. – Vol. 392. – P. 116150 (1–9). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116150>

References

1. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8, iss. 3, pp. 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
2. Baranov A. I. Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity. *Crystallography Reports*, 2003, vol. 48, pp. 1012–1037. <https://doi.org/10.1134/1.1627443>
3. Dupuis A.-C. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. *Progress in Materials Science*, 2011, vol. 56, iss. 3, pp. 289–327. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
4. Ponomareva V., Lavrova G. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, pp. 213–221. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
5. Paschos O., Kunz J., Stimming U., Maglia F. A review on phosphate based, solid state protonic conductors for intermediate temperature fuel cells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, vol. 23, pp. 234110-1-26. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
6. Mohammad N., Mohamad A. B., Kadhum A. A. H., Loh K. S. A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 322, pp. 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.021>
7. Matsuda A., Kikuchi T., Katagiri K., Muto H., Sakai M. Structure and proton conductivity of mechanochemically treated $50\text{CsHSO}_4 \cdot 50\text{CsH}_2\text{PO}_4$. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 2421–2424. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.053>
8. Colombari Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 334, pp. 125–144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
9. Makarova I. P. Superprotonics – crystals with rearranging hydrogen bonds. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, pp. 442–449. <https://doi.org/10.1134/S1063783415030117>
10. Makarova I. P., Isakova N. N., Kalyukanov A. I., Aksenov S. M., Charkin D. O., Siidra O. I., Tolstikhina A. L. [et al.]. A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Hydrogen-Containing Compounds at the MOND Station, NRC KI. *Crystallography Reports*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 387–394. <https://doi.org/10.1134/S1063774524602612>
11. Komornikov V. A., Zimina G. V., Smirnova A. G., Grebenev V. V., Dolbinina V. V. Synthesis of complex cesium hydrosulfatophosphates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 478–484 (in Russian)
12. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Vasiliev I., Komornikov V., Dolbinina V., Mikheykin A. Structure and properties of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ single crystals. *Acta Crystallographica. Section B*, 2016, vol. 72, pp. 133–141. <https://doi.org/10.1107/S2052520615023069>
13. Makarova I. P., Isakova N. N., Kalyukanov A. I., Gainutdinov R. V., Tolstikhina A. L., Komornikov V. A. Features of crystal structures and surface of superprotonic conductor cesium hydrogen sulfate phosphate. *Acta Crystallographica. Section B*, 2024, vol. 80, pp. 201–207. <https://doi.org/10.1107/s2052520624003470>

14. Gainutdinov R. V., Tolstikhina A. L., Makarova I. P., Komornikov V. A. Conductivity and Real Structure of Cesium Hydrogen Sulfate–Phosphate Crystals. *Crystallography Reports*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 359–364. <https://doi.org/10.1134/S1063774524600522>
15. Aleskovskii V. B. *Chemistry of Solids*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1978. 256 p. (in Russian).
16. Papandrew B., Li Q., Okatan M. B., Jesse S., Hartnett C., Kalinin S. V., Vasudevan R. K. Electrocatalysis-induced elasticity modulation in a superionic proton conductor probed by band-excitation atomic force microscopy. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 20089–20094. <https://doi.org/10.1039/c5nr04809>
17. Gainutdinov R. V., Selezneva E. V., Makarova I. P., Vasiliev A. L., Tolstikhina A. L. An integrated microscopical study of surface properties and surface effects in superprotonic $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ crystals. *Solid State Ionics*, 2023, vol. 392, pp. 116150 (1–9). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116150>

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-219-229>
УДК 539.2:678.07-416



Оригинальная статья

Д. Л. Горбачев¹, М. А. Ярмоленко¹, А. А. Рогачев^{2*}

¹*Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,
ул. Советская, 104, 246028, Гомель, Республика Беларусь*

²*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь*

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Аннотация. Методом атомно-силовой, инфракрасной спектроскопии определены морфология и молекулярная структура наноразмерных покрытий, осажденных из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования полиэтилена и его смеси с хлоридом алюминия в условиях лазерного ассистирования и без него. Покрытия осаждались на подложки кремния, модифицированные с целью изменения поверхностной энергии. Установлено, что при диспергировании однокомпонентной мишени полиэтилена снижение поверхностной энергии сопровождается монотонным уменьшением шероховатости, среднего размера зерна, повышением фрактальной размерности структурных образований. Покрытия, осажденные из продуктов диспергирования полиэтилена и хлорида алюминия, характеризуются значительно меньшей шероховатостью, меньшим объемом зерна в сравнении с покрытиями, осажденными при диспергировании однокомпонентной мишени, и их структурно-морфологические параметры не коррелируют с изменением поверхностной энергии. Установлено, что лазерное ассистирование электронно-лучевого диспергирования незначительно влияет на молекулярную структуру покрытий. Использование данных слоев в силу их антифрикционных и гидрофобных свойств перспективно в устройствах микроэлектроники и микрофлюидики.

Ключевые слова: электронно-лучевое диспергирование, лазерное ассистирование, покрытия полиэтилена, морфология, атомно-силовая микроскопия

Благодарности: работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» на 2021–2025 годы, подпрограмма «Лесохимия-2» комплексного задания 2.4.2.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Горбачев Дмитрий Леонидович* – научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины. E-mail: gorbachyov@gsu.by; *Ярмоленко Максим Анатольевич* – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины. E-mail: simmak79@mail.ru; *Рогачев Александр Александрович* – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, директор Института химии новых материалов. <https://orcid.org/0000-0003-4993-0519>. E-mail: rogachev@ichnm.by

Вклад авторов: *Горбачев Дмитрий Леонидович* – проведение экспериментов, обработка и анализ экспериментальных данных, установление зависимостей, оформление и редактирование текста рукописи, обсуждение результатов и выводов; *Ярмоленко Максим Анатольевич* – сбор, анализ экспериментальных и литературных данных, обсуждение результатов и выводов; *Рогачев Александр Александрович* – анализ литературных и экспериментальных данных, обсуждение результатов и выводов.

Для цитирования: Горбачев, Д. Л. Структурно-морфологические особенности однокомпонентных и композиционных покрытий на основе полиэтилена, осажденных из активной газовой фазы / Д. Л. Горбачев, М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 219–229. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-219-229>

Поступила в редакцию: 08.08.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original articleDmitry L. Gorbachev¹, Maxim A. Yarmolenko¹, Alexander A. Rogachev^{2*}¹Francisk Skorina Gomel State University,
104, Sovetskaya St., 246028, Gomel, Republic of Belarus²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus,
36, F. Skaryna St., 220084, Minsk, Republic of Belarus**STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF SINGLE-COMPONENT
AND COMPOSITE POLYETHYLENE-BASED COATINGS DEPOSITED
FROM ACTIVE GAS PHASE**

Abstract. Atomic force microscopy and infrared spectroscopy were used to investigate the morphology and molecular structure of nanoscale coatings deposited from volatile products of electron-beam dispersion (EBD) of polyethylene (PE) and its mixture with aluminum chloride, both with and without laser assistance. The coatings were deposited onto silicon substrates modified to vary surface energy. It was found that in the case of single-component PE targets, decreasing surface energy leads to a monotonic reduction in surface roughness and average grain size, as well as an increase in the fractal dimension of structural formations. Coatings obtained from the dispersion products of PE + AlCl₃ mixtures exhibit significantly lower roughness and smaller grain volumes compared to those formed from single-component targets. However, their structural and morphological parameters do not correlate with the substrate's surface energy. Laser stimulation during electron-beam dispersion has a minor effect on the molecular structure of the coatings. Using of these layers due to their antifriction and hydrophobic properties is promising in microelectronics and microfluidics devices.

Keywords: electron-beam dispersion, laser assistance, polyethylene coatings, morphology, atomic force microscopy

Acknowledgements: this work was carried out within the framework of the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” for 2021–2025, subprograms “Forest Chemistry-2” of the complex task 2.4.2.

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Dmitry L. Gorbachev* – Researcher, Research Department at Francisk Skorina Gomel State University. E-mail: gorbachyov@gsu.by; *Maxim A. Yarmolenko* – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Research Department at Francisk Skorina Gomel State University. E-mail: simmak79@mail.ru; *Alexander A. Rogachev* – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Director at Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-4993-0519>. E-mail: rogachev78@mail.ru

Contribution of the authors: *Dmitry L. Gorbachev* – conducting of the experiments, processing and analyzing of the experimental data, establishing of dependencies, formatting and editing the text of the manuscript, discussing of the results and conclusions; *Maxim A. Yarmolenko* – collection, analysis of experimental and literary data, discussion of results and conclusions; *Alexander A. Rogachev* – literature review and analysis, discussion of results and conclusions.

For citation: Gorbachev D. L., Yarmolenko M. A., Rogachev A. A. Structural and morphological features of single-component and composite polyethylene-based coatings deposited from active gas phase. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 219–229 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-219-229>

Received: 15.08.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. Разработка методов синтеза, исследования структуры и свойств наноразмерных полимерных покрытий представляет большой интерес в связи с их уникальными характеристиками и широкими возможностями при решении практических задач поверхностного модифицирования различных материалов с целью повышения их адсорбционных, защитных, электрофизических, антифрикционных свойств. Также актуальным является использование полимерных покрытий в качестве активных функциональных элементов различных устройств сенсорики, микроэлектроники, оптоэлектроники, микрофлюидики [1–3].

В настоящее время для осаждения таких покрытий активно разрабатываются и находят эффективное применение методы, в основе которых лежат процессы осаждения из активной газовой фазы с использованием при ее генерации воздействия на полимерсодержащую мишень плазменных, электронно-лучевых, лазерных потоков [3–5]. При этом молекулярная структура, морфология осаждаемых слоев определяются не только условиями и режимами диспергирования, но и особенностями протекания процессов межфазного взаимодействия, поверхностной полимеризации и структурообразования. Данная особенность наиболее активно проявляется при

генерации активной газовой фазы электронно-лучевым диспергированием [5]. Возникающие при этом летучие продукты представляют собой поток нейтральных и возбужденных заряженных молекулярных фрагментов, сохраняющих свою активность как непосредственно в газовой фазе, так и в адсорбированных слоях при воздействии на них первичных и эмитируемых из зоны диспергирования вторичных электронов.

Анализ известных результатов показывает, что осаждение полимерных покрытий из активной газовой фазы следует рассматривать как сложный физико-химический процесс, результатами которого являются изменение относительно материала мишени не только фазовой и надмолекулярной структуры, но и химического состава, а также образование радикалов, двойных связей, сшивок, новых функциональных групп.

В [3, 5] показано, что наиболее однородные по химическому составу, морфологии и молекулярной структуре покрытия осаждаются при реализации адсорбционно-полимеризационного механизма, включающего в качестве основных стадий адсорбцию летучих продуктов диспергирования на поверхности и их вторичную полимеризацию. При диспергировании мишеней сложного состава, содержащих органические [5, 6] или неорганические соединения [7], состав и реакционная активность летучих продуктов значительно изменяется и формирование композиционного слоя протекает в условиях возможного химического взаимодействия адсорбированных частиц. Поэтому такие системы обладают специфическими составом и свойствами, и применение данного метода в сочетании с дополнительным энергетическим воздействием на стадии диспергирования и осаждения покрытия, например лазерного излучения, открывает дополнительные возможности активного управления процессами синтеза.

Следует отметить, что в отличие от хорошо разработанных методов формирования наноразмерных полимерных слоев при осаждении из активной газовой фазы процессы полимеризации адсорбированных молекулярных фрагментов и структурообразования взаимосвязаны, протекают одновременно. Эта особенность обуславливает значительное влияние на морфологию, молекулярную структуру наноразмерных покрытий процессов адсорбции, диффузии молекулярных фрагментов, параметры которых определяются в значительной степени поверхностной энергией материала подложки. Правомочно предположить, что, изменяя адсорбционную активность поверхности подложки, диффузионную подвижность адсорбированных фрагментов при осаждении на подложки с различной поверхностной энергией, можно активно влиять на процессы вторичной полимеризации, образования надмолекулярных структур и, соответственно, свойства покрытий. Однако систематическая информация о механизмах и природе протекающих процессов в таких системах практически отсутствует, а известные представления из-за специфики процессов роста покрытий из активной газовой фазы нуждаются в существенном уточнении.

Основной *целью настоящей работы* стал анализ структурно-морфологических параметров однокомпонентных и содержащих алюминий покрытий полиэтилена, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования в условиях лазерного ассистирования и без него; определение влияния поверхностной энергии подложки на морфологию и молекулярную структуру указанных покрытий.

Методика проведения эксперимента. Полимерные покрытия осаждались из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием (ЭЛД) или ЭЛД с одновременной лазерной стимуляцией процесса (рис. 1). В качестве источника электронов использовался электронно-лучевой испаритель с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 50 \div 500 \text{ А/м}^2$, энергией частиц $E = 0,1 \div 2,5 \text{ кэВ}$, площадью пятна $S = (1 \div 5) \text{ см}^2$.

В качестве источника лазерного излучения использовался Nd:YAG-лазер LS-2137U с генератором гармоник HG-5 (LOTIS ТП, Япония), длины волн лазерного излучения были равны $\lambda = 532$ и 266 нм . Длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности составляла 6 нс . Энергия лазерного импульса в системе генератор–усилитель в режиме модулированной добротности составляла 350 мДж для $\lambda = 532 \text{ нм}$ и 117 мДж – для $\lambda = 266 \text{ нм}$. Диаметр пятна лазерного излучения был равен 7 мм . Необходимо отметить, что энергии лазерного излучения недостаточно для разрыва цепи полимера.

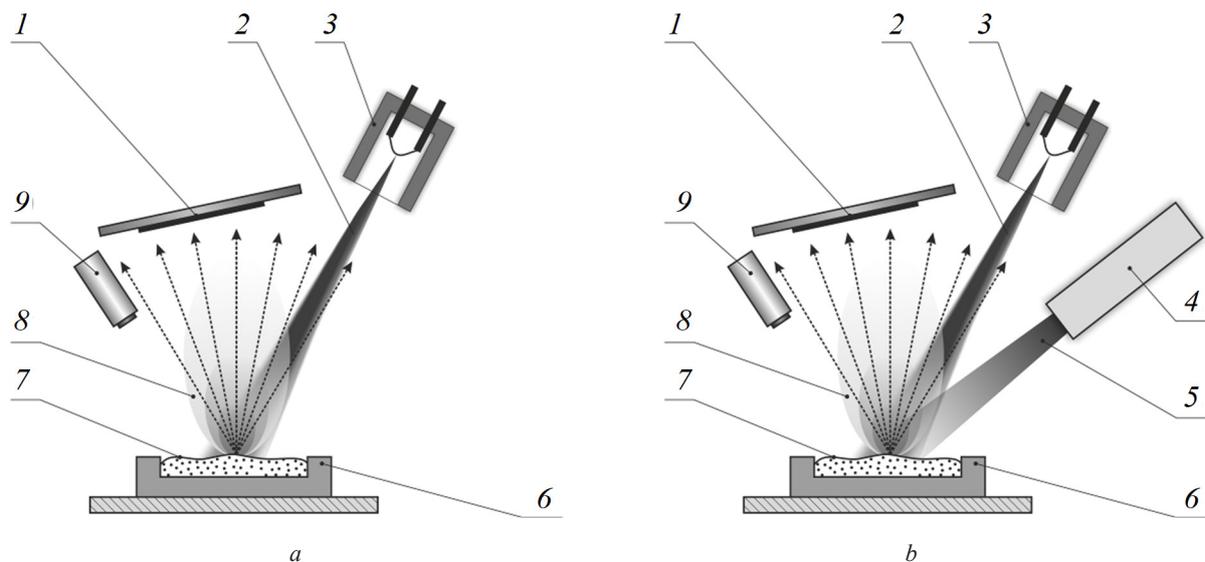


Рис. 1. Схемы нанесения покрытий методами ЭЛД (а) и ЭЛД с лазерным ассистированием (б):
1 – подложка; 2 – электронный луч; 3 – электронно-лучевой испаритель; 4 – лазер; 5 – лазерный луч;
6 – тигель; 7 – исходный полимер; 8 – газовая фаза; 9 – кварцевый измеритель толщины
Fig. 1. Schematics of coating deposition by electron-beam dispersion (EBD) (a) and EBD with laser
assistance (EBD + laser) (b): 1 – substrate; 2 – electron beam; 3 – electron-beam evaporator; 4 – laser;
5 – laser beam; 6 – crucible; 7 – initial polymer; 8 – gas phase; 9 – quartz thickness monitor

Диспергированию подвергался порошок полиэтилена высокого давления (ПЭ, марка 16803-070), а также механические смеси порошка полиэтилена с соединениями металлов (хлоридом алюминия (AlCl_3), формиатом меди, карбонилем молибдена и карбонилем железа). Композиционные мишени готовили тщательным перемешиванием исходных порошков в вибромельнице в течение 5 мин. Покрытия осаждали на чистые, обезжиренные растворителем пластины из монокристаллического кремния КДБ 100; кремниевые пластины, обработанные с помощью торцевого холловского ускорителя потоком ионов (время обработки – 10 мин, рабочий газ – аргон (Ar^+), ток ионного пучка – 1А), а также кремниевые пластины с нанесенным тонким слоем политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 0,1 мкм. Обработка осуществлялась с целью изменения поверхностной энергии (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Поверхностная энергия кремния
T a b l e 1. Surface energy of silicon

Составляющая поверхностной энергии, мДж/м ² The component of surface energy, mJ/m ²	Вид обработки Type of processing		
	обработка растворителем solvent treatment	обработка N ⁺ processing N ⁺	с покрытием политетрафторэтиленом coated with polytetrafluoroethylene
Дисперсионная Dispersive	19,9	27,6	1,5
Полярная Polar	43,6	67,6	–
Полная энергия Full energy	63,5	95,2	1,5

Изучение поверхностной морфологии покрытий проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с помощью прибора Solver P47 PRO (NT-MDT, Россия). Анализ данных, полученных в ходе проведения АСМ-исследований поверхности покрытий, осуществлялся с помощью модульной программы анализа данных СЗМ Gwyddion¹.

¹ Klapetek P., Nečas D., Anderson C. Руководство пользователя Gwyddion / пер. с англ. Д. Браташова. URL: <https://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-ru.pdf>

Молекулярная структура осаждаемых покрытий исследовалась методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70 (Bruker Optik GmbH, Германия) с применением стандартной приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Кристалличность полимерных слоев оценивали по соотношению значений оптических плотностей полос при 1470 и 1465 см^{-1} (деформационные колебания $-\text{CH}_2-$ групп), разветвленность по полосе при 1378 см^{-1} (деформационные колебания $\text{C}-\text{CH}_3$), ненасыщенность по полосам поглощения транс-виниленовых (965 см^{-1}), винильных (908 см^{-1}) и винилиденовых (889 см^{-1}) групп [8].

Результаты и их обсуждение. При нанесении покрытий на основе полимера установлено, что лазерное ассистирующее воздействие не приводит к заметному изменению скорости осаждения, что может быть обусловлено доминирующим влиянием на процессы генерации летучих продуктов ЭЛД. При диспергировании механической смеси порошков полиэтилена (ПЭ) и хлорида алюминия вследствие экранирования поверхности мишени скорость осаждения значительно снижается – почти в 7 раз.

Методами АСМ, ИК-спектроскопии определены морфологические особенности покрытий, их молекулярная структура при различных условиях осаждения. Так, установлены заметные изменения геометрических параметров поверхности покрытий ПЭ, сформированных без лазерного ассистирования и с его применением на поверхностях, отличающихся адсорбционной активностью (рис. 2).

Анализ результатов статистической обработки полученных изображений, представленных в табл. 2, показывает, что при снижении поверхностной энергии имеет место монотонное изменение параметров морфологии осажденных покрытий: заметно снижаются среднее значение по Z , шероховатость (R_a), средний размер зерна, повышается фрактальная размерность структурных образований. При этом наиболее заметные изменения регистрируются при осаждении покрытий в условиях лазерного ассистирования.

Данная корреляция нарушается при диспергировании составной мишени ПЭ + AlCl_3 (табл. 3), что может быть обусловлено изменением химической активности летучих продуктов, их молекулярной структуры. Покрытия, осажденные из продуктов диспергирования ПЭ + AlCl_3 , характеризуются значительно меньшей шероховатостью, меньшим объемом зерна при таком же, как и при диспергировании однокомпонентной мишени, среднем их латеральном размере. Данные морфологические особенности проявляются в большей степени при диспергировании в условиях лазерного ассистирования.

При этом, как показали результаты ИК-спектроскопических исследований (рис. 3), воздействие лазерного излучения не оказывает заметного влияния на степень разветвленности формируемого полимерного слоя. Кристалличность полимера определяется наличием короткоцепной или длинноцепной разветвленности, препятствующей упорядоченному складыванию цепей в процессе структурирования.

Поэтому отсутствие влияния лазерного излучения на степень разветвленности осаждаемого покрытия должно найти свое отражение в отсутствии видимых изменений в значениях кристалличности полимерных слоев, сформированных как с лазерным ассистированием, так и в его отсутствие. Однако во всех случаях формирования покрытий полиэтилена, как с использованием хлористого алюминия, так и без его использования, лазерное ассистирующее влияние сказывается на увеличении степени кристалличности полимерного слоя. Подобное наблюдаемое явление, по-видимому, может быть связано с влиянием лазерного ассистирующего воздействия на молекулярную массу продуктов диспергирования, формирующих полимерный слой. Значение молекулярной массы продуктов диспергирования определяет подвижность углеводородных фрагментов, осаждающихся на подложке, а соответственно, и морфологию полимерного слоя.

Следует отметить, что молекулярную массу слоев полиэтилена, сформированных из активной газовой фазы, прямыми способами определить методически достаточно сложно. На основании результатов работ [9, 10] можно заключить, что с увеличением температуры диспергирования при лазерном ассистировании наблюдается уменьшение молекулярной массы летучих фрагментов, а также изменяется их молекулярная структура, особенно выход насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Из данных, представленных в табл. 3, следует, что при лазерном

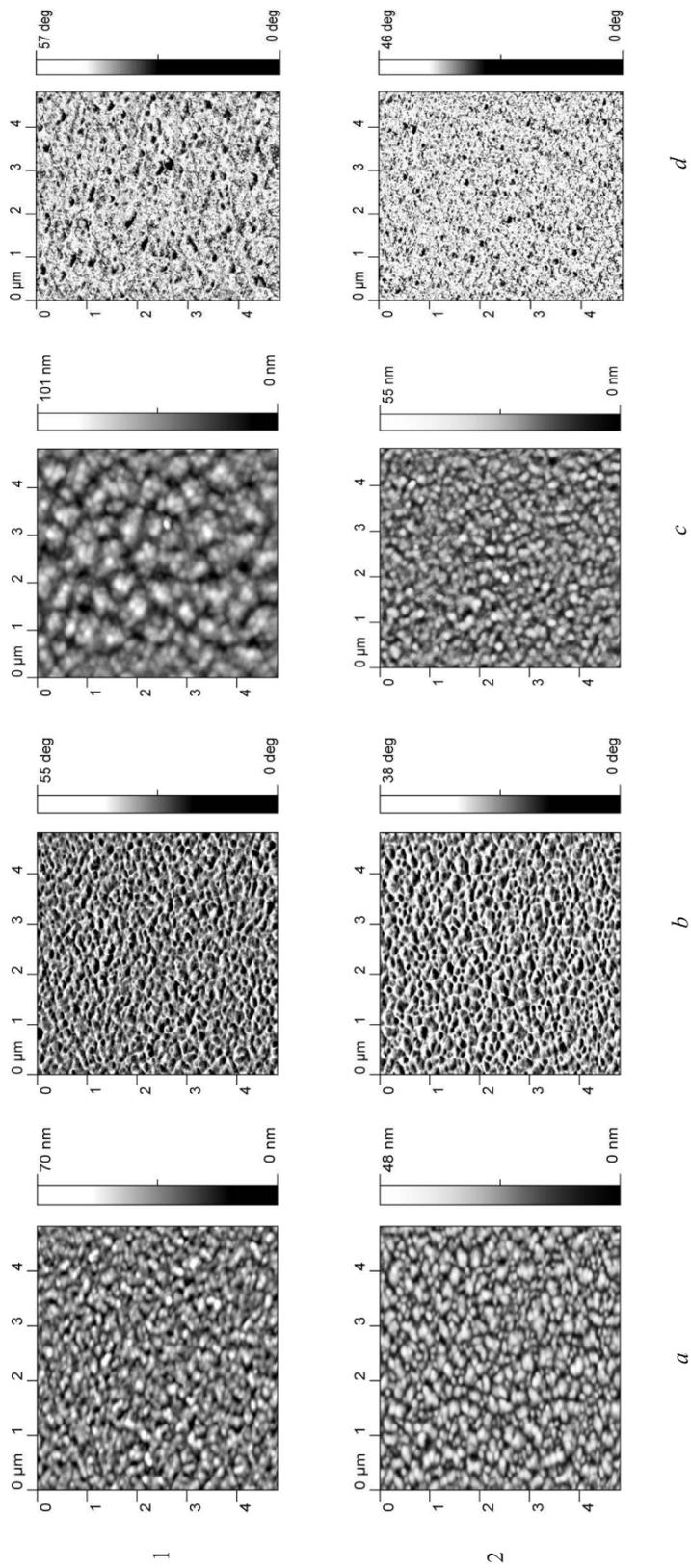


Рис. 2. Морфология покрытий ПЭ, сформированных ЭЛД (1) и сформированных ЭЛД в условиях лазерного ассистирования (2) на поверхности кремния, обработанной потоком ионов (a, b) и с подслоем ПТФЭ (c, d); a, c – топография поверхности; b, d – фазовый контраст

Fig. 2. Morphology of PE coatings formed by EBD (1) and by EBD with laser assistance (2) on silicon surfaces treated with an ion beam (a, b) and with a PTFE sublayer (c, d); a, c – surface topography; b, d – phase contrast

Таблица 2. Статистические морфологические параметры покрытий ПЭ
 Table 2. Statistical morphological parameters of PE coatings

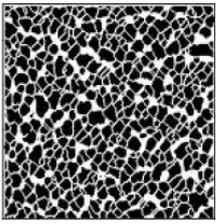
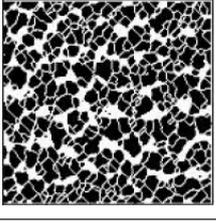
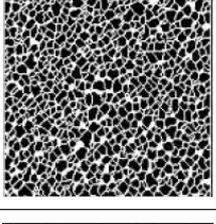
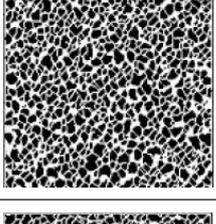
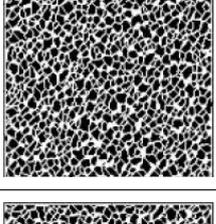
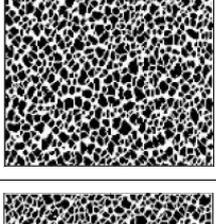
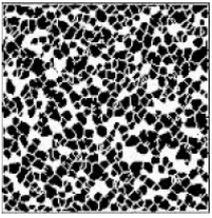
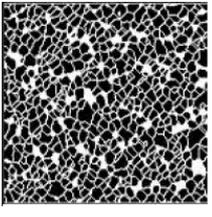
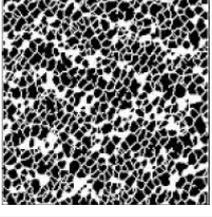
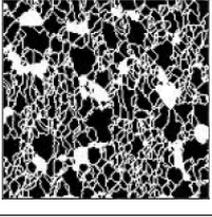
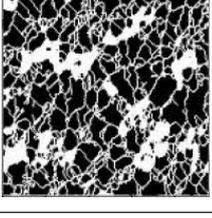
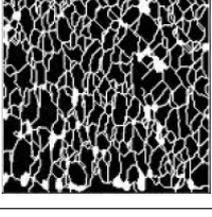
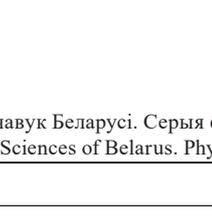
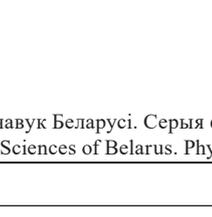
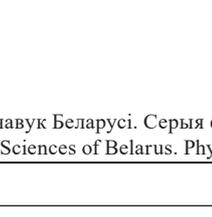
Статистическая величина Statistical value	ЭЛД + лазер EBD + laser				ЭЛД EBD	
	чистый кремний pure silicon	обработка N ⁺ processing N ⁺	подслой ПТФЭ PTFE sublayer	чистый кремний pure silicon	обработка N ⁺ processing N ⁺	подслой ПТФЭ PTFE sublayer
Среднее значение по Z, нм The average value of Z, nm	37,0	44,0	20,80	28,3	33,61	23,08
Шероховатость R _a , нм Roughness R _a , nm	7,75	11,3	4,63	7,03	7,1	5,91
Средний размер зерна, нм Average grain size, nm	143	144	109	112	106	112
Общий объем зерна, мкм ³ Total grain volume, μm ³	0,18	0,24	0,11	0,13	0,14	0,10
Фрактальная размерность Fractal dimension	2,4	2,37	2,43	2,5	2,48	2,52
Изображение маркировки зерен на поверхности 5×5 мкм Image of grain markings on the surface 5×5 μm						

Таблица 3. Статистические морфологические параметры покрытий ПЭ + AlCl₃
Table 3. Statistical morphological parameters of PE + AlCl₃ coatings

Статистическая величина Statistical value	ЭЛД + лазер EBD + laser				ЭЛД EBD				
	чистый кремний pure silicon	обработка N ⁺ processing N ⁺	подслой ПТФЭ PTFE sublayer	чистый кремний pure silicon	обработка N ⁺ processing N ⁺	подслой ПТФЭ PTFE sublayer	чистый кремний pure silicon	обработка N ⁺ processing N ⁺	подслой ПТФЭ PTFE sublayer
Среднее значение по Z, нм The average value of Z, nm	6,95	11,24	10,48	6,98	12,35	9,64	6,98	12,35	9,64
Шероховатость R _a , нм Roughness R _a , nm	122	125	110	87	99	159	87	99	159
Средний размер зерна, нм Average grain size, nm	1,84	2,35	2,31	2,00	2,98	1,54	2,00	2,98	1,54
Общий объем зерна, мкм ³ Total grain volume, μm ³	0,031	0,055	0,041	0,043	0,057	0,044	0,043	0,057	0,044
Фрактальная размерность Fractal dimension	2,44	2,39	2,42	2,26	2,25	2,28	2,26	2,25	2,28
Изображение маркировки зерен на поверхности 5×5 мкм Image of grain markings on the surface 5×5 μm									

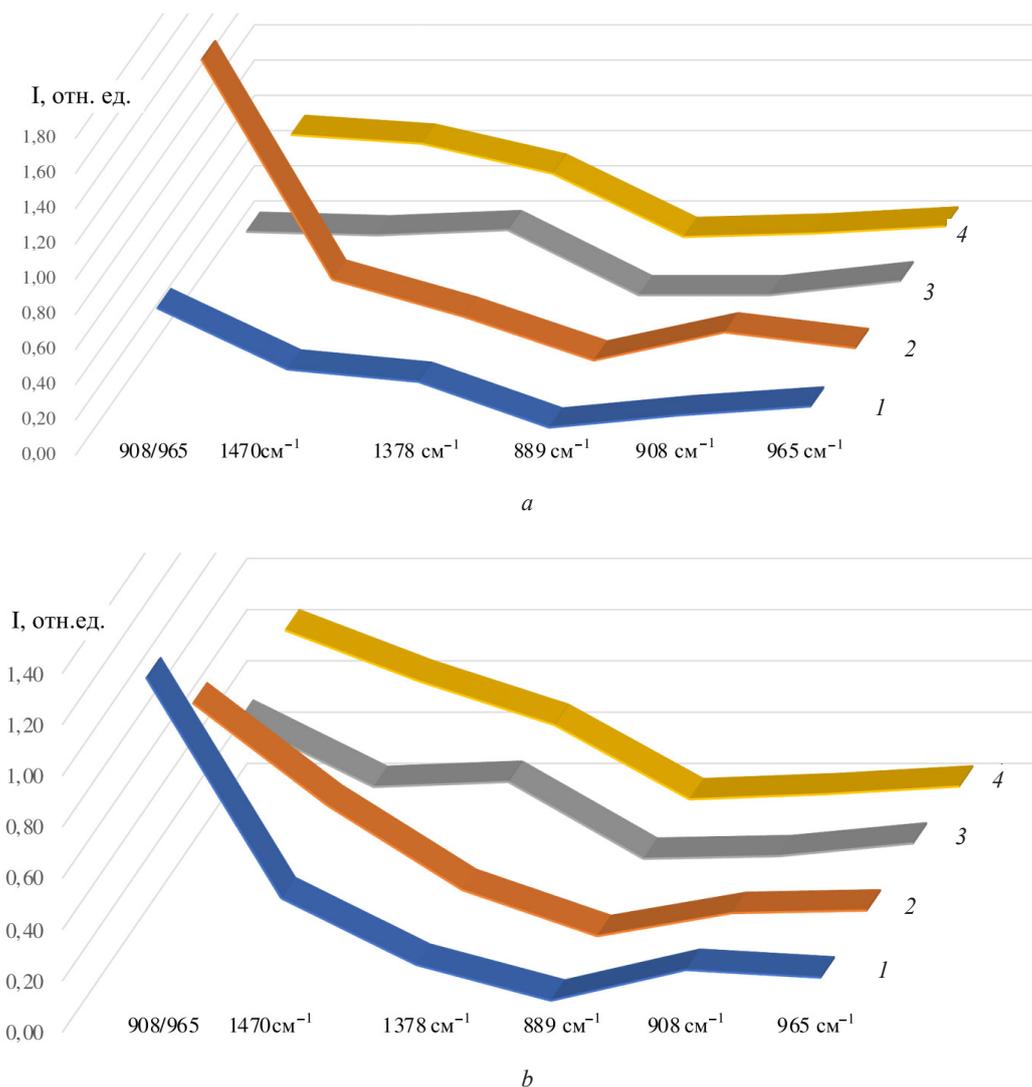


Рис. 3. Относительные оптические плотности полос ИК-спектра покрытий ПЭ (полоса внутреннего стандарта 1465 см^{-1}) на обработанном растворителем кремнии (а), на подслое ПТФЭ (b); кривая 1 – ПЭ, кривая 2 – ПЭ + лазер, кривая 3 – ПЭ + AlCl_3 , кривая 4 – ПЭ + AlCl_3 + лазер
Fig. 3. Relative optical densities of bands of the IR spectrum of PE coatings (band of the internal standard 1465 cm^{-1}) on solvent-treated silicon (a), on the PTFE sublayer (b); curve 1 – PE, curve 2 – PE + laser, curve 3 – PE + AlCl_3 , curve 4 – PE + AlCl_3 + laser

ассистировании значительно возрастает содержание винильных (908 см^{-1}) групп в сравнении с транс-виниленовыми (965 см^{-1}), что подтверждает заключение о снижении молекулярной массы фрагментов.

Введенный в состав мишени хлористый алюминий инициирует образование карбокатионов, влияя на механизм роста полимерного слоя, формируемого из активной газовой фазы [11]. При этом влияние хлористого алюминия проявляется не только в инициировании образования разветвленных структур, но и в заметном снижении молекулярной массы [12]. Как следствие этого регистрируется более высокая степень кристалличности покрытий, сформированных с использованием хлористого алюминия, в условиях лазерного ассистирования, в сравнении с покрытиями, сформированными в результате электронно-лучевого диспергирования полиэтилена с лазерным ассистирующим воздействием (см. рис. 2).

Полученные данные о влиянии природы материала подложки на процессы роста покрытия, его молекулярную структуру в полной мере согласуются с представлениями адсорбционно-полимеризационного механизма, включающего в качестве основных стадий адсорбцию летучих продуктов диспергирования на поверхности и их вторичную полимеризацию.

Регистрируемые морфологические параметры покрытий определяются в значительной степени плотностью образующихся на поверхности на начальной стадии осаждения центров вторичной полимеризации, рост которых осуществляется в результате присоединения адсорбированных молекулярных фрагментов. При осаждении на поверхность с низкой энергией реализуется высокая диффузионная подвижность молекулярных фрагментов, и, что особенно важно, из-за относительно более низкого адсорбционного взаимодействия активных фрагментов с поверхностью сохраняется их реакционная активность, что приводит к повышению плотности центров полимеризации.

При осаждении на подложку с высокой поверхностной энергией снижение плотности центров полимеризации определяет формирование более плоских структур с большей шероховатостью. Морфология покрытий ПЭВД + $AlCl_3$ сильно зависит от типа подложки. Снимки фазового контраста позволяют сделать вывод о том, что покрытия формируются из плоских тонких образований. При диспергировании смеси ПЭ + $AlCl_3$ изменяется реакционная активность адсорбированных молекулярных фрагментов на процессы адсорбции, что сказывается на процессах диффузии и последующего присоединения их к полимерным частицам. При этом монотонные зависимости параметров морфологии от поверхностной энергии материала подложки не регистрируются. Изменение соотношения ненасыщенных связей имеет сложный характер, оно связано не только с особенностями диспергирования, но и с процессами внутримолекулярной сшивки.

Заключение. Определены морфология и молекулярная структура наноразмерных покрытий, осажденных из летучих продуктов ЭЛД полиэтилена и его смеси с хлоридом алюминия на подложки кремния, модифицированные с целью изменения поверхностной энергии. При диспергировании однокомпонентной мишени ПЭ снижение поверхностной энергии сопровождается монотонным уменьшением шероховатости, среднего размера зерна, повышением фрактальной размерности структурных образований. Данная корреляция более выражена при проведении лазерной стимуляции ЭЛЛ, что объясняется ее влиянием на молекулярную массу летучих продуктов диспергирования, формирующих полимерный слой.

При диспергировании составной мишени ПЭ + $AlCl_3$ влияние поверхностной энергии подложки не является однозначным, что обусловлено доминирующим влиянием на процессы диффузии и полимеризации химической активности летучих продуктов. Покрытия, осажденные из продуктов диспергирования ПЭ + $AlCl_3$, характеризуются значительно меньшей шероховатостью, меньшим объемом зерна в сравнении с покрытиями, осажденными при диспергировании однокомпонентной мишени. Данные морфологические особенности проявляются в большей степени при диспергировании в условиях лазерного ассистирования.

Полученные результаты в полной мере согласуются с предложенным ранее в работе [3] адсорбционно-полимеризационным механизмом осаждения полимерных слоев из активной газовой фазы.

Список использованных источников

1. Кутепов, А. М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов; отв. ред. А. Ю. Цивадзе. – М.: Наука, 2004. – 496 с.
2. Gritsenko, K. P. Thin-film deposition of polymers by vacuum degradation / K. P. Gritsenko, A. M. Krasovsky // *Chemical Reviews*. – 2003. – Vol. 103, №. 9. – P. 3607–3650. <https://doi.org/10.1021/cr010449q>
3. Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, П. А. Лучников [и др.]; под ред. А. В. Рогачева. – М.: Радиотехника, 2016. – 424 с.
4. Herman, I. P. Laser-assisted deposition of thin films from gas-phase and surface-adsorbed molecules / I. P. Herman // *Chemical Reviews*. – 1989. – Vol. 89, №. 6. – P. 1323–1357.
5. Рогачев, А. А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А. А. Рогачев. – М.: Научный мир, 2014. – 287 с.
6. Features of electron beam deposition of polymer coatings with the prolonged release of the drug component / Beibei Li, Yiming Liu, A. V. Rogachev [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2020. – Vol. 110. – P. 110730–110742. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110730>
7. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A. A. Rogachev, M. A. Yarmolenko, Jiang Xiaohong [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 351. – P. 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.008>

8. Pretsch, E. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data* / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Afolter. – 3rd ed. – Berlin: Springer, 2000. – XV, 421 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04201-4>
9. Beyler, C. L. *Thermal decomposition of polymers* / C. L. Beyler, M. M. Hirschler // *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* / ed. P. J. DiNenno [et al.]. – 3rd ed. – National Fire Protection Association, Society of Fire Protection Engineers, 2002. – P. 1-110–1-131.
10. Брук, М. А. *Полимеризация на поверхности твердых тел* / М. А. Брук, С. А. Павлов. – М.: Химия, 1990. – 184 с.
11. Liu, Z. *Electron-Beam Deposition of Polyethylene Composite Coatings at Various Initiators and Inhibitors Polymer* / Z. Liu, A. V. Rogachev, B. Zhou [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2012. – Vol. 52, iss. 10. – P. 2134–2139. <https://doi.org/10.1002/pen.23167>
12. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets Set* / eds.: M. A. Spalding, A. Chatterjee. – John Wiley & Sons, 2017. – 1382 p. <http://doi.org/10.1002/9781119159797>

References

1. Kutepov A. M., Zakharov A. G., Maksimov A. I. *Vacuum-Plasma and Plasma-Solution Modification of Polymeric Materials*. Moscow, Nauka Publ., 2004. 496 p. (in Russian).
2. Gritsenko K. P., Krasovsky A. M. Thin-film deposition of polymers by vacuum degradation. *Chemical Reviews*, 2003, vol. 103, no. 9, pp. 3607–3650. <https://doi.org/10.1021/cr010449q>
3. Yarmolenko M. A., Rogachev A. A., Luchnikov P. A., Rogachev A. V., Khun D. S. *Micro- and Nanocomposite Polymeric Coatings Deposited from the Active Gas Phase*. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2016. 424 p. (in Russian).
4. Herman I. P. Laser-assisted deposition of thin films from gas-phase and surface-adsorbed molecules. *Chemical Reviews*, 1989, vol. 89, no. 6, pp. 1323–1357.
5. Rogachev A. A. *Physicochemistry of Polymeric Coatings Deposited from the Active Gas Phase*. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2014. 287 p. (in Russian).
6. Li B., Liu Y., Rogachev A. V., Rogachev A. A., Jiang X., Yarmolenko M. A., Yarmolenko V. A. Features of electron beam deposition of polymer coatings with the prolonged release of the drug component. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, vol. 110, art. ID 110730. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110730>
7. Rogachev A. A., Yarmolenko M. A., Xiaohong Jiang, Shen Ruiqi, Luchnikov P. A., Rogachev A. V. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 351, pp. 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.008>
8. Pretsch E., Bühlmann P., Afolter C. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. 3rd ed. Berlin, Springer, 2000. XV, 421 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04201-4>
9. Beyler C. L., Hirschler M. M. Thermal decomposition of polymers. DiNenno P. J. (ed.). *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 3rd ed. National Fire Protection Association, Society of Fire Protection Engineers, 2002, pp. 1-110–1-131.
10. Брук М. А., Павлов С. А. *Polymerization on the Surface of Solids*. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 184 p. (in Russian).
11. Liu Z., Rogachev A. V., Zhou B., Yarmolenko M. A., Rogachev A. A., Gorbachev D. L., Jiang X. Electron-beam deposition of polyethylene composite coatings at various initiators and inhibitors polymer. *Polymer Engineering and Science*, 2012, vol. 52, iss. 10, pp. 2134–2139. <https://doi.org/10.1002/pen.23167>
12. Spalding M. A., Chatterjee A. (eds.). *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets Set*. John Wiley & Sons, 2017. 1382 p. <http://doi.org/10.1002/9781119159797>

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-230-240>

УДК 539.25



Оригинальная статья

**Ая Алнур Хади¹, Е. В. Торская^{1,2*}, В. Н. Малышев³, П. О. Буковский²,
Т. И. Муравьева², О. О. Щербакова²**

¹*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе, 26, 129337, Москва, Российская Федерация*

²*Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского Российской академии наук,
пр. Вернадского, 101, корп. 1, 119526, Москва, Российская Федерация*

³*Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина,
Ленинский пр., 65, 119991, Москва, Российская Федерация*

**ВЛИЯНИЕ АНТИФРИКЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО
МОДИФИКАТОРА НА ТРЕНИЕ И ИЗНОС МДО-ПОКРЫТИЙ
НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16**

Аннотация. Микродуговое окислирование позволяет получить на поверхности алюминиевых сплавов защитные покрытия, в том числе триботехнического назначения. Недостатком является относительно высокий коэффициент трения, а также и малая устойчивость к сдвиговой деформации. Улучшение свойств покрытий возможно при их модификации путем введения в электролит различных добавок с целью увеличения износостойкости покрытий и уменьшения коэффициента трения скольжения в паре с различными материалами. Были исследованы МДО-покрытия, созданные на основе коммерческого сплава Д16. В базовый электролит добавлялся полимерный модификатор (мелкодисперсный фторопласт) в сочетании со синтанолом от 0,5 до 6 г/л (всего пять вариантов покрытия). Испытания на трение в соответствии со стандартом ASTM G99 проводились на триботестере MFT-5000 (Rtec, США) в режиме однонаправленного скольжения шарика (диаметр 10 мм) из карбида кремния по поверхности образцов. На оптическом профилометре S neox 3D (Sensofar-Tech, Испания) были получены оптические изображения дорожек трения и пятен контакта контр-тела. Установлено, что линейный износ контр-тела составляет не более 10 мкм. Значения коэффициента трения (от 0,4 до 0,6) в среднем меньше, чем для контакта керамика-керамика, что связано с наличием антифрикционного модификатора. Присутствие модификатора в электролите способствует увеличению пористости керамического покрытия. При этом покрытие является износостойким (износ на уровне шероховатости) при малых концентрациях модификатора. Таким образом, существует оптимальное для данных условий фрикционного контакта количество модификатора, обеспечивающее снижение трения, но не увеличивающее критически пористость покрытия.

Ключевые слова: керамические покрытия, мелкодисперсный фторопласт, трение, износ, сканирующая электронная микроскопия

Благодарности: работа выполнена в рамках крупного научного проекта при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-535 от 23.04.2024).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Хади Ая Алнур* – аспирант Национального исследовательского Московского государственного строительного университета. E-mail: ayaalnourhad1775@gmail.com; *Торская Елена Владимировна* – доктор физико-математических наук, профессор Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Института проблем механики имени А. Ю. Ишлинского Российской академии наук, профессор Национального исследовательского Московского государственного строительного университета. <https://orcid.org/0000-0001-5654-7441>. E-mail: torskaya@mail.ru; *Малышев Владимир Николаевич* – доктор технических наук, профессор Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина. E-mail: vmal@inbox.ru; *Буковский Павел Олегович* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем механики имени А. Ю. Ишлинского Российской академии наук. E-mail: bukovskiuro@ipmnet.ru; *Муравьева Тамара Ивановна* – научный сотрудник Института проблем механики имени А. Ю. Ишлинского Российской академии наук. E-mail: muravyeva@list.ru; *Щербакова Ольга Олеговна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем механики имени А. Ю. Ишлинского Российской академии наук. E-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

Вклад авторов: *Хади Ая Алнур* – проведение экспериментов, написание текста рукописи; *Торская Елена Владимировна* – основная идея исследования, анализ экспериментальных данных, редактирование рукописи, фор-

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

мулировка выводов; *Мальшев Владимир Николаевич* – разработка методологии получения и создание материалов для исследования; *Буковский Павел Олегович* – отработка методики экспериментального исследования; *Муравьева Тамара Ивановна* – исследования методами микроскопии; *Щербакова Ольга Олеговна* – анализ результатов, полученных методами микроскопии.

Для цитирования: Влияние антифрикционного полимерного модификатора на трение и износ МДО-покрытий на алюминиевом сплаве Д16 / А. А. Хади, Е. В. Торская, В. Н. Мальшев [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 230–240. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-230-240>

Поступила в редакцию: 21.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original article

Aya Alnour Hadi¹, Elena V. Torskaya^{1,2*}, Vladimir N. Malyshev³, Pavel O. Bukovsky²,
Tamara I. Muravyeva², Olga O. Shcherbakova²

¹Moscow State University of Civil Engineering (National Research University),
26, Yaroslavskoe shosse, 129337, Moscow, Russian Federation

²Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences,
101, blvd. 1, Vernadskogo Ave., 119526, Moscow, Russian Federation

³National University of Oil and Gas “Gubkin University”,
65, Leninsky Ave., 119991, Moscow, Russian Federation

EFFECT OF ANTIFRICTION POLYMER MODIFIER ON FRICTION AND WEAR OF MAO COATINGS ON Al–Cu–Mg ALUMINUM ALLOY

Abstract. Microarc oxidation allows to obtain protective coatings on the surface of aluminum alloys, including those for tribotechnical purposes. The disadvantage is a relatively high friction coefficient, as well as low resistance to shear deformation. Improving the properties of the coatings is possible through their modification by adding various additives to the electrolyte in order to increase the wear resistance of the coatings and reduce sliding friction with various materials. MAO coatings created on a commercial Al–Cu–Mg aluminium alloy were studied; a polymer modifier (finely dispersed fluoroplastic) was added to the base electrolyte in combination with Sintanol from 0.5 to 6 g/l, a total of five coatings. Friction tests were performed on tribotester MFT-5000 (Rtec, USA) in the mode of unidirectional sliding of a silicon carbide ball (diameter 10 mm) on the surface of samples in accordance with the ASTM G99 standard. Optical images of friction tracks and contact spots of the counter-body were obtained on the optical profilometer S neox 3D (Sensofar-Tech, Spain). It was found that the linear wear of the counter-body is no more than 10 µm. The values of the friction coefficient (from 0.4 to 0.6) are on average less than for the ceramic-to-ceramic contact, which is due to the presence of an antifriction modifier. The presence of a modifier in the electrolyte contributes to an increase in the porosity of the ceramic coating. The coating is wear-resistant (wear at the level of roughness) at low concentrations of the modifier. Thus, there is an optimal amount of modifier for these frictional contact conditions, which ensures a decrease in friction, but does not critically increase the porosity of the coating.

Keywords: ceramic coatings, finely dispersed fluoroplastic, friction, wear, scanning electron microscopy

Acknowledgements: the work was carried out within the framework of a large scientific project with financial support from the Ministry of Education and Science of Russia (agreement No. 075-15-2024-535 dated 23.04.2024).

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Aya Alnour Hadi* – Postgraduate Student at Moscow State University of Civil Engineering (National Research University). E-mail: ayaalnourhadi775@gmail.com; *Elena V. Torskaya* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Russian Academy of Sciences, Leading Researcher at Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Professor at Moscow State University of Civil Engineering (National Research University). <https://orcid.org/0000-0001-5654-7441>. E-mail: torskaya@mail.ru; *Vladimir N. Malyshev* – Dr. Sci. (Engineering), Professor at National University of Oil and Gas “Gubkin University”. E-mail: vmal@inbox.ru; *Pavel O. Bukovsky* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Researcher at Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences. E-mail: bukovskiypo@ipmnet.ru; *Tamara I. Muravyeva* – Researcher at Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences. E-mail: muravyeva@list.ru; *Olga O. Shcherbakova* – Cand. Sci. (Engineering), Researcher at Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences. E-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

Contribution of the authors: *Aya Alnour Hadi* – conducting experiments, writing the manuscript; *Elena V. Torskaya* – main idea of the study, analysis of experimental data, editing the manuscript, formulating conclusions; *Vladimir N. Malyshev* – development of the methodology for obtaining and creating materials for the study; *Pavel O. Bukovsky* – development of the experimental study methodology; *Tamara I. Muravyeva* – research using microscopy methods; *Olga O. Shcherbakova* – analysis of the results obtained using microscopy methods.

For citation: Hadi A. A., Torskaya E. V., Malyshev V. N., Bukovsky P. O., Muravyeva T. I., Shcherbakova O. O. Effect of antifriction polymer modifier on friction and wear of MAO coatings on Al–Cu–Mg aluminum alloy. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-tekhnichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 230–240 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-230-240>

Received: 21.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. Алюминий и его сплавы широко используются во многих технологических областях, таких как транспорт (автомобильные и авиационные детали), аэрокосмическая промышленность, строительство, оборонная техника, здравоохранение и др. Это обусловлено его распространенностью, низкой стоимостью, пригодностью ко вторичной переработке, стабильными механическими свойствами при температурах, подходящих для авиационных и космических условий, и высокой прочностью относительно его плотности [1–3]. Однако, несмотря на эти преимущества, низкая твердость алюминия и его сплавов делает их восприимчивыми к коррозии и износу. Поэтому их поверхности необходимо защищать для улучшения механических свойств данных материалов [1].

Целью разработчиков модифицированных покрытий во многих случаях является увеличение износостойкости покрытий и уменьшение коэффициента трения скольжения в паре с различными материалами. Микродуговое оксидирование на поверхностях алюминиевых сплавов обеспечивает хорошую защиту от коррозии, износостойкость и устойчивость к различным видам излучения, однако эти покрытия имеют относительно высокий коэффициент трения и низкое сопротивление сдвиговой деформации [4–7]. Улучшение свойств покрытий возможно при их модификации путем введения в электролит различных добавок либо путем финишной обработки, когда модификаторами насыщается поверхностный, наиболее пористый слой керамики [8–11]. Добавление антифрикционного модификатора непосредственно в электролит позволяет получать МДО-покрытия с улучшенными прочностными свойствами (в том числе износостойкостью) за счет заполнения пор модификатором, в том числе антифрикционными полимерами [12, 13]. Так, использование политетрафторэтилена для заполнения микропор на поверхности покрытия позволяет достичь снижения коэффициента трения, тем самым уменьшая износ и продлевая срок службы покрытия [14, 15].

Цель работы – изучение влияния количества мелкодисперсного полимерного модификатора на трение и износ МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве Д16.

Материалы и методы исследований. При проведении исследования использовали образцы в виде дисков из деформируемого алюминиевого сплава Д16, химический состав которого приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Химический состав сплава Д16

T a b l e 1. Chemical composition of the alloy Al-Cu-Mg aluminium alloy

Химический элемент, мас.% Chemical element, wt.%										Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ni	Al	
0,5	0,5	3,8–4,9	0,3–0,9	1,2–1,8	0,1	0,25	0,15	–	основа / base	2,77

Размеры используемых образцов были следующими: диаметр – 50 мм с лыской длиной 3 мм, толщина – 7 мм. Перед проведением процесса формирования МДО-покрытия диски очищались от загрязнений и притирались на чугунной плите с порошком оксида алюминия зернистостью менее 100 мкм до получения необходимой плоскостности поверхности. После чего они промывались последовательно в проточной воде с моющими средствами, в ацетоне, этиловом спирте и в дистиллированной воде, а затем высушивались на воздухе. Были подготовлены пять серий образцов для формирования покрытий методом МДО в электролите с содержанием различного количества фторопластового порошка «Форум» производства компании «Владфорум» (Россия).

Базовый электролит готовился путем последовательного разведения в дистиллированной воде необходимого количества едкого калия (КОН) и жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ЖСТ) из расчета 2 г/л КОН и 9 г/л ЖСТ. Далее в базовый электролит вводилась суспензия, подготовленная путем смешивания расчетного количества фторопластового порошка «Форум» в изопропиловом спирте с добавлением поверхностно-активного вещества синтанол марки ДС-10

(ТУ 2483-016-71150986-12). Режимы формирования и характеристики подготовленных образцов с МДО-покрытием, включая шероховатость поверхности, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Режимы формирования МДО-покрытий, толщина и шероховатость
T a b l e 2. Modes of MAO coating formation, thickness and roughness

Серия эксперимента Experiment series	Состав электролита Composition of the electrolyte	Время, мин Time, min	Толщина покрытия до механической обработки мкм Coating thickness before machining, μm	Толщина покрытия после притирки, мкм Coating thickness after lapping, μm	Ra, мкм Ra, μm	Rz, мкм Rz, μm
1	БЭ + 0,5 г/л С	60	130–140	90–100	$0,7 \pm 0,05$	$6,4 \pm 0,4$
2	БЭ + 1,0 г/л С	60	130–140	90–100	$1,1 \pm 0,05$	$11,2 \pm 0,9$
3	БЭ + 2,0 г/л С	60	130	100	$0,8 \pm 0,07$	$6,2 \pm 0,4$
4	БЭ + 3 г/л С	60	130	100	$0,9 \pm 0,12$	$6,7 \pm 0,7$
5	БЭ + 6 г/л С	60	120–130	90–100	$3,6 \pm 1,25$	$30,9 \pm 12,9$

П р и м е ч а н и е: БЭ – базовый электролит, С – суспензия.

N o t e: БЭ – basic electrolyte, С – suspension.

Эксперимент на трение и износ проводился на трибометре MFT-5000 (Rtec Instruments Inc., США) по стандартной методике в соответствии с ASTM G99-23¹ по схеме шар – диск. В ходе теста было реализовано однонаправленное сухое скольжение шарика из карбида кремния (диаметр 10 мм) по поверхности образцов (рис. 1) при постоянной нагрузке $F = 10$ Н и линейной скорости $V = 0,1$ м/с. Путь трения составил 1000 м, а время испытания – 10 000 с. Для обеспечения повторяемости и увеличения полезной площади образцов кроме стандартного радиуса дорожки трения, который равен 16 мм, были также проведены тесты с радиусом трека 12 мм для каждого образца. При этом варьировался параметр угловой скорости для сохранения постоянной линейной скорости.

На оптическом профилометре S neox 3D (Sensofar, Испания) были получены оптические изображения дорожек трения (объектив 20 \times) и пятен контакта контр-тела. Сканирование проводилось в конфокальном режиме с автоматизированной сшивкой отдельных кадров в одну область. По полученным изображениям на образцах измерялся изношенный объем всей фрикционной

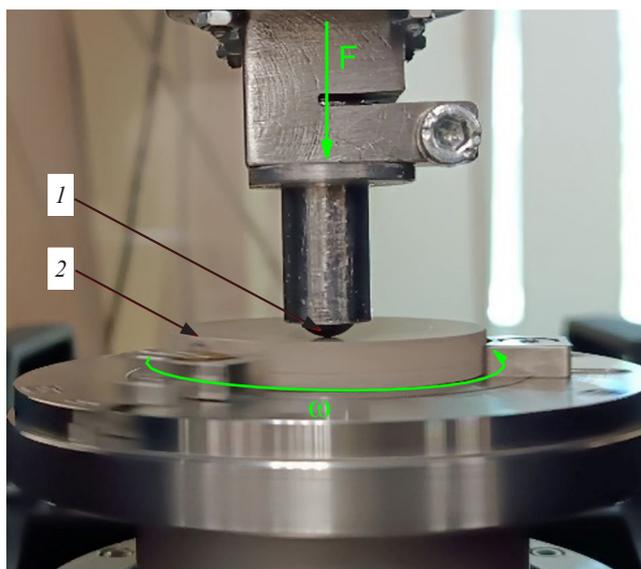


Рис. 1. Схема испытания: 1 – керамический шарик, 2 – образец с МДО-покрытием

Fig. 1. Test scheme: 1 – ceramic ball, 2 – sample with MAO coating

¹ ASTM G99-23. Standard Test Method for Wear and Friction Testing with a Pin-on-Disk or Ball-on-Disk Apparatus. URL: https://img.antpedia.com/standard/files/pdfs_or_a/20231128/ASTM/G%2099%20-%202023.pdf (date of access: 20.05.2025).

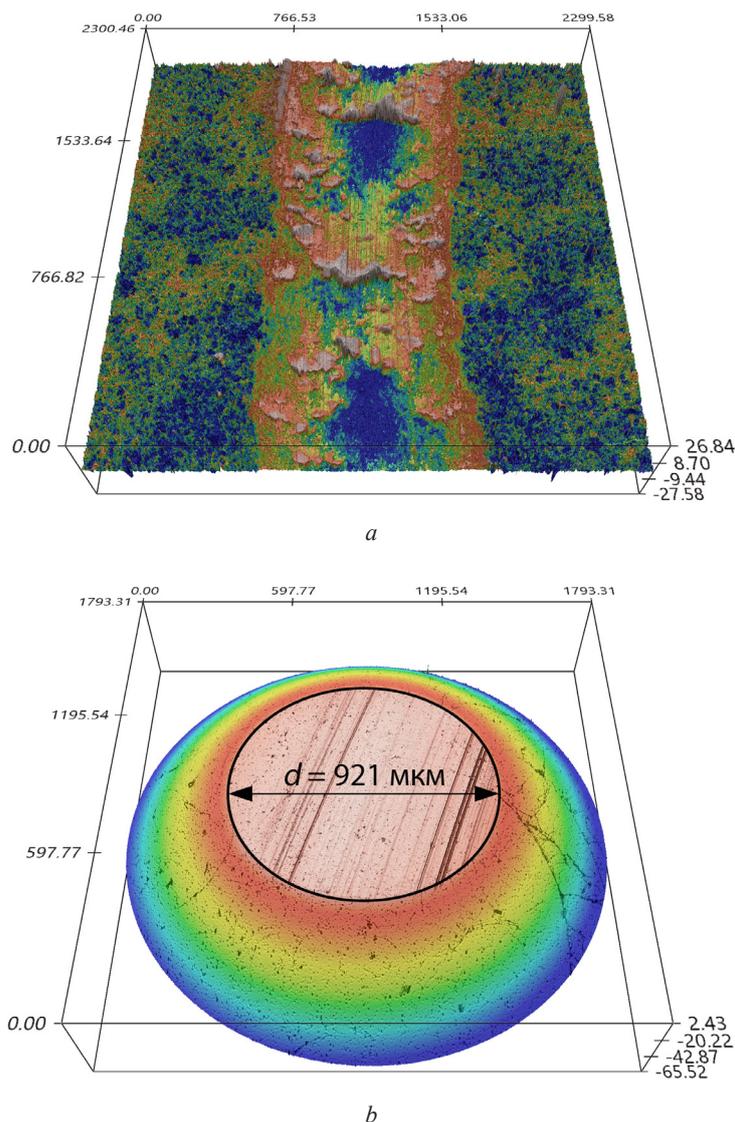
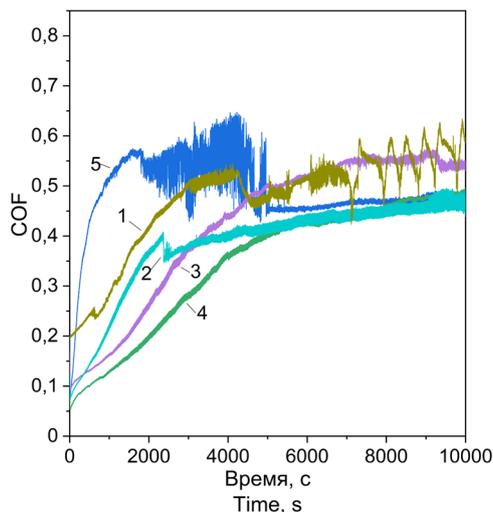


Рис. 2. Профилотрамы зразка 2 і контр-цела пасля выпрабавання: *a* – дарожка трэння на пакрыцці, *b* – шарык
Fig. 2. Profilograms of sample 2 and the counter-body after testing: *a* – friction track on the coating, *b* – ball

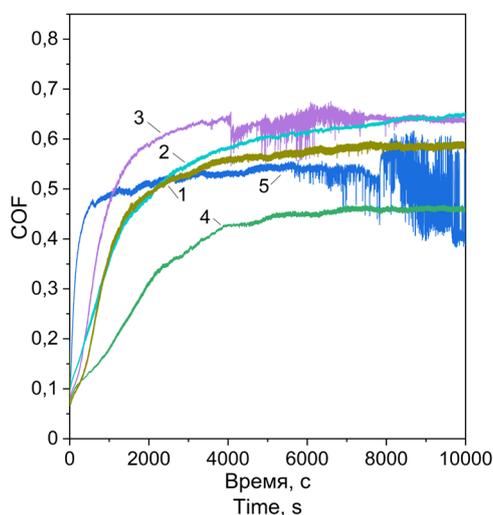
канавкі. На рис. 2 в качестве примера приведены профилотрамы износа дорожки трения (*a*) и шарика (*b*) для образца 2.

Структура образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 650 (FEI, США), оснащенном аналитическим оборудованием EDAX, в том числе энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором (EDS), при ускоряющем напряжении 20 кВ. Поскольку изучаемые керамические МДО-покрытия являются диэлектриками, то при работе был выбран специальный низковакуумный режим исследования. В этом режиме в качестве рабочей среды использовался разреженный водяной пар при остаточном давлении 15–20 Па. Поверхность образцов с МДО-покрытиями изучали как в исходном состоянии, так и после трибологических испытаний.

Результаты и их обсуждение. Для всех образцов были получены зависимости коэффициента трения от времени испытания (рис. 3). Значения коэффициента трения в среднем ниже, чем для контакта керамика-керамика, и находятся в диапазоне от 0,1 до 0,65. Образец 5 (с наибольшим количеством модификатора в электролите) и, отчасти, образцы 1 и 3 имели периоды нестабильности коэффициента трения. Образец 4 продемонстрировал самый низкий и стабильный коэффициент трения (COF = 0,46).



a



b

Рис. 3. Зависимости коэффициента трения от времени испытания для всех исследуемых образцов (цифры 1–5 соответствуют номерам образцов); *a* – радиус дорожки 16 мм, *b* – радиус дорожки 12 мм
 Fig. 3. Dependences of friction coefficient on the test time for all samples (numbers 1–5 correspond to sample numbers); *a* – track radius 16 mm, *b* – track radius 12 mm

Результаты по трению и износу образцов и шариков сведены в табл. 3. Следует отметить, что износ контр-тела растет с увеличением количества модификатора в электролите. Минимальный износ покрытия зафиксирован для образца 4, который также показал лучший коэффициент трения. Полученные результаты можно объяснить, используя результаты, полученные методами микроскопии.

Таблица 3. Результаты испытаний на трение и износ

Table 3. Results of friction and wear tests

Серия эксперимента Experiment series	Износ дорожки трения, мм ³ Friction track wear, mm ³	Износ шарика, мм ³ Ball wear, mm ³	Коэффициент трения (μ) Coefficient of friction (μ)
1	0,902 ± 0,278	0,00 439 ± 0,0006	0,55 ± 0,024
2	0,548 ± 0,0388	0,00 558 ± 0,0002	0,53 ± 0,073
3	1,093 ± 0,106	0,00 655 ± 0,0009	0,60 ± 0,032
4	0,441 ± 0,037	0,00 739 ± 0	0,46 ± 0
5	1,089 ± 0,149	0,0625 ± 0,0418	0,50 ± 0,024

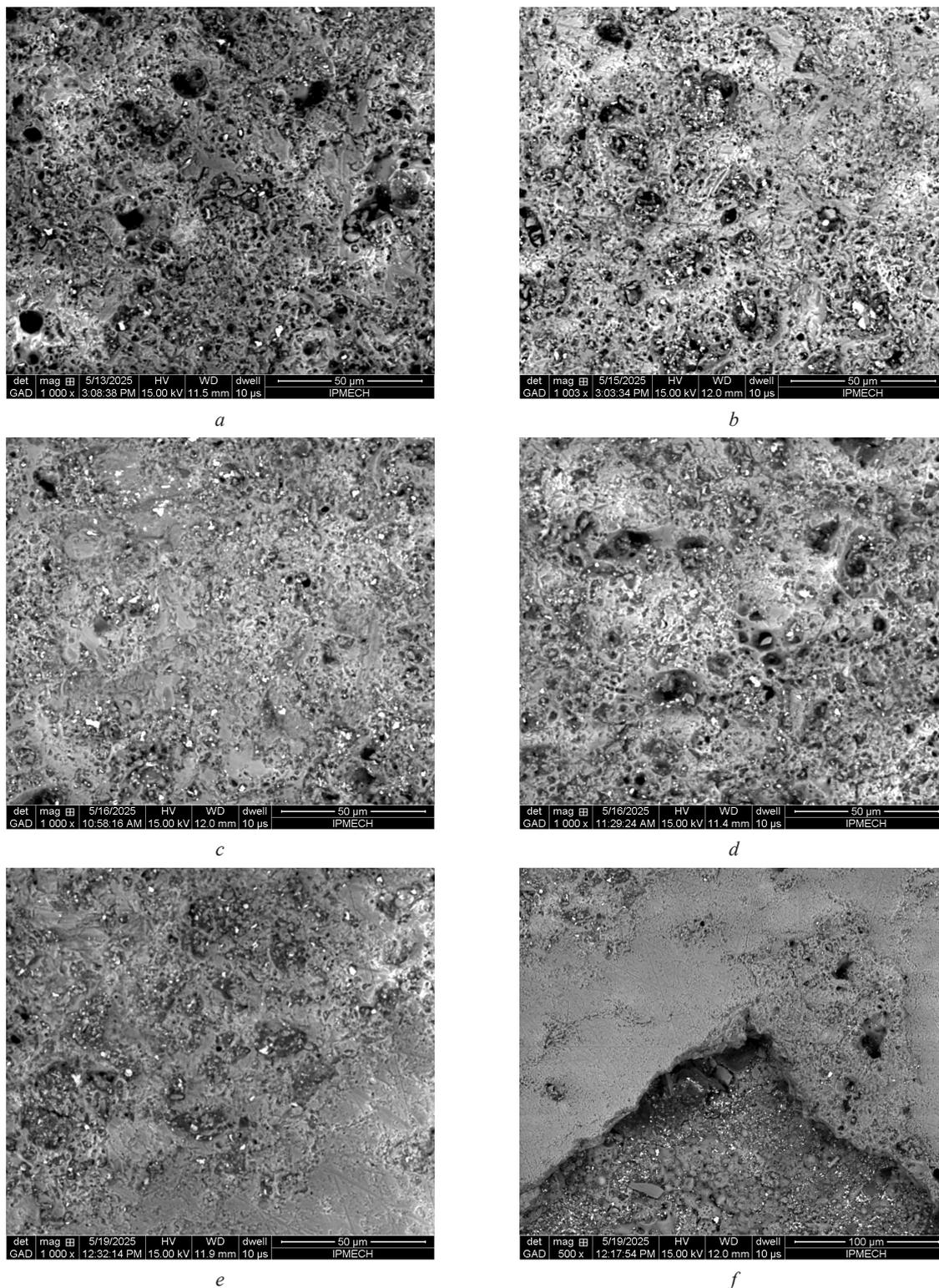


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхностей образцов 1–5 (*a–e* соответственно), $1000\times$, и поверхности образца 5 (*f*), $500\times$

Fig. 4. SEM images of the surfaces of samples 1–5 (*a–e*, respectively) at $1000\times$, and the surface of sample 5 (*f*) at $500\times$

На рис. 4 показано, насколько различается поверхность образцов в зависимости от количества модификатора в электролите. Для всех образцов использовано увеличение $1000\times$ (*a–e*). Образец 5 имел поверхностные дефекты, наилучшим образом отображаемые при $500\times$ (*f*). Поры, характерные для керамических покрытий, имеют разные формы и размеры.

В табл. 4 представлены результаты EDS-анализа исходных покрытий. Наличие в составе антифрикционного полимера можно идентифицировать по содержанию фтора, который присутствует во всех образцах. Причем нет четкой корреляции между количеством модификатора в электролите и фтора в поверхностных слоях образца (больше всего фтора в образцах с наименьшим и наибольшим содержанием модификатора в электролите).

Таблица 4. Содержание химических элементов в исходных покрытиях
 Table 4. Content of chemical elements in the initial coatings

Серия эксперимента Experiment series	Химический элемент, мас.% Chemical element, wt.%										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	K	Fe	Cu
1	16,86	40,15	1,31	1,92	0,92	22,61	11,10	1,07	2,71	0,68	0,68
2	17,49	37,41	0,73	1,27	0,89	26,66	9,59	1,03	2,26	1,49	1,17
3	17,74	37,11	0,46	2,01	0,50	20,01	13,19	0,58	3,58	2,79	1,85
4	25,11	35,66	1,12	2,03	0,84	20,29	8,99	0,82	2,34	1,57	1,24
5	19,84	38,59	1,30	1,06	0,57	21,43	12,41	0,97	2,06	1,18	0,59

На рис. 5 показаны существенные различия в рельефе дорожек образцов 1 и 5, выбранных для анализа из-за содержания минимального и максимального количества модификатора в элек-

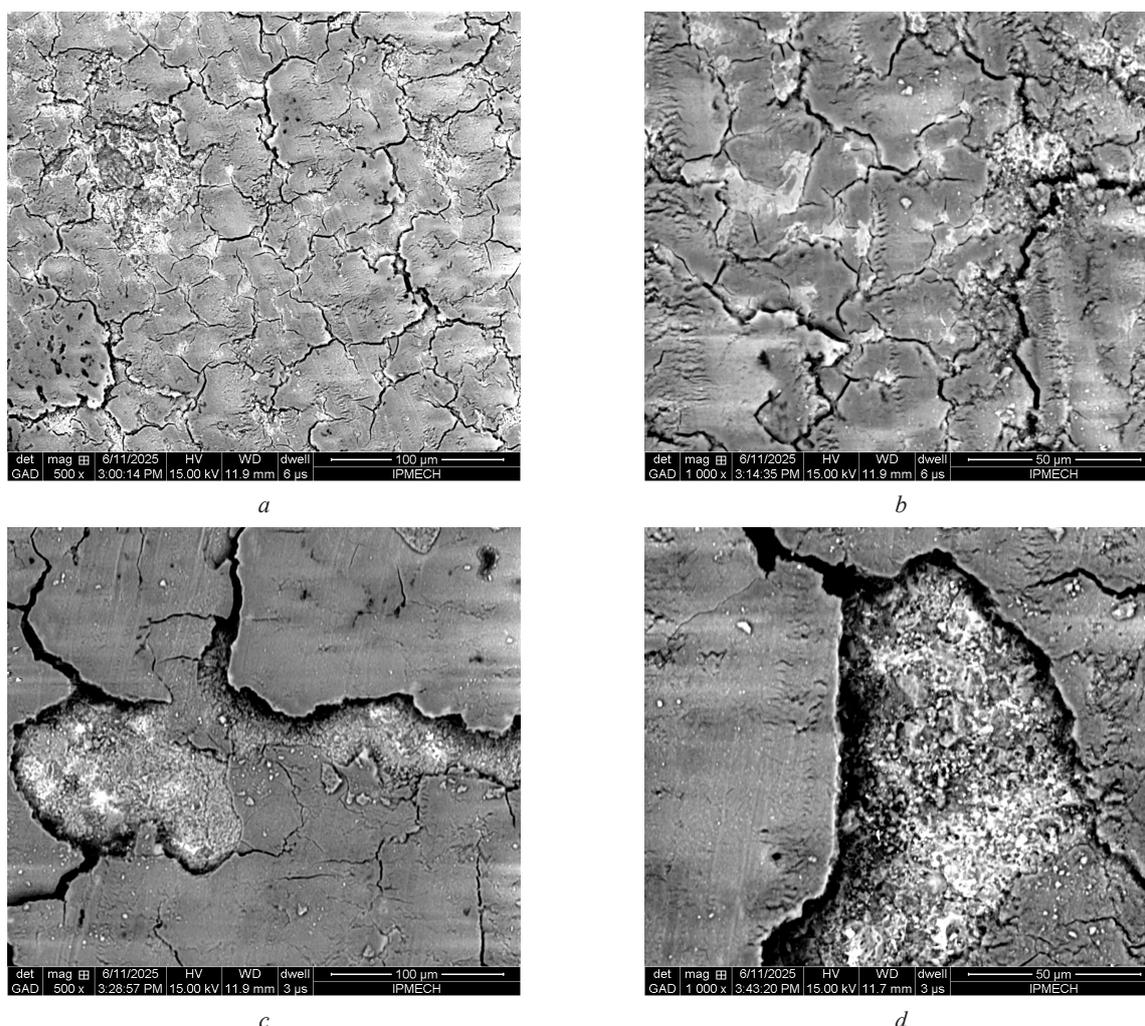


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхностей дорожек трения образцов 1 (a, b) и 5 (c, d);
 a, c – 500^x и b, d – 1000^x

Fig. 5. SEM images of surfaces of friction tracks of samples 1 (a, b) and 5 (c, d);
 a, c – 500^x and b, d – 1000^x

тролите и примерно одинакового количества фтора в поверхностных слоях до трения. На СЭМ-изображениях наблюдаются характерные признаки разрушения (локальные трещины). При этом отмечается общее сглаживание поверхности по сравнению с исходным состоянием, что может быть обусловлено абразивным износом и/или деформацией в процессе трения. Для образца 5 характерно образование крупных локальных трещин, приводящее к отслаиванию верхних слоев покрытия. Очевидно, это связано с изначальной дефектностью поверхности. Следует отметить, что химический анализ областей 1 и 2, изначально находившихся под поверхностью и открытых в результате разрушения, показал наличие фтора (табл. 5).

Т а б л и ц а 5. Содержание элементов на поверхности дорожки трения

T a b l e 5. Content of elements on the friction track

Образец, увеличение Sample, magnification	Исследованный участок Investigated area	Химический элемент, мас.% Chemical element, wt.%										
		C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	K	Fe	Cu
1, 1000 ^x	1	4,22	45,63	0,97	0,98	0,86	28,78	13,19	1,58	2,24	0,49	1,06
	2	1,08	41,69	0,93	0,41	1,14	42,18	9,19	2,04	0,83	0,22	0,29
	3	4,73	48,55	1,05	0,75	0,74	25,01	14,33	1,29	2,22	0,39	0,94
	4	2,36	41,57	0,66	0,83	0,88	35,19	11,99	1,68	2,58	0,64	1,62
	Весь / All	6,24	47,11	1,48	1,13	0,81	25,63	13,29	1,48	2,15	0,23	0,45
5, 1000 ^x	1	1,02	40,87	0,77	1,30	0,67	28,50	16,66	1,62	3,66	0,92	4,01
	2	0,93	42,68	0,17	0,46	0,40	34,70	11,58	1,02	4,02	0,90	3,14
	3	2,63	48,78	1,55	0,79	0,77	30,12	11,09	1,60	1,37	0,39	0,91
	Весь / All	3,10	47,31	1,25	0,73	0,66	31,63	10,84	1,41	1,77	0,26	1,04

Заклучение. Таким образом, введение модификатора в электролит при формировании МДО-покрытий приводит к появлению в покрытиях антифрикционной добавки и снижению коэффициента трения. При этом количество полимера не находится в четкой корреляции с количеством модификатора в электролите. Наибольшее из рассмотренных количество модификатора приводит к дефектности поверхностного слоя и его разрушению при трении. Зависимость объемного износа от концентрации добавок имеет нелинейный характер: наблюдается его уменьшение при увеличении концентрации до 3 г/л. Следовательно, для данных условий фрикционного контакта существует оптимальная концентрация модификатора, обеспечивающая снижение трения, при этом не приводящая к критическому увеличению пористости покрытия и, как следствие, к повышенному износу. Важным результатом является также наличие антифрикционной добавки в подповерхностных слоях покрытия, что обуславливает стабильное значение коэффициента трения в процессе изнашивания.

Список использованных источников

1. Structure, friction and wear of AlZn5.5MgCu based PEO coatings modified by diamond nanoparticles and silver micropowder / E. Torskaya, I. Shkalei, A. Morozov [et al.] // Tribology International. – 2025. – Vol. 203. – P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.110417>
2. Incremental fatigue damage modeling of 7050-T7 aluminum alloy at stress-raisers / S. Lindström, J. Moverare, D. Leidermark [et al.] // International Journal of Fatigue. – 2022. – Vol. 161, iss. 1–2. – Art. ID 106878. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.106878>
3. Growth mechanism and performance of MAO-AO composite coating obtained by two-stage process / Z. Fan, H. Lu, p. Liu [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, iss. 22, part A. – P. 44993–45005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.337>
4. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process–Processing, Properties, and Applications / S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione [et al.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, № 6. – Art. ID 1375. <https://doi.org/10.3390/nano11061375>
5. Micro-Arcs Oxidation Layer Formation on Aluminium and Coatings Tribological Properties – A Review / L. Rodriguez, J.-Y. Paris, J. Denape, K. Delbé // Coatings. – 2023. – Vol. 13, № 2. – Art. ID 373. <https://doi.org/10.3390/coatings13020373>
6. The Characterization of Coatings Formed on As-Cast Al, Al–Si, and Al–Ca Aluminum Substrates by Plasma Electrolytic Oxidation / N. V. Letyagin, T. K. Akopyan, A. A. Sokorev [et al.] // Metals. – 2023. – Vol. 13, № 9. – Art. ID 1509. <https://doi.org/10.3390/met13091509>

7. Surface characteristics underpinning fretting wear performance of heavily loaded duplex chameleon/PEO coatings on Al / M. Lin, A. Nemcova, A. A. Voevodin [et al.] // *Tribology International*. – 2021. – Vol. 154. – Art. ID 106723. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106723>
8. Processing and Tribological Properties of PEO Coatings on AlZn5.5MgCu Aluminium Alloy with Incorporated Al–Cu–Fe Quasicrystals / E. V. Torskaya, A. V. Morozov, V. N. Malyshev, O. O. Shcherbakova // *Ceramics*. – 2023. – Vol. 6, № 2. – P. 858–871. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020049>
9. Plasma electrolytic oxidation of aluminium in electrolytes containing various concentrations of carbon black nanoparticles / L. Magniez, C. Da Silva Tusch, S. Fontana [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2023. – Vol. 473. – Art. ID 129990. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129990>
10. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys / L. Pezzato, M. Rigon, A. Martucci [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 366. – P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.023>
11. PEO-Chameleon as a potential protective coating on cast aluminum alloys for high-temperature applications / A. Shirani, T. Joy, A. Rogov [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 397. – Art. ID 126016. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126016>
12. Self-Lubricating PEO–PTFE Composite Coating on Titanium / L. Ren, T. Wang, Z. Chen [et al.] // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, № 2. – P. 170. <https://doi.org/10.3390/met9020170>
13. Influence of ceramic coating pores on the Tribological performance of PEO–PTFE composite coatings on the Ta–12W alloy / L. Liu, L. Wang, J. Pan [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 441. – Art. ID 128592. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128592>
14. Effect of current density and polytetrafluoroethylene on the properties of micro-arc oxide coating of pure aluminum International / J. Chen, W. Li, J. Xu [et al.] // *Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2023. – Vol. 20, № 5. – P. 2860–2873. <https://doi.org/10.1111/ijac.14412>
15. Influence of surface microstructure on tribological properties of PEO-PTFE coating formed on aluminum alloy / C. Lu, X. Feng, J. Yang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 364. – P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.064>

References

1. Torskaya E., Shkalei I., Morozov A., Stepanov F., Malyshev V., Svistkov A. Structure, friction and wear of AlZn5.5MgCu based PEO coatings modified by diamond nanoparticles and silver micropowder. *Tribology International*, 2025, vol. 203, pp. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.110417>
2. Lindström S., Moverare J., Leidermark D., Ansell H., Kapidžić Z. Incremental fatigue damage modeling of 7050-T7 aluminum alloy at stress-raisers. *International Journal of Fatigue*, 2022, vol. 161, iss. 1–2, art. ID. 106878. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.106878>
3. Fan Z., Lu H., Liu p., Pan H., Ding Y., Xu G., Tu N. Growth mechanism and performance of MAO-AO composite coating obtained by two-stage process. *Ceramics International*, 2024, vol. 50, iss. 22, part A, pp. 44993–45005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.337>
4. Sikdar S., Menezes P. V., Maccione R., Jacob T., Menezes P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process–Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 6, art. ID 1375. <https://doi.org/10.3390/nano11061375>
5. Rodriguez L., Paris J.-Y., Denape J., Delbé K. Micro-Arcs Oxidation Layer Formation on Aluminium and Coatings Tribological Properties – A Review. *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 2, art. ID 373. <https://doi.org/10.3390/coatings13020373>
6. Letyagin N. V., Akopyan T. K., Sokorev A. A., Sviridova T. A., Cherkasov S. O., Mansurov Y. N. The Characterization of Coatings Formed on As–Cast Al, Al–Si, and Al–Ca Aluminum Substrates by Plasma Electrolytic Oxidation. *Metals*, 2023, vol. 13, no. 9, art. ID 1509. <https://doi.org/10.3390/met13091509>
7. Lin M., Nemcova A., Voevodin A. A., Korenyi-Both A., Liskiewicz T. W., Laugel N., Yerokhin A. Surface characteristics underpinning fretting wear performance of heavily loaded duplex chameleon/PEO coatings on Al. *Tribology International*, 2021, vol. 154, art. ID 106723. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106723>
8. Torskaya E. V., Morozov A. V., Malyshev V. N., Shcherbakova O. O. Processing and Tribological Properties of PEO Coatings on AlZn5.5MgCu Aluminium Alloy with Incorporated Al–Cu–Fe Quasicrystals. *Ceramics*, 2023, vol. 6, no. 2, pp. 858–871. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020049>
9. Magniez L., Da Silva Tusch C., Fontana S., Cahen S., Martin J., Hérold C., Henrion G. Plasma electrolytic oxidation of aluminium in electrolytes containing various concentrations of carbon black nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 473, art. ID 129990. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129990>
10. Pezzato L., Rigon M., Martucci A., Brunelli K., Dabalà M. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 366, pp. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.023>
11. Shirani A., Joy T., Rogov A., Lin M., Yerokhin A., Mogonye J.-E., Berman D. PEO-Chameleon as a potential protective coating on cast aluminum alloys for high-temperature applications. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 397, art. ID 126016. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126016>
12. Ren L., Wang T., Chen Z., Li Y., Qian L. Self-Lubricating PEO–PTFE Composite Coating on Titanium. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 2, art. ID 170. <https://doi.org/10.3390/met9020170>

13. Liu L., Wang L., Pan J., Wu Z., Ye Z., Wang C. Influence of ceramic coating pores on the Tribological performance of PEO–PTFE composite coatings on the Ta–12W alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 441, art. ID 128592. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128592>
14. Chen J., Li W., Xu J., Bai Z., Wang C., Wang S. Effect of current density and polytetrafluoroethylene on the properties of micro-arc oxide coating of pure aluminum. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, vol. 20, no. 5, pp. 2860–2873. <https://doi.org/10.1111/ijac.14412>
15. Lu C., Feng X., Yang J., Jia J., Yi G., Xie E., Sun Y. Influence of surface microstructure on tribological properties of PEO-PTFE coating formed on aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 364, pp. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.064>

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-241-251>

УДК 541.68:678.074



Оригинальная статья

**Т. Е. Суханова¹, М. Э. Вылегжанина¹, В. А. Лапицкая^{2*}, Т. А. Кузнецова²,
В. М. Светличный¹, И. В. Гофман¹, А. Л. Диденко¹, В. В. Кудрявцев¹, Р. Э. Трухан²**

¹Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений»,

Большой проспект Васильевского острова, 31, 199004, Санкт-Петербург, Российская Федерация

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ НА МОРФОЛОГИЮ
И СВОЙСТВА ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИУРЕТАНИМИДОВ
МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Аннотация. Проведены исследования влияния подложки на структуру и свойства пленок сополиуретанимидов (соПУИ) с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), наноиндентирования и деформационно-прочностных испытаний. Установлено, что морфология поверхности пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)(СОДп) более однородна по сравнению с соПУИ (P-AltТДИ-Р)(СОДп). Пленки характеризуются крайне низкой жесткостью (модуль упругости составил 3,6–3,7 МПа, прочность – ниже 4 МПа). Методом наноиндентирования установлено, что у первого соПУИ одновременно существуют две фазы: первая, условно называемая «аморфной» ($E = 30–40$ МПа), и вторая условно называемая «частично упорядоченной» ($E = 10–25$ ГПа). Микротвердость для соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп находится в диапазоне от 2 до 4 МПа. С помощью АСМ определено, что наибольшая величина силы адгезии и соответственно удельная поверхностная энергия наблюдаются у соПУИ (P-2300ТДИ-Р)(СОДп). Проведены механические испытания и получены деформационные кривые пленок соПУИ, нанесенных на разные подложки. Показано, что морфология и степень шероховатости поверхности пленок, бывшей в процессе приготовления в контакте с подложкой, существенно зависят от природы подложки. Полученные результаты могут быть использованы для создания антифрикционных покрытий, мембран для перапорационного выделения ароматических углеводородов из жидких смесей алифатических и ароматических углеводородов, что актуально для нефтехимической технологии. Данные синтезированные материалы могут применяться в качестве мембран для разделения смесей газов азот/углекислый газ в целях улавливания углекислого газа из топочных газов тепловых электростанций, конструкционных термоэластопластов типа полиуретанов для 3D-печати, а также подложек с контролируемой адгезией для удержания микрообъектов.

Ключевые слова: сополиуретанимиды, нанокompозиты, атомно-силовая микроскопия, морфология, шероховатость, силы адгезии

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф16Р-142) и продолжена в рамках научно-исследовательской работы по Государственному заданию «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий» на 2024–2027 годы (регистрационный номер проекта 1023031700040-5-1.4.4).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Суханова Татьяна Евгеньевна – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0009-0000-8872-3454>. E-mail: tat_sukhanova@bk.ru; Вылегжанина Милана Эрнестовна – научный сотрудник лаборатории морфологии полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0002-4334-7595>. E-mail: v.e.milana@gmail.com; Лапицкая Василина Александровна – кандидат технических наук, доцент, заместитель заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-3245-5945>. E-mail: vasilinka.92@mail.ru; Кузнецова Татьяна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент. <https://orcid.org/0000-0002-3993-3559>; Светличный Валентин Михайлович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, руководитель лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>. E-mail: valsvet@hq.macro.ru; Гофман Иосиф Владимирович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многомасштабного экспе-

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

риментального исследования и моделирования полимерных композитов на основе перспективных термопластов для промышленного применения Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0002-1939-2660>. E-mail: gofman@imc.macro.ru; Диденко Андрей Леонидович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0003-4285-7734>. E-mail: vanilin72@yandex.ru; Кудрявцев Владислав Владимирович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>. E-mail: kudryav@hq.macro.ru; Трухан Руслан Эдуардович – младший научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-9565-9232>. E-mail: ruslan.trukhan@mail.ru

Вклад авторов: Суханова Татьяна Евгеньевна – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, сбор и систематизация данных, интерпретация результатов исследования, написание текста рукописи, формулировка выводов; Вылегжанина Милана Эрнестовна – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных; Лапицкая Василина Александровна – разработка дизайна экспериментального исследования, проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных, написание текста рукописи, формулировка выводов; Кузнецова Татьяна Анатольевна – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных; Светличный Валентин Михайлович – разработка дизайна экспериментального исследования, сбор и систематизация данных; Гофман Иосиф Владимирович – проведение инструментальных исследований, интерпретация результатов исследования; Диденко Андрей Леонидович – получение образцов, проведение экспериментальных исследований, интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; Кудрявцев Владислав Владимирович – интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; Трухан Руслан Эдуардович – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных.

Для цитирования: Оценка влияния природы подложки на морфологию и свойства пленок модифицированных сополиуретанимидов методом атомно-силовой микроскопии / Т. Е. Суханова, М. Э. Вылегжанина, В. А. Лапицкая [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 241–251. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-241-251>

Поступила в редакцию: 21.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original article

Tatiana E. Sukhanova¹, Milana E. Vylegzhanina¹, Vasilina A. Lapitskaya^{2*},
Tatyana A. Kuznetsova², Valentin M. Svetlichny¹, Iosif V. Gofman¹, Andrey L. Didenko¹,
Vladislav V. Kudryavtsev¹, Ruslan E. Trukhan²

¹Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of the National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds,
31, Bolshoj prospect of Vasilievsky island, 199004, Saint-Petersburg, Russian Federation
²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, P. Brovka St., 220072, Minsk, Republic of Belarus

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SUBSTRATE ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF MODIFIED COPOLYURETHANEIMIDE FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Abstract. The effect of the substrate nature on the structure and properties of copolyurethaneimide (coPUI) films has been studied using atomic force microscopy (AFM), nanoindentation, and strain-strength testing. It was found that the morphology of the surface of the films of coPUI (R-2300TDI-R)(SODp) is more homogeneous than coPUI (R-AltTDI-R)(SODp). The films are characterized by extremely low rigidity (elastic modulus – 3.6–3.7 MPa, strength – below 4 MPa). Using the nanoindentation method, it was found that the first coPUI has two phases simultaneously – one conventionally called “amorphous” ($E = 30\text{--}40$ MPa), and the second conventionally called “partially ordered” ($E = 10\text{--}25$ GPa). Microhardness for the coPUI (R-2300TDI-R)SODp is in the range from 2 to 4 MPa. Using AFM it was determined that the highest value of the adhesion force and, accordingly, the specific surface energy is observed in coPUI (R-2300TDI-R)(SODp). Mechanical tests were carried out and the deformation curves of the coPUI films deposited on different substrates were obtained. It is shown that the morphology and degree of surface roughness of films that were in contact with the substrate during the preparation process significantly depend on the nature of the substrate. The synthesized materials can be used in creation of anti-friction coatings, membranes for the first-generation separation of aromatic hydrocarbons from liquid mixtures of aliphatic and aromatic hydrocarbons, which is important for petrochemical technology; as membranes for separating nitrogen/carbon dioxide gas mixtures in order to capture carbon dioxide from flue gases of thermal power plants; structural thermoplastics such as polyurethanes for 3D printing, as well as substrates with controlled adhesion to hold microobjects.

Keywords: copolyurethaneimides, nanocomposites, atomic force microscopy, morphology, roughness, adhesion forces

Acknowledgements: the work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants no. F16R-142) and continued as part of research under the State Assignment “Polymer and composite materials for advanced technologies” at 2024–2027 (project registration number 1023031700040-5-1.4.4).

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Tatiana E. Sukhanova* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Laboratory for the synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0009-0000-8872-3454>. E-mail: tat_sukhanova@bk.ru; *Milana E. Vylegzhanina* – Researcher of the Laboratory of polymer morphology at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0002-4334-7595>. E-mail: v.e.milana@gmail.com; *Vasilina A. Lapitskaya* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Deputy Head 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/0000-0002-3245-5945>. E-mail: vasilinka.92@mail.ru; *Valentin M. Svetlichny* – Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Head of the Laboratory for the synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>. E-mail: valsvet@hq.macro.ru; *Iosif V. Gofman* – Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory for large-scale experimental research and modeling of polymer composites based on promising thermoplastics for industrial applications at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0002-1939-2660>. E-mail: gofman@imc.macro.ru; *Andrey L. Didenko* – Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory for the synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0003-4285-7734>. E-mail: vanilin72@yandex.ru; *Vladislav V. Kudryavtsev* – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>. E-mail: kudryav@hq.macro.ru; *Ruslan E. Trukhan* – Junior 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/0000-0002-9565-9232>. E-mail: ruslan.trukhan@mail.ru

Contribution of the authors: *Tatiana E. Sukhanova* – substantiation of the concept, design development of experimental research, collection and systematization of data, interpretation of research results, writing the text of the manuscript, formulation of conclusions; *Milana E. Vylegzhanina* – conducting instrumental research, collecting and systematizing data; *Vasilina A. Lapitskaya* – experimental research design, instrumental research, data collection and systematization, comparative analysis, manuscript text writing, formulation of conclusions; *Valentin M. Svetlichny* – design development of experimental research, collection and systematization of data; *Iosif V. Gofman* – conducting instrumental research, interpretation of research results; *Andrey L. Didenko* – sample preparation, conducting experimental research, interpreting research results, editing the text of the manuscript; *Vladislav V. Kudryavtsev* – interpretation of research results, editing of the text of the manuscript; *Ruslan E. Trukhan* – instrumental research, data collection and systematization.

For citation: Sukhanova T. E., Vylegzhanina M. E., Lapitskaya V. A., Kuznetsova T. A., Svetlichny V. M., Gofman I. V., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Trukhan R. E. Evaluation of the influence of the nature of the substrate on the morphology and properties of modified copolyurethaneimide films by atomic force microscopy. *Vesti Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-tekhnichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 241–251 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-241-251>

Received: 21.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. Для создания полимерных материалов нового поколения на основе многокомпонентных систем необходимо изучение морфологии, механических и иных свойств этих систем в субмикронном и наномасштабном диапазонах. Известно, что поверхностные слои полимерных объектов существенно отличаются по свойствам от их объема. Данные слои играют решающую роль в различных приложениях, особенно при использовании в качестве пленок и покрытий [1]. В последние годы для исследования поверхности твердотельных объектов успешно применяются различные зондовые методы, среди которых наиболее популярны атомно-силовая микроскопия (АСМ) и наноиндентирование (НИ) [2–4]. Первый упомянутый метод не заменим при изучении различных поверхностных явлений. АСМ позволяет оценить не только шероховатость поверхности, но и распознать различные локализованные фазы, выявить распределение сил трения по поверхности и оценить трибологические характеристики полимерных материалов в микро- и наномасштабе.

Мультиблочные (сегментированные) сополимеры – это блок-сополимеры, содержащие жесткий блок мономера А и гибкоцепной полимерный блок (В)_k ([А – (В)_k]_n) [2, 5]. Изменяя химическую структуру и соотношение жестких и гибких блоков в сополиуретанидах (соПУИ), можно изменять структуру, морфологию, механические и термические свойства [6–9]. Модификация мультиблочных соПУИ введением наноразмерных добавок углерода и халькогенидов направлена на расширение температурного диапазона их применения без потери эластичности [10].

Наконец, на основе мультиблочных соПУИ планируется получать новое поколение материалов – термоэластопласты, обладающие уникальной резиноподобной эластичностью в широком диапазоне температур и более высокой термостойкостью, чем термопластичные полиуретаны [2, 10]. Модификация сополиуретанидов дает возможность существенно повысить многие их характеристики. Например, применение наночастиц графена или дисульфида вольфрама позволяет управлять теплостойкостью и динамическими механическими свойствами мультиблочных соПУИ [11]. Влиять на свойства соПУИ можно также и через блочную структуру полимера [12, 13]. В [12] показана, возможность перехода между эластомером и термопластом путем изменения относительного содержания блоков в материале.

В данной работе с помощью атомно-силовой микроскопии, наноиндентирования и деформационно-прочностных испытаний определяли влияние природы подложки на микроструктуру, шероховатость поверхности, силы адгезии и физико-механические свойства пленок различных модифицированных соПУИ, состоящих из макромолекул различной длины.

Материалы и методы исследования. Объектами изучения стали пленки соПУИ различного состава. В ходе исследования определяли морфологию «свободной» (к воздуху) и «замкнутой» (к подложке) поверхности пленок соПУИ. Синтез соПУИ осуществляли на основе диангида 1,3-бис(3',4'-дикарбокси-фенокси)-бензола (диангидрид Р) и диамина 4,4'-аминофенокси(дифенил)а (СОДп) (матрица 50), 4,4'-аминофенокси(дифенил)а (ОДФО) с эфирными фрагментами на основе алифатического сополиэфира Alt, вторично терминированного 2,4-толуилен-диизоцианатом (ТДИ) и сополимера (Р-ТДИ2700-Alt-ТДИ 2700-Р)СОДп. Пленки соПУИ (Р-AltТДИ-Р)СОДп и (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р содержат имидные фрагменты Р-СОД-Р или Р-СОД-Р-СОД-Р, а соПУИ (Р-AltТДИ-Р)ОДФО имеют в составе гетероароматические фрагменты Р-ОДФО-Р. Для всех трех типов соПУИ в качестве алифатической развязки был использован неопентилгликоль адипат – гексаметиленгликоль адипат (M_n = 900). Детали синтеза изучаемых соПУИ изложены в [11, 12].

Исследования морфологии поверхности, шероховатости, силы адгезии проведены с использованием АСМ модели NT-206 (Беларусь). Применяли кремниевый зонд V-образного типа марки NSC11 (MicroMasch, Эстония) с радиусом закругления 10 нм и жесткостью консоли 3 Н/м. Локальные физико-механические свойства определяли на наноинденторе Hysitron 750 Ubi (Bruker, США).

По результатам механических испытаний на универсальной установке AG-100kNXPlus (Shimadzu Corp., Япония) в режиме одноосного растяжения определяли модуль упругости (E), прочность при растяжении (σ_р), предельную деформацию до разрушения (ε_р), в зависимости от преобладающего механизма реализации деформационного процесса – предел вынужденной эластичности (σ_в) либо предел пластичности (σ_п) синтезированных образцов. Эти характеристики сравнивали со значениями локального модуля упругости, микротвердости, полученными методом НИ, что впервые позволило провести сравнение механических характеристик термоэластопластов на нанометровом и макроуровнях.

Результаты и их обсуждение. Морфология поверхности пленок соПУИ матрицы (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) однородна, ее шероховатость наименьшая из всех исследованных образцов и составляет 1,1 нм. Матрица (Р-AltТДИ-Р)(СОДп) имеет шероховатость 4,6 нм и в режиме латеральных сил состоит из контрастных областей – микрофаз, что обуславливает ее неоднородность в отношении сил трения и адгезии.

Результаты механических испытаний пленок сегментного соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп), приготовленных методом отливки растворов на плоские подложки двух типов – стекло и фторопласт, приведены в табл. 1, а деформационные кривые – на рис. 1.

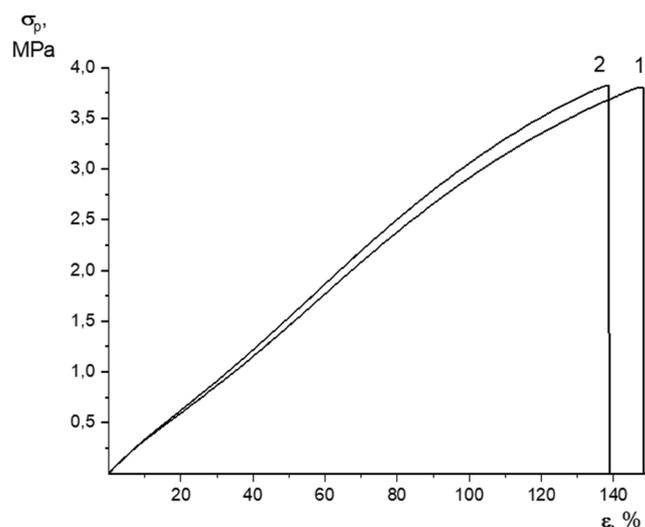
Т а б л и ц а 1. Механические характеристики пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп, полученных на разных подложках

Table 1. Mechanical characteristics of films coPUI (R-2300TDI-R)(SODp) obtained on different substrates

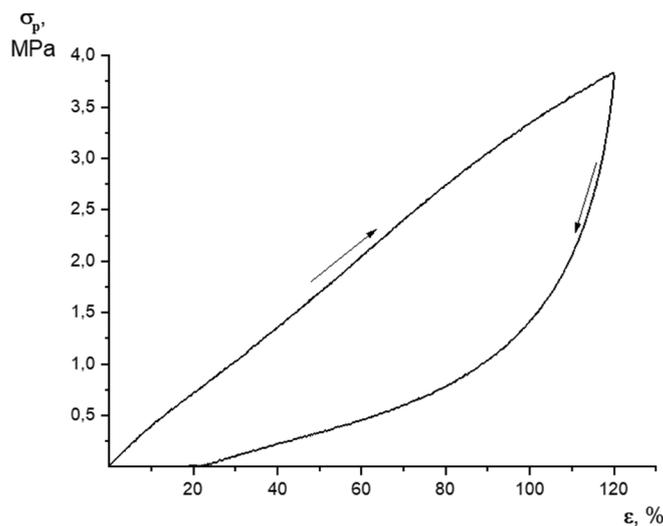
Тип подложки Type of substrate	Модуль упругости, E , МПа Modulus of elasticity, E , МПа	Предел вынужденной эластичности, σ_p , МПа* Limit of forced elasticity, σ_p , МПа*	Прочность при растяжении, σ_p , МПа Tensile strength, σ_p , МПа	Предельная деформация до разрушения, ϵ_p , % Maximum deformation before fracture, ϵ_p , %
Стекло Glass	$3,62 \pm 0,19$	$\sim 0,35$	$3,8 \pm 0,3$	148 ± 14
Фторопласт Fluoroplast	$3,76 \pm 0,20$	$\sim 0,36$	$3,8 \pm 0,3$	139 ± 6

*Переход через предел вынужденной эластичности для испытанных материалов выражен очень слабо на деформационных кривых, поэтому для этой величины приведены лишь приблизительные, оценочные значения.

*The transition over the forced elasticity limit for the tested materials is very poorly expressed on the deformation curves, therefore, only approximate, estimated values are given for this value.



a



b

Рис. 1. Деформационные кривые (a) испытанных пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп (1 – отливка на стекло, 2 – отливка на фторопласт) и циклическая деформационная кривая (b) пленки соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп

Fig.1. Deformation curves (a) of the tested films coPUI (R-2300TDI-R)SODp (1 – casting on glass, 2 – casting on fluoroplastic) and the cyclic deformation curve (b) of the film coPUI (R-2300TDI-R)(SODp)

Сравнение деформационных кривых на рис. 1, *a* показывает, что синтезированные пленки характеризуются крайне низкой жесткостью (см. табл. 1, модуль упругости E – 3,6–3,7 МПа, прочность σ_p – ниже 4 МПа). Заметных различий в свойствах двух материалов, приготовленных на разных подложках, не зарегистрировано ни на количественном, ни на качественном уровне (см. табл. 1). Для пленок характерен процесс однородного деформирования, при этом преобладающим механизмом деформирования является, по-видимому, реализация высокоэластичности. В пользу этой гипотезы свидетельствует как вид деформационной кривой, так и высокая степень обратимости деформации при испытании в циклическом режиме (растяжение образца на 120 % со скоростью 20 мм/мин с последующим немедленным возвратом подвижной траверсы испытательной установки в исходное положение с той же скоростью).

Как видно из циклической деформационной кривой (см. рис. 1, *b*), из 120 % деформации растяжения, которой был подвергнут образец, лишь 20 % приходится на долю остаточной деформации, необратимой непосредственно в процессе испытания. Следует отметить, что после возвращения зажимов, в которых зафиксирован образец, в исходное положение процесс обратной ползучести продолжается, так что через 15 мин после окончания эксперимента остаточная деформация составила уже только 7 %.

АСМ-изображения морфологии поверхности пленок на основе (P-TDI 2700-Alt-ТДИ 2700-Р)СОДп, приготовленных на различных подложках, приведены на рис. 2, *a, d, g*, те же фрагменты поверхности в режиме латеральных сил на рис. 2, *b, e, h*, профили поверхности пленок соПУИ показаны на рис. 2, *c, f, i*. Видно, что морфология поверхности пленок, которая находилась в непосредственном контакте с подложкой в процессе приготовления, существенно различается и зависит от природы подложки для пленок соПУИ, полученных на полиимидной (ПИ) подложке (*a–c*), фторопластовой (*d–f*) или стеклянной (*g–i*) подложках. Значения средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатостей поверхности исследованных образцов также зависят от природы подложки и возрастают в ряду ПИ-фторопластовая-стеклянная подложки (рис. 2, *c, f, i*).

Определение зависимости модуля упругости и микротвердости от глубины внедрения методом НИ для синтезированных соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп и (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОДп показало, что данные сополимеры кардинально отличаются по значениям физико-механических характеристик и виду их распределения [2]. Более широкий диапазон значений модуля упругости характерен для соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп – до 35 ГПа в поверхностных слоях. СоПУИ (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОДп отличается существенной однородностью значений (до 4 ГПа) и высокой микротвердостью (до 0,45 ГПа). Широкий диапазон значений модуля упругости при неизменной микротвердости соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп объясняется наличием частично упорядоченной фазы, чрезвычайно чувствительной как к условиям синтеза (скорость испарения растворителя), так и к поверхностным эффектам. Такая чувствительность позволяет варьировать локализацию данной фазы добавками углеродных наполнителей. Наибольшие изменения в упругих свойствах матрицы (P-2300ТДИ-Р)СОДп были ранее обнаружены нами при добавлении 1 мас.% одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) [2].

Установлено, что у соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп одновременно существуют две фазы – условно называемая «аморфной» с $E = 30–40$ МПа и условно называемая «частично упорядоченной» с $E = 10–25$ ГПа. Поскольку по данным рентгенофазового анализа данные пленки являются аморфными, существенный рост деформационно-прочностных свойств на глубине от 1000 до 4000 нм можно связать с частичным локальным упорядочением фаз. На зависимости модуля упругости от глубины вдавливания в материал присутствуют две кривых – на поверхности располагается менее упругая фаза, а в глубине – более упругая. При этом микротвердость для матрицы (P-2300ТДИ-Р)СОДп имеет одномодальное распределение со значениями от 2 до 4 МПа [2].

Результаты механических испытаний пленок соПУИ (P-AltТДИ-Р)СОДп и (СОДп-P-AltТДИ-Р-СОДп)P, содержащих имидные фрагменты P-СОД-Р или P-СОД-Р-СОД-Р, а также соПУИ (P-AltТДИ-Р)ОДФО с гетероароматическими фрагментами P-ОДФО-Р и алифатической развязкой неопентилгликоль адипат – гексаметиленгликоль адипат ($M_n = 900$), полученных на разных подложках – на стекле и ПИ-пленке, приведены в табл. 2, а деформационные кривые показаны на рис. 3.

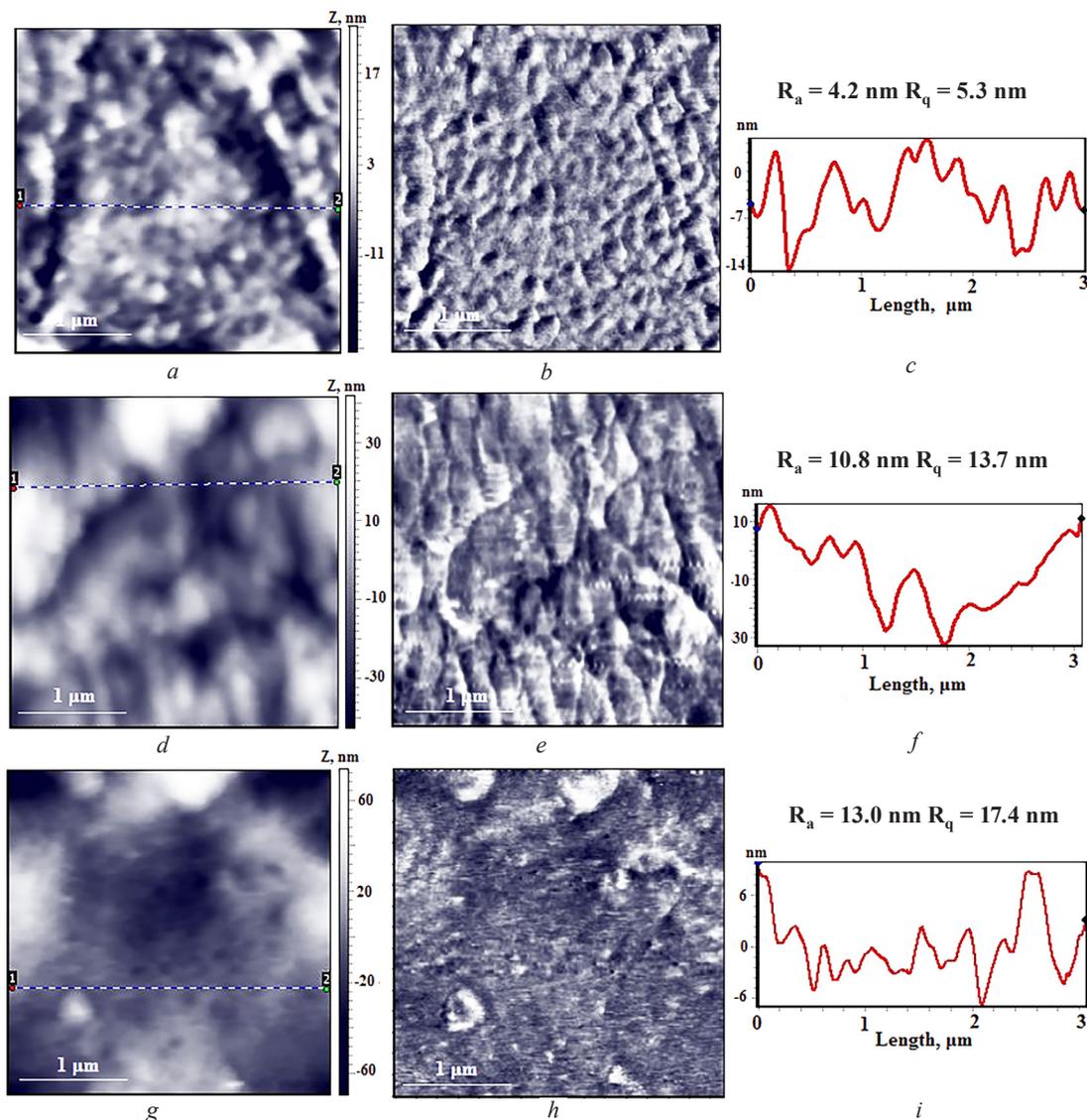


Рис. 2. АСМ-изображения морфологии (*a, d, g*), в режиме латеральных сил (*b, e, h*) и профилей (*c, f, i*) поверхности пленок соПУИ на основе (Р-ТДИ 2700-Alt-ТДИ 2700-Р)СОД-п после контакта с полиимидной подложкой (*a–c*), с фторопластовой подложкой (*d–f*) и со стеклянной подложкой (*g–i*)

Fig. 2. AFM images of morphology (*a, d, g*), in lateral force mode (*b, e, h*) and profiles (*c, f, i*) of the coPUI films based on (R-TDI 2700-Alt-TDI 2700-R)SODp after contact with a polyimide substrate (*a–c*), with a fluoroplastic substrate (*d–f*) and with a glass substrate (*g–i*)

Т а б л и ц а 2. Деформационно-прочностные характеристики пленок соПУИ, полученных на разных подложках

T a b l e 2. Deformation and strength characteristics of films of coPUI obtained on different substrates

Состав Composition	Толщина, мкм Thickness, μm	Е, ГПа E, GPa	σ_n , МПа σ_n , MPa	σ_p , МПа σ_p , MPa	ε_p , %
(P-AltТДИ-Р)СОДп – стекло (R-Alt-TDI-R)SODp – glass	180	1,02 ± 0,07	53 ± 3	64 ± 4	357 ± 46
(СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р – стекло (SODp-R-AltTDI-R-SODp)R – glass	88	1,22 ± 0,05	70 ± 2	60 ± 4	80 ± 11
Р-СОД R-SOD	45	2,01 ± 0,14	107 ± 5	104 ± 6	44 ± 17
(P-AltТДИ-Р)ОДФО – стекло (R-AltTDI-R)BARB – glass	112	0,85 ± 0,05	36 ± 1	59 ± 2	376 ± 28
(P-AltТДИ-Р)ОДФО – полиимид (R-AltTDI-R)BARB – polyimide	142	0,80 ± 0,08	35 ± 2	53 ± 3	353 ± 26

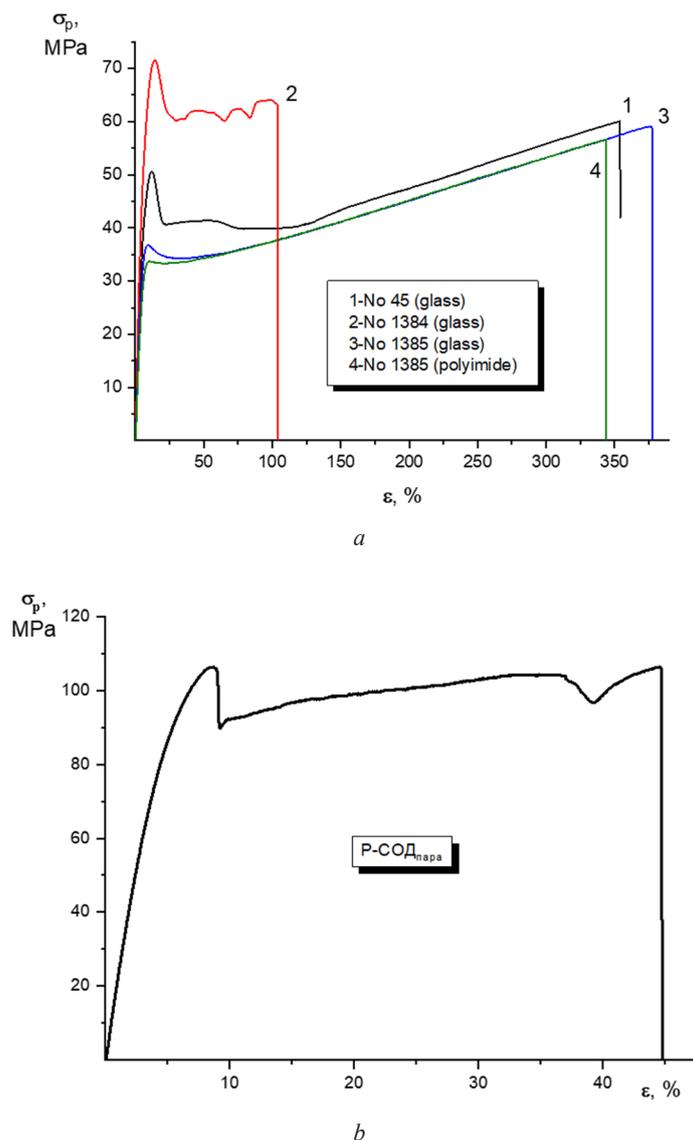


Рис. 3. Деформационные кривые (а) синтезированных пленок соПУИ (1, 2 и 3 – отливка на стекло, 4 – отливка на полиимидную пленку) и деформационная кривая (b) пленки Р-СОДп, отлитой на стекло
Fig.3. Deformation curves (a) of synthesized coPUI films (1, 2, and 3 – cast on glass, 4 – cast on polyimide film) and the deformation curve (b) of the R-SODp film cast on glass

Все три типа испытанных материалов, в отличие от пленок соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп), характеризуются преимущественно пластическим характером деформационного поведения (см. рис. 3, b). На деформационных кривых всех образцов ясно виден выраженный максимум – предел пластичности, после перехода через который в образце появилась шейка. Дальнейшее деформирование протекало путем распространения шейки вдоль образца, вплоть до величины деформации 100–120 %. Судя по деформационным кривым, можно предположить, что структура образца (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р наиболее гетерогенна. В процессе деформирования исследуемого образца наблюдалось последовательное образование нескольких шеек в различных сечениях образца (последовательные скачки напряжения на деформационной кривой) с их последующим распространением через образец навстречу друг другу. Именно на этом этапе деформирования происходило разрушение образца (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р.

Образец (Р-AltТДИ-Р)ОДФО деформировался несколько более однородно, при деформациях выше ~ 120 % отмечалось завершение процессов распространения шейки и переход к следующему участку – участку деформационного упрочнения материала: наблюдался определенный рост напряжения по мере деформирования.

Для сравнения в табл. 2 включены полученные ранее данные по свойствам пленок полиимида Р-СОДп, а также на рис. 3, *b* приведена деформационная кривая такой пленки.

Анализ полученных результатов показал, что введение в элементарные звенья полимера алифатических развязок с низкой молекулярной массой ($M_n = 900$), примерно равной массе гетероароматических фрагментов, приводит к приблизительно двукратному снижению модуля упругости и предела пластичности материала при сохранении качественного характера деформационного процесса.

Установлено, что пленка (Р-AltТДИ-Р)ОДФО, содержащая фрагменты Р-ОДФО-Р, явно менее жесткая, чем (Р-AltТДИ-Р)СОДп и (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р (значения E и $\sigma_{\text{п}}$ определено ниже), деформационный процесс носит менее выраженный пластический характер – участок деформационного упрочнения начинается уже при деформациях $\sim 50\%$. Из двух пленок, содержащих фрагменты SO_2 , образец (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р является более жестким, чем образец (Р-AltТДИ-Р)(СОДп), содержащий более короткие гетероароматические фрагменты.

Проведенные механические испытания не выявили заметного влияния типа подложки, на которую отливали пленки соПУИ (стекло, ПИ-пленка, фторопласт), на механические характеристики полученных материалов.

Исследования адгезионных сил ($F_{\text{ад}}$), удельной поверхностной энергии (γ) и отношения адгезионных сил к площади контакта ($S_{\text{конт}}$) соПУИ (Р-AltТДИ-Р)(СОДп) и соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) проводили методом АСМ в процессе сканирования морфологии поверхности (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Результаты, полученные методом АСМ

Table 3. Results obtained by AFM method

Параметр Parameter	соПУИ (Р-AltТДИ-Р)(СОДп) coPUI (R-AltTDI-R)(SODp)	соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) coPUI (R-2300TDI-R)(SODp)
Нагрузка, нН Load, nN	100	
$F_{\text{ад}}$, Н Adhesion strength, N	$2,68 \cdot 10^{-8}$	$4,53 \cdot 10^{-8}$
γ , Н/м Specific surface energy, N/m	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$
$F_{\text{ад}}/S_{\text{конт}}$, Н/м ² Relationship of adhesive forces to contact area, N/m ²	$8,23 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^5$

Сравнение результатов испытаний показывает, что адгезионные силы почти в 2 раза больше у матрицы соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп).

Заключение. Проведены исследования влияния подложки на структуру и физико-механические свойства пленок сополиуретанимидов. В качестве методов исследования использовали атомно-силовую микроскопию, наноиндентирование и деформационно-прочностные испытания.

Показано, что морфология поверхности пленок соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) более однородна по сравнению с соПУИ (Р-AltТДИ-Р)(СОДп). При сравнении деформационных кривых установлено, что пленки характеризуются крайне низкой жесткостью (модуль упругости – 3,6–3,7 МПа, прочность – ниже 4 МПа). Методом наноиндентирования определено, что у первого соПУИ одновременно сосуществуют две фазы – одна, условно называемая «аморфной» ($E = 30\text{--}40$ МПа), и вторая, условно называемая «частично упорядоченной» ($E = 10\text{--}25$ ГПа). Микротвердость для соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)СОДп имеет одномодальное распределение по значениям от 2 до 4 МПа. Методом АСМ установлено, что наибольшая величина силы адгезии и соответственно удельная поверхностная энергия наблюдается у соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп).

Проведены механические испытания и получены деформационные кривые для пленок соПУИ, приготовленных на разных подложках. Показано, что морфология и степень шероховатости поверхности пленок, бывшей в процессе приготовления в контакте с подложкой, существенно зависят от природы подложки.

Полученные результаты показывают, что такие материалы весьма перспективны для применения в аэрокосмической технике, судо- и автомобилестроении, микроэлектронике, мембранных технологиях.

Список использованных источников

1. Al-Ajaj, I. A. Synthesis and characterization of polyimide thin films obtained by thermal evaporation and solid state reaction / I. A. Al-Ajaj, A. A. Kareem // *Materials Science-Poland*. – 2016. – Vol. 34, iss. 1. – P. 132–136. <http://doi.org/10.1515/msp-2016-0029>
2. Characterization of Multiblock (Segmented) Copolyurethane-Imides and Nanocomposites Based Thereof Using AFM, Nanotribology, and Nanoindentation Methods / T. E. Sukhanova, T. A. Kuznetsova, V. A. Lapitskaya [et al.] // *Atomic-force Microscopy and Its Application* / eds.: T. Tański, M. Staszuk, B. Ziębowicz. – IntechOpen, 2018. – Ch. 5. – URL: <https://www.intechopen.com/chapters/62909>. <http://doi.org/10.5772/intechopen.78625>
3. Оценка морфологии и сил трения на поверхности термоэластопластов, модифицированных наночастицами WS₂ и WSe₂, методом атомно-силовой микроскопии / Т. Е. Суханова, Т. А. Кузнецова, В. А. Лапицкая [и др.] // *Нанотехнологии: наука и производство*. – 2017. – № 4. – С. 55–64.
4. Влияние обработки поверхностей материалов в плазме диэлектрического барьерного разряда на их морфологию и гидрофильные свойства / В. А. Лапицкая, Т. А. Кузнецова, А. А. Рогачев [и др.] // *Инженерно-физический журнал*. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 2389–2394.
5. Gerkin, R. M. Block copolymers: Segmented copolymers / R. M. Gerkin, B. L. Hilker // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow [et al.]. – Pergamon, 2001. – P. 730–732. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00140-6>
6. Banu, P. Unsaturated poly(ester-imide)s from hydroxyl-terminated polybutadiene, dianhydride and diisocyanate / P. Banu, G. Radhakrishnan // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40, iss. 8. – P. 1887–1894. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.007>
7. Banu, P. Thermoplastic poly(esterimide)s derived from anhydride terminated polyester prepolymer and diisocyanate / P. Banu, G. Radhakrishnan // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – Vol. 42, iss. 2. – P. 341–350. <https://doi.org/10.1002/pola.11018>
8. Synthesis of poly(urethane-imide) using aromatic secondary amine-blocked polyurethane pre-polymer / T. Philip Gnanarajan, A. Sultan Nasar, N. Padmanabha Iyer, Ganga Radhakrishnan // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Vol. 38, iss. 22. – P. 4032–4037. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20001115\)38:22%3C4032::AID-POLA30%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001115)38:22%3C4032::AID-POLA30%3E3.0.CO;2-R)
9. Krijgsman, J. Synthesis and properties of thermoplastic elastomers based on PTMO and tetra-amide / J. Krijgsman, D. Husken, R. Gaymans // *Polymer*. – 2003. – Vol. 43, iss. 25. – P. 7573–7588. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.043>
10. Complex diagnostics of morphology and local mechanical characteristics of hybrid materials based on multiblock (segmented) PEI and MQ-resins by AFM methods and nanoindentation / T. E. Sukhanova, M. E. Vylegzhanina, T. A. Kuznetsova [et al.] // *Proceedings of the 16th International Symposium “Nanophysics and Nanoelectronics”*, Nizhni Novgorod, March 12–16, 2012. – Nizhni Novgorod: Nizhni Novgorod State University, 2012. – Vol. 1. – P. 292–296.
11. Динамические механические свойства, термо- и теплостойкость пленок мультиблочных сополи(уретан-имид)ов с графеном и дисульфидом вольфрама / А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2019. – № 8. – С. 1603–1612.
12. Мультиблочные сополи(уретан-имид)ы со свойствами термопластичных эластомеров / А. Л. Диденко, Д. А. Кузнецов, Г. В. Ваганов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 86–107. <https://doi.org/10.31857/S2308114720020041>
13. Теплостойкость, динамические механические и реологические свойства смеси композиций на основе кристаллизующихся полиимида и сополи(уретан-имид)а при одинаковом химическом строении имидных блоков в исходных полимерах / А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93, № 1. – С. 54–65. <http://doi.org/10.31857/S0044461820010053>

References

1. Al-Ajaj I. A., Kareem A. A. Synthesis and characterization of polyimide thin films obtained by thermal evaporation and solid state reaction. *Materials Science-Poland*, 2016, vol. 34, iss. 1, pp. 132–136. <http://doi.org/10.1515/msp-2016-0029>
2. Sukhanova T. E., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Zubar T. I., Chizhik S. A., Vylegzhanina M. E., Kutin A. A. [et al.]. Characterization of Multiblock (Segmented) Copolyurethane-Imides and Nanocomposites Based Thereof Using AFM, Nanotribology, and Nanoindentation Methods. Tański T., Staszuk M., Ziębowicz B. (eds.). *Atomic-force Microscopy and Its Application*. Ch. 5. IntechOpen, 2018. Available at: <https://www.intechopen.com/chapters/62909>. <http://doi.org/10.5772/intechopen.78625>
3. Sukhanova T. E., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Vylegzhanina M. E., Didenko A. L., Kuznetsov D. A., Svetlichnyi V. M. [et al.]. Evaluation of morphology and friction forces on the surface of thermoplastics modified with WS₂ and WSe₂ nanoparticles by atomic force microscopy. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo* [Nanotechnology: Science and Production], 2017, no. 4, pp. 55–64 (in Russian).
4. Lapitskaya V. A., Kuznetsova T. A., Rogachev A. A., Mel'nikova G. B., Chizhik S. A., Kotov D. A. Influence of the Treatment of Surfaces of Materials in a Dielectric-Barrier-Discharge Plasma on Their Morphology and Hydrophilic Properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2019, vol. 92, pp. 1349–1354. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02050-1>
5. Gerkin R. M., Hilker B. L. Block copolymers: Segmented copolymers. Jürgen Buschow K. H. (ed.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Pergamon, 2001, pp. 730–732. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00140-6>

6. Banu P., Radhakrishnan G. Unsaturated poly(ester-imide)s from hydroxyl-terminated polybutadiene, dianhydride and diisocyanate. *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, iss. 8, pp. 1887–1894. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.007>

7. Banu P., Radhakrishnan G. Thermoplastic poly(esterimide)s derived from anhydride terminated polyester prepolymer and diisocyanate. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, iss. 2, pp. 341–350. <https://doi.org/10.1002/pola.11018>

8. Philip Gnanarajan T., Sultan Nasar A., Padmanabha Iyer N., Radhakrishnan Ganga. Synthesis of poly(urethane-imide) using aromatic secondary amine-blocked polyurethane pre-polymer. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2000, vol. 38, iss. 22, pp. 4032–4037. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20001115\)38:22%3C4032::AID-PO-LA30%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001115)38:22%3C4032::AID-PO-LA30%3E3.0.CO;2-R)

9. Krijgsman J., Husken D., Gaymans R. Synthesis and properties of thermoplastic elastomers based on PTMO and tetra-amide. *Polymer*, 2003, vol. 43, iss. 25, pp. 7573–7588. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.043>

10. Sukhanova T. E., Vylegzhanina M. E., Kuznetsova T. A., Svetlichnyi V. M., Didenko A. L., Shiryayeva T. I., Kuttin A. A. [et al.]. Complex diagnostics of morphology and local mechanical characteristics of hybrid materials based on multiblock (segmented) PEI and MQ-resins by AFM methods and nanoindentation. *Proceedings of the 16th International Symposium "Nanophysics and Nanoelectronics"*, Nizhni Novgorod, March 12–16, 2012. Vol. 1. Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod State University, 2012, pp. 292–296.

11. Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetcov D. A., Svetlichnyi V. M., Tolochko O. V. [et al.]. Dynamic mechanical properties, thermal and heat resistance of multiblock co-poly(urethane-imide) films with graphene and tungsten disulfide. *Russian Chemical Bulletin*, 2019, vol. 68, pp. 1603–1612. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2599-8>

12. Didenko A. L., Kuznetsov D. A., Vaganov G. V., Smirnova V. E., Popova E. N., Ivanov A. G., Svetlichnyi V. M. [et al.]. Multiblock Copoly(urethane-imide)s with the Properties of Thermoplastic Elastomers. *Polymer Science. Series C*, 2020, vol. 62, iss. 2, pp. 90–110. <https://doi.org/10.1134/S1811238220020046>

13. Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetcov D. A., Elokhovskii V. Yu., Ivanov A. G. [et al.]. Heat resistance and dynamic mechanical and rheological properties of a blend of crystallizing polymers, polyimide and copoly(urethane-imide), at identical chemical structure of the imide blocks in the initial polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, iss. 1, pp. 45–56. <https://doi.org/10.1134/S107042722001005X>

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 SiO₂ 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–Робертса (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: galachka@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 Menčik 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. Seryya 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 отобразили 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 искоемых 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:

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

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

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

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, $M_n \sim 10\,000$, 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 « $\pi - A$ », 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 нанокпозиционных 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 Ленгмуира–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 poly methylmethacrylate 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 Menchik	$8,6 \pm 0,9$	$77,2 \pm 7,8$	$31,3 \pm 12,0$	$134,6 \pm 19,3$	$35,7 \pm 5,1$	$217,6 \pm 45,8$	$50,9 \pm 5,6$	$284,4 \pm 83,5$	$21,4 \pm 2,2$	$275,0 \pm 31,1$

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

Note: PMMA 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.

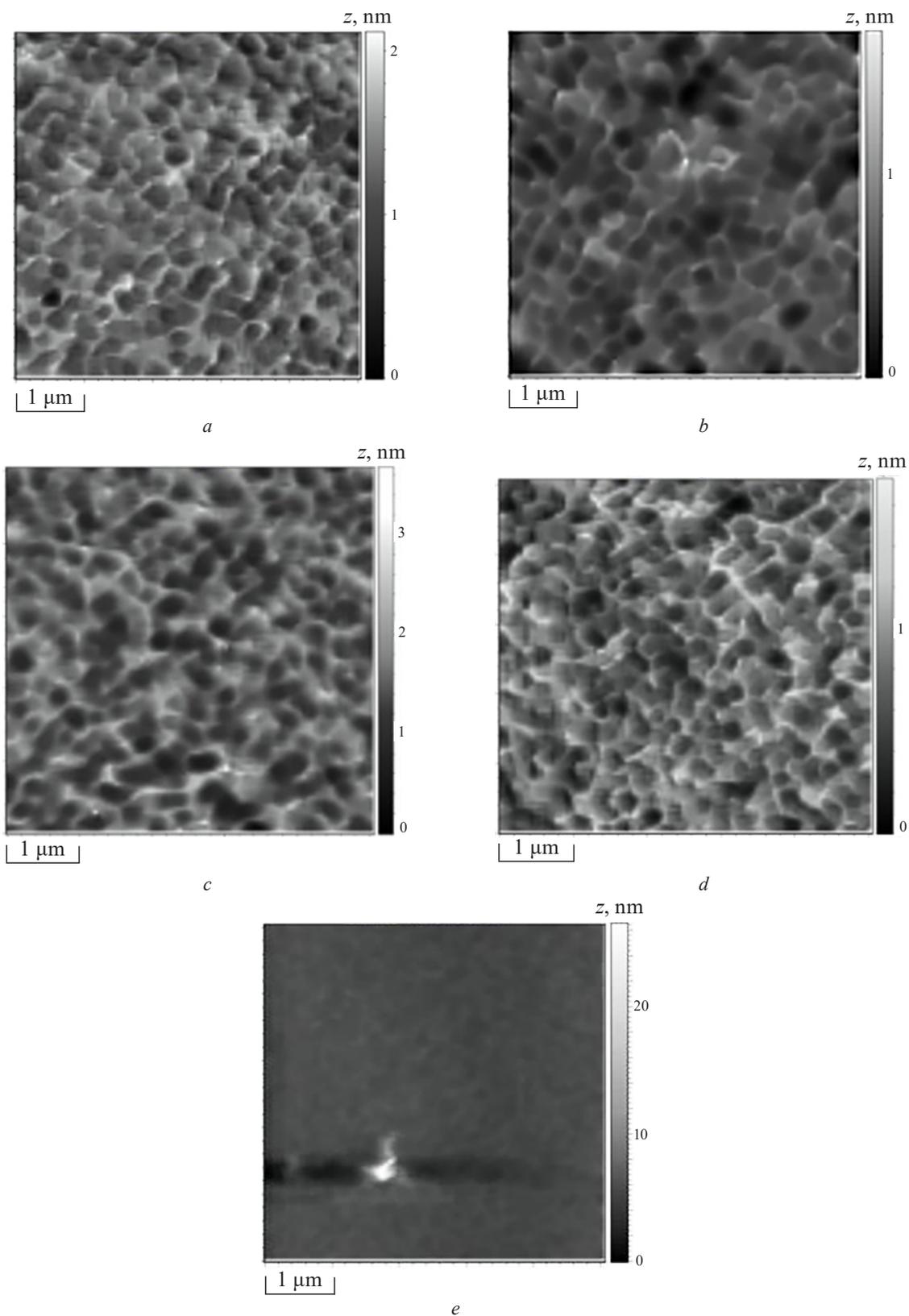
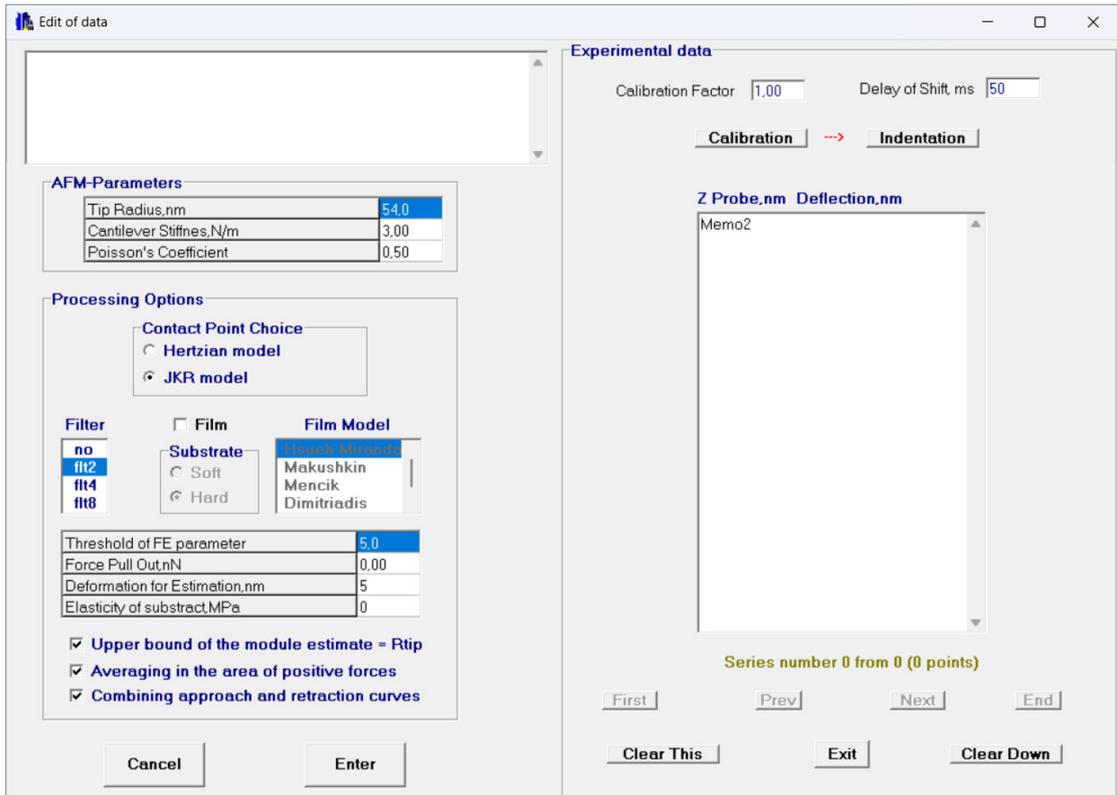
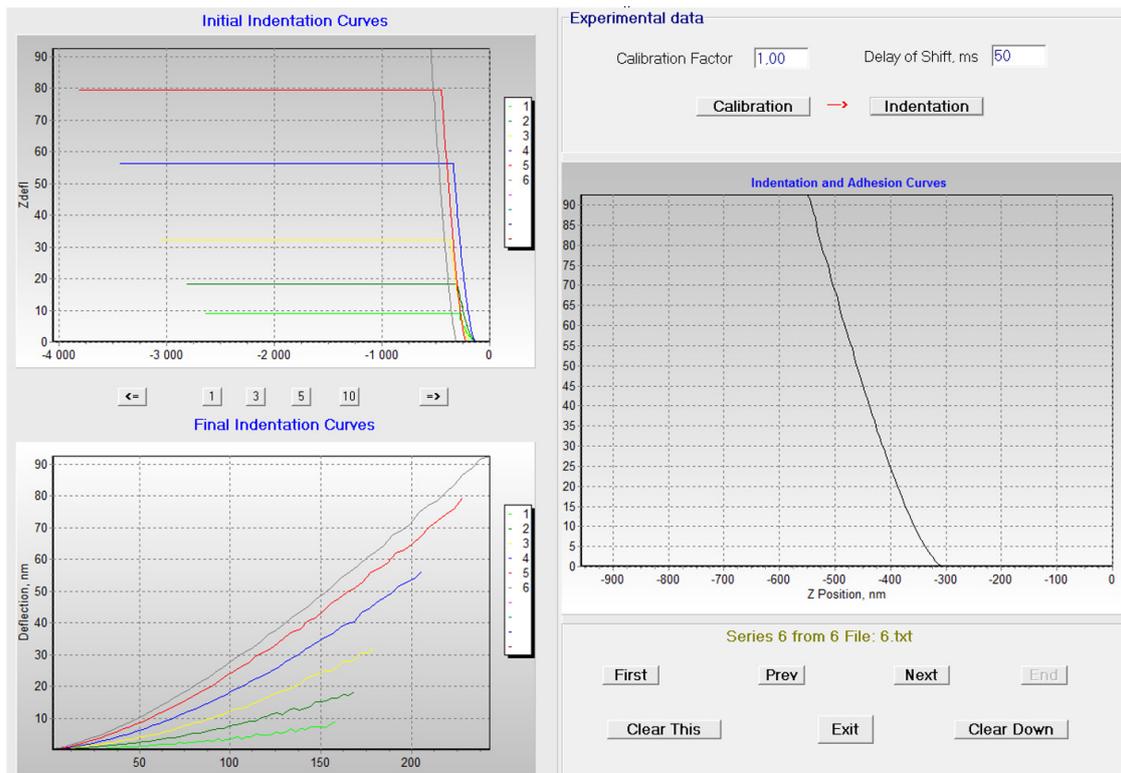


Рис. 1. Структура ЛБ-пленок ПММА и композиционных пленок с различными соотношениями наночастиц SiO_2 на 1 моль ПММА на кремниевых пластинах [20]: *a* – ПММА; *b* – 41,7 моль SiO_2 ; *c* – 83,3 моль SiO_2 ; *d* – 167 моль SiO_2 ; *e* – 333 моль SiO_2 . Область сканирования 5×5 мкм

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 Inter disciplinary 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.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

I. Статьи о результатах работ, проведенных в научных учреждениях, должны иметь разрешение на опубликование (сопроводительное письмо ректората или дирекции соответствующего института либо выписку из протокола заседания ученого совета, отдела или кафедры, а также акт экспертизы).

II. Статья предоставляется в редакцию в одном экземпляре на белорусском, русском или английском языках; шрифт – Times New Roman, кегль – 11 (в том числе в формулах); межстрочный интервал – 1,5. Занумерованные формулы выключаются в отдельную строку. В тексте не допускаются рукописные вставки и вклейки. Статья должна быть подписана всеми авторами.

III. Статья должна иметь следующую структуру:

1. Индекс по Универсальной десятичной классификации (УДК); инициалы и фамилии авторов; полное наименование учреждений, где работают авторы, с указанием почтового адреса; название статьи.

2. Аннотация (авторское резюме) объемом 150–250 слов должна кратко представлять результаты работы и быть понятной, в том числе и в отрыве от основного текста статьи; быть информативной, хорошо структурированной (один из вариантов написания аннотации – краткое повторение структуры статьи, включающее введение, цели и задачи, методы, результаты, заключение или выводы).

3. Ключевые слова – набор слов, отражающих содержание текста в терминах объекта, научной отрасли и методов исследования; рекомендуемое количество ключевых слов 5–10.

4. Если присутствует информация о финансировании (поддержке грантами проектов и т. п.), ее следует давать на русском (белорусском) и английском языках под заголовком «Благодарности» («Падзякі», «Acknowledgements»).

5. Приводится информация о конфликте интересов.

6. Информация об авторах должна включать ФИО (полностью), ученую степень, звание, место работы, ORCID и e-mail. Автор, ответственный за переписку, помечается звездочкой.

7. Дается информация о вкладе каждого автора.

8. Метатекстовые данные (все то, что предшествует основному тексту статьи) приводятся на английском языке, причем аннотация должна быть оригинальной (т. е. не являться дословным переводом русскоязычной аннотации). Если статья англоязычная – вышеуказанные данные приводятся на русском (белорусском) языке.

9. Основной текст статьи не должен превышать 16 с. (т. е. около 40 тыс. знаков); в этот объем также входят таблицы и рисунки (до 7–8). Материал должен быть четко структурированным: введение, цели и задачи, методы, результаты, заключение (выводы). В русско- и белорусскоязычных статьях рекомендуется делать подрисуночные подписи и надписи на самих иллюстрациях на двух языках – русском (белорусском) и английском.

10. Список использованной литературы (не более 40 ссылок) оформляется в соответствии с приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 01.10.2024 № 230. Цитируемая литература приводится общим списком по мере упоминания, ссылки в тексте даются порядковым номером в квадратных скобках (напр., [1]); ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

II. Список цитированных источников приводится в романском алфавите (латиница) – «References» – со следующей структурой: авторы (транслитерация), название статьи в транслитерированном варианте [перевод названия статьи на английский язык в квадратных скобках], название русскоязычного источника (транслитерация) [перевод названия источника на английский язык – парафраз (для журналов можно не делать)], выходные данные с обозначениями на английском языке.

IV. Электронный вариант статьи предоставляется на диске, флэшке, присылается по электронной почте в редакцию журнала – ftvesti@mail.ru и загружается на сайт журнала (vestift.belnauka.by). Текст должен быть набран в Word под Windows, формулы – в редакторе MathType. Собственным редактором формул версий Microsoft Office 2007 и выше пользоваться нельзя, так как в редакционно-издательском процессе он не поддерживается. Вставку символов выполнять через меню «Вставка\Символ». Выключку вверх и вниз (C2, C4) выполнять через меню «Формат\Шрифт\Верхний индекс», «Формат\Шрифт\Нижний индекс». Латинские буквы необходимо набирать *курсивом*, греческие – прямо (для набора греческих символов следует пользоваться гарнитурой Symbol). Обозначения математических функций (lim, sup, ln, sin, Re, Im и т. п.), символы химических элементов (N, Cl) также набираются прямым шрифтом.

V. Черно-белые и цветные рисунки вставляются в текст статьи (Word), а также даются в виде отдельных файлов в формате tif (600 точек на дюйм). Желательно также предоставлять их в формате оригинала (Corel, диаграммы в Excel, Origin Pro и т. д.), т. е. в той программе, в которой они выполнены. Текст на рисунках набирается основной гарнитурой, причем начертание символов (греческое, латинское) должно соответствовать их начертанию в тексте. Размер кегля соизмерим с размером рисунка (желательно 8 пунктов). На обороте рисунков (если они даются отдельно) указываются фамилии авторов, название статьи. Фотографии предоставляются в виде файлов (tif, jpg, png, eps) и в распечатанном виде.

VI. Поступившая в редакцию статья направляется на рецензию, затем визируется членом редколлегии. Основным критерием целесообразности публикации является новизна и информативность статьи. Если по рекомендации рецензента статья возвращается автору на доработку, то переработанная рукопись вновь рассматривается редколлегией. Статьи не по профилю журнала возвращаются авторам после заключения редколлегии. Оформленные не по правилам статьи редакцией не принимаются.

Материалы для публикации следует направлять по адресу:

ул. Академическая, 1, к. 118, редакция журнала «Весті НАН Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук», 220072, г. Минск, Республика Беларусь, телефон для справок: +375 17 374 02 45 либо по электронной почте: ftvesti@mail.ru, а также через онлайн-форму на сайте vestift.belnauka.by.