

Б.М. Усеинов , А.Г. Маркова , Я.Р. Самуткин ,

А.А. Солодовник , С.А. Касимова 

Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан

*e-mail: b.useinov@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Сканирующие зондовые микроскопы являются передовым средством получения информации о строении поверхности в размерных областях, где оптические микроскопы уже бессильны. Целью настоящей работы является исследование физических особенностей поверхностей различных материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа и выявление корреляции краевого угла смачивания и шероховатости поверхности. Методы, использованные в данной работе: получения изображений поверхностей методами атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе, программная обработка и анализ изображений в программе Nova Pх. Результаты исследования данной работы представлены в виде информации о шероховатости поверхности, о свойствах взаимодействия с водой. Анализ краевого угла смачивания может позволить судить о состоянии поверхности, ее шероховатости в условиях отсутствия дорогого оборудования. В ходе работы исследовались как калибровочные образцы, так и природные, техногенные и биологические поверхности. Было также установлено, что коэффициент корреляции между полной высотой профиля и краевым углом составляет 0,71, что свидетельствует о наличии устойчивой связи. Полученные данные могут использоваться для прогнозирования гидрофобности по параметрам структуры в наномасштабе.

Ключевые слова: атомно-силовой микроскоп, гидрофобность, краевой угол смачивания, шероховатость.

Б.М. Усеинов, А.Г. Маркова, Я.Р. Самуткин, А.А. Солодовник, С.А. Касимова

М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Қазақстан, Петропавл

*e-mail: b.useinov@gmail.com

Атомдық күшті микроскопия әдістері арқылы түрлі беттердің физикалық ерекшеліктерін зерттеу

Сканерлеуші зондтық микроскоптар оптикалық микроскоптар қазірдің өзінде қуатсыз өлшемді аймақтардағы бет құрылымы туралы ақпаратты алудың жетілдірілген құралы болып табылады. Бұл ұсынылған жұмыстың мақсаты сканерлеуші зондты микроскоптың көмегімен әртүрлі материалдардың беттерінің физикалық сипаттамаларын зерттеу болып табылады. Келесі гипотезаны қарастыруға болады: микро- және нанодоңғайдағы материал бетінің физикалық құрылымы және беттің физикалық сипаттамалары мен жанасу бұрышы арасындағы байланыстың болуы туралы ақпарат алуға болады. Жұмыста қолданылатын әдіс-тәсілдер: сканерлеуші зонд микроскопында атомдық-күштік микроскопия әдістерін қолдана отырып беттердің кескіндерін алу, Nova Pх бағдарламасында кескіндерді бағдарламалық өңдеу және талдау. Зерттеу нәтижелері бетінің кедір-бұдыры және сумен әрекеттесу қасиеттері туралы ақпарат түрінде берілген. Байланыс бұрышын талдау қымбат жабдық болмаған кезде бетінің күйін және оның кедір-бұдырлығын бағалауға мүмкіндік береді. Сондай-ақ, зерттеу барысында әртүрлі үлгілер талданды, соның ішінде биологиялық және табиғи нысандар. Профиль биіктігінің толық мәні мен жанасу бұрышы арасында 0,71 корреляция коэффициенті анықталды, бұл олардың байланысын көрсетеді.

Түйін сөздер: атомдық күштік микроскоп, гидрофобтылық, жанасу бұрышы, кедір-бұдырлық.

B.M. Useinov, A.G. Markova, Ya.R. Samutkin, A.A. Solodovnik, S.A. Kassimova
North Kazakhstan University named after M. Kozybayev, Kazakhstan, Petropavlovsk
*e-mail: b.useinov@gmail.com

Studying the physical features of different surfaces using atomic force microscopy methods

Scanning probe microscopes are an advanced means of obtaining information about the structure of a surface in dimensional regions where optical microscopes are already powerless. The purpose of the work is to study the physical characteristics of the surfaces of various materials using a scanning probe microscope. Hypothesis: it is possible to obtain information about the physical structure of the surface of a material at the micro- and nanolevel, and the existence of a relationship between the physical characteristics of the surface and the contact angle. Methods used: obtaining images of surfaces using atomic force microscopy methods on a scanning probe microscope, software processing and analysis of images in the Nova Px program. The results of the study are presented in the form of information on surface roughness and the properties of interaction with water. Analysis of the contact angle can make it possible to judge the state of the surface and its roughness in the absence of expensive equipment.

Keywords: atomic force microscope, hydrophobicity, contact angle, roughness.

Введение

Изучение мира объектов и явлений микромира перспективно не только с фундаментальной точки зрения, но и из чисто практических соображений. Впервые этот тренд современной науки предельно чётко обозначил ещё в 1959 году Ричард Фейнман в статье “Plenty of Room at the Bottom” (“Внизу много места”) [1].

Как известно, оптические микроскопы имеют ограничения в изучении микромира, определяемые волновыми эффектами, в частности дифракцией световых волн. Влияние этого явления существенно снижено благодаря созданию сканирующих зондовых микроскопов (далее СЗМ). Эти приборы позволяют фактически “осознать” микромир. Сканирующий атомно-силовой микроскоп был изобретен 1986 г. Гердом Биннигом, Келвином Куэйттом и Кристофером Гербером. В современной науке эти приборы используются в самых различных областях. Благодаря им сделаны многие передовые открытия [2]. В наши дни такими микроскопами стали оснащаться лаборатории в образовательных учреждениях. Так в Северо-Казахстанском университете имени М. Козыбаева используется сканирующий зондовый микроскоп Solver NANO, имеющий атомно-силовую и сканирующую туннельную измерительные головки [3].

Наличие прибора такого класса позволяет ставить актуальные исследовательские задачи. Одной из них является изучение свойств гидрофобности и шероховатости поверхностей в зависимости от их физико-химических свойств. В частности, для технологических приложений в

промышленности и сельском хозяйстве важно иметь простые способы оценки зависимости краевого угла смачивания от степени шероховатости поверхности образца, контактирующей с водой или иными жидкостями. Поиск методологических приёмов решения этой задачи и составляет цель нашего исследования.

Информация о краевом угле смачивания весьма востребована при разработке перспективных дорожных покрытий, проектировании изготовлении контейнеров для перевозки нефтепродуктов, а также при изготовлении материалов с целью защиты от повреждений, обусловленных воздействием воды или иных жидких веществ.

Научная новизна работы определяется сравнительно малым числом исследований гидрофобных свойств веществ, проводимых на сканирующих зондовых микроскопах, то есть на субмолекулярном пространственном масштабе, где проявляются весьма специфические физические эффекты.

Метод исследования

Исследование проводилось на сканирующем зондовом микроскопе Solver NANO (Солвер НАНО СЗМ НАНОЭДЮКАТОР 2 производства компании NT-MDT Spectrum Instruments). Использовалась сканирующая туннельная измерительная головка, которая может работать в атомно-силовой методике в полуконтактном колебательном режиме Semicontact. Колеба-

тельные методики являются самыми успешными для получения информации об образце, при этом сохраняя зонд и образец. Максимальная скорость сканирования составляет 32,005 мкм/с. При этом размер максимальной области сканирования равен 92 мкм. Амплитудное значение колебаний зонда составляло 10 нм, при этом вручную задавалось выдвижение сканера на 80% от амплитудного значения этой величины, что позволяет не повреждать зонд и образец. На таких расстояниях действуют силы межмолекулярного взаимодействия, при этом система обратной связи поддерживает приближение зонда к поверхности на уровне нескольких нанометров.

В процессе измерений использовалась атомно-силовая измерительная головка, как в полуконтактном колебательном режиме Semicontact, так и контактном режиме, который позволяет оценивать дополнительные параметры. Скорость сканирования выдерживалась от 20 до 32 мкм/с, при сложных поверхностях скорость понижалась. Оценивалась амплитудная характеристика колебания зонда. Коэффициент усиления обратной связи Gain регулировался по появлению генерации значительной составляющей сигнала Mag – амплитудного значения колебаний зонда.

Полученное изображение не подвергалось фильтрации и обработке, за исключением вычитания наклона второго порядка.

При выборе области сканирования задавалось 256 точек на строку.

Программные средства. Микроскоп имеет управляющую программу Nova Pх. С её помощью осуществляется настройка оптической системы

регистрации изгибов кантилевера (консоль, на которой расположен зонд), подвод образца к зонду, сканирование поверхности образца, получение характеристик шероховатости. [4]. Причем последние данные выдаются программой в соответствии с общепринятыми инженерными требованиями.

Физические свойства поверхностей.

Шероховатость. При производстве и эксплуатации различных деталей, особое значение уделяется контролю качества поверхностного слоя материала. Это внимание отражает необходимость в качественных изделиях с высокими эксплуатационными свойствами. К параметрам, подлежащим контролю относят и шероховатость поверхности. Она определяется суммой всех микронеровностей, которые в процессе производства и эксплуатации появляются на поверхности готовых изделий. [6] Таким образом, шероховатость поверхности является одной из основных геометрических характеристик качества поверхностей деталей, оказывающих влияние на эксплуатационные показатели [5].

Для стандартизации и единообразного понимания заимствованы термины и способы описания характеристик поверхности, представленные на рисунке 1, установленные ГОСТ 25142-82м РФ [7].

Количественно шероховатость оценивалась следующими параметрами: Ra - среднее арифметическое отклонение профиля; Rz - высота неровностей профиля по десяти точкам; R_{max} - наибольшая высота неровностей профиля [8].

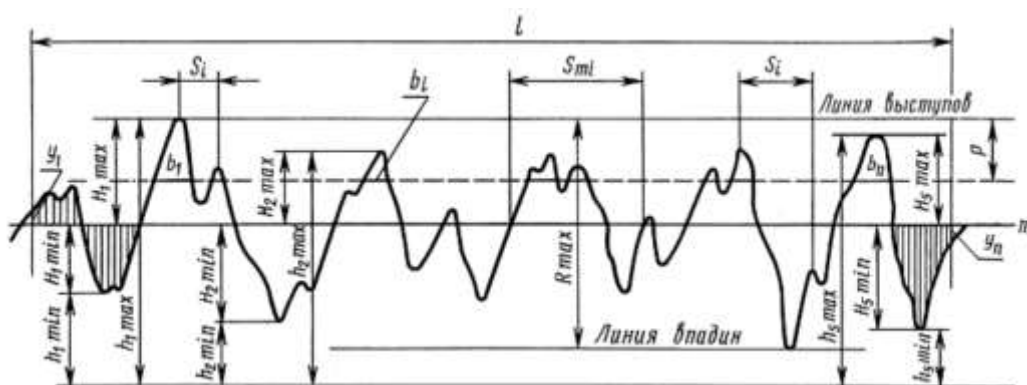


Рисунок 1 - Параметры шероховатости поверхности

Так же фиксировался средний шаг неровностей профиля Sm . После применения в программе Nova Px к обработанному изображению команды Roughness 2D полученное изображение разбивается на 255 линий, значения шероховатости соответствуют ISO 4287:1997 parameters. Данные о шероховатости внесены в

таблицу 1. Однако, при взаимодействии в системе твёрдое тело – жидкость появляется необходимость учёта явлений смачивания и не смачивания. В этом случае вместо шероховатости при микроскопических и иных исследованиях на первый план выходит параметр, называемый краевой угол.

Краевой угол смачивания. Эксплуатационные свойства поверхности того или иного материала помогает оценить информация о характере взаимодействия поверхности твёрдого тела с жидкостью, чаще всего с водой.

Гидрофобность - характеристика молекул химических веществ, отражающая отсутствие у них склонности к взаимодействию с водной средой. Сверхгидрофобные материалы имеют поверхности, чрезвычайно несклонные к смачиванию (с углом контакта с водой, превышающим 150°) [9]. Гидрофильность происходит от греческого *hydor* - вода и *philia* – любовь. Качественно и количественно оценить эти параметры можно измеряя краевой угол смачивания (рис. 2).

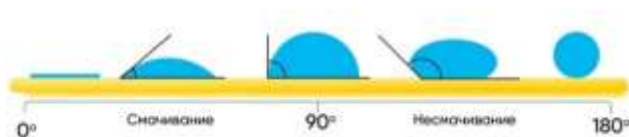


Рисунок 2 - Краевой угол смачивания

Измерение угла смачивания, как правило, осуществляют с помощью фотофиксации методом «сидячей» капли. Для этого каплю воды наносят на горизонтальную поверхность, после чего фотографируют. По полученному снимку определяют угол смачивания [10]. Вода в исследовании используется дистиллированная, чтобы исключить влияние различных примесей на результат. Капля выдавливается шприцом минимально возможного размера. Для определения краевого угла смачивания на образец опускалась капля воды из шприца. Далее производилась фотосъемка в режиме «макро» на уровне поверхности образца. Фотография загружалась в программу «онлайн-транспортир», которая более качественно вычисляла углы, нежели в ручном режиме. Определение краевого угла смачивания представлено на рисунке 3.

Там, где поверхность позволяла измерить углы с двух сторон, за опорный угол бралось среднее арифметическое значение.

Результаты исследования

Самые важные выводы представляет характер связи структурных характеристик поверхности материалов с их способностью взаимодействия с жидкостями. То есть с их гидрофобностью или гидрофильностью.

Для решения этих вопросов был произведен анализ поверхностей как искусственно созданных образцов, которые идут в комплекте с микроскопом, так и поверхностей различных

природных и техногенных материалов, в том числе и биологических объектов. Ниже приведены двумерные представления вида сканированных поверхностей.

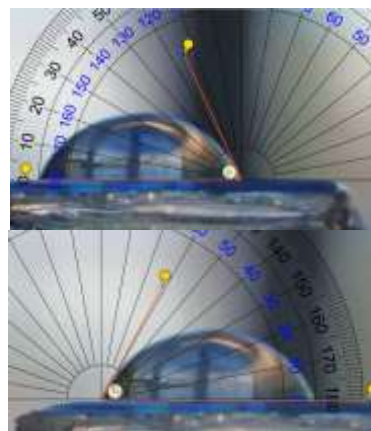


Рисунок 3 - Определение краевого угла смачивания 14 образца

Такие изображения позволяют выделить образцы с пространственной периодичностью. Однако, более наглядно представление о поверхностях материалов могут дать пространственные трёхмерные изображения. Полученные методом сканирования эти картины представлены на рисунке 5.

Разумеется, внешний вид поверхности не позволяет сделать определённых выводов о характере взаимодействия образцов с водой. Для полноты картины определялись характеристики, описывающие свойства шероховатости по горизонтальному и вертикальному сечению, их средние арифметические значения и краевые углы смачивания. Они представлены в таблице 1.

По данным таблицы построены графики зависимости краевого угла смачивания от структурно-физических характеристик поверхностей образцов. Соответствующие графики, представлены на рисунке 6.

На рисунках отчётливо прослеживается связь исследуемых параметров от образца к образцу. Статистические оценки такой связи представлены как коэффициенты корреляции. Коэффициенты корреляции с краевым углом смачивания: для Ra – 0,56, для Rz – 0,63, для $Rmax$ – 0,71, для Sm – 0,11. Их довольно высокие значения для полной высоты профиля позволяют говорить о перспективности предложенной методики исследования. Отсутствие корреляции между краевым углом и средним шагом неровности профиля легко объяснимо тем, что среди образцов не все имели периодическую структуру поверхности.

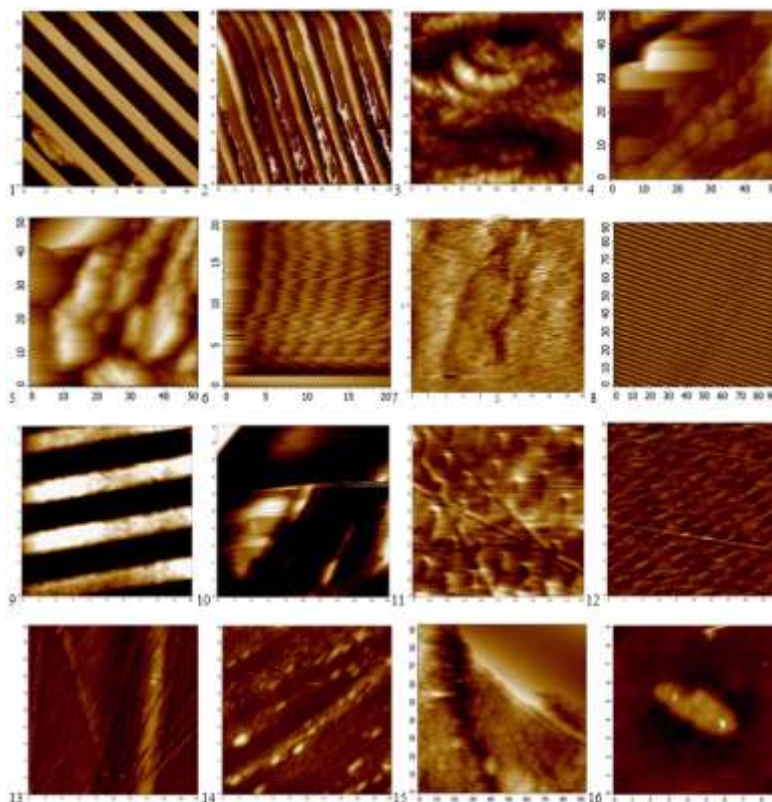


Рисунок 4 – Двумерные представления сканированных поверхностей: 1 – калибровочная решетка 3; 2 – крыло бабочки; 3 – камень гранит; 4 – пленка полиэтиленовая; 5 – бумага; 6 – битум; 7 – пчела; внутреннее крыло; 8 – калибровочная решетка 2; 9 – калибровочная решетка 1; 10 – жук, крыло; 11 – стеклянный образец 1; 12 – стеклянный образец 2; стеклянный образец 3; 14 – стеклянный образец 4; 15 – образец из лаборатории пластмасс, 16 – полиэтилен упаковочный.

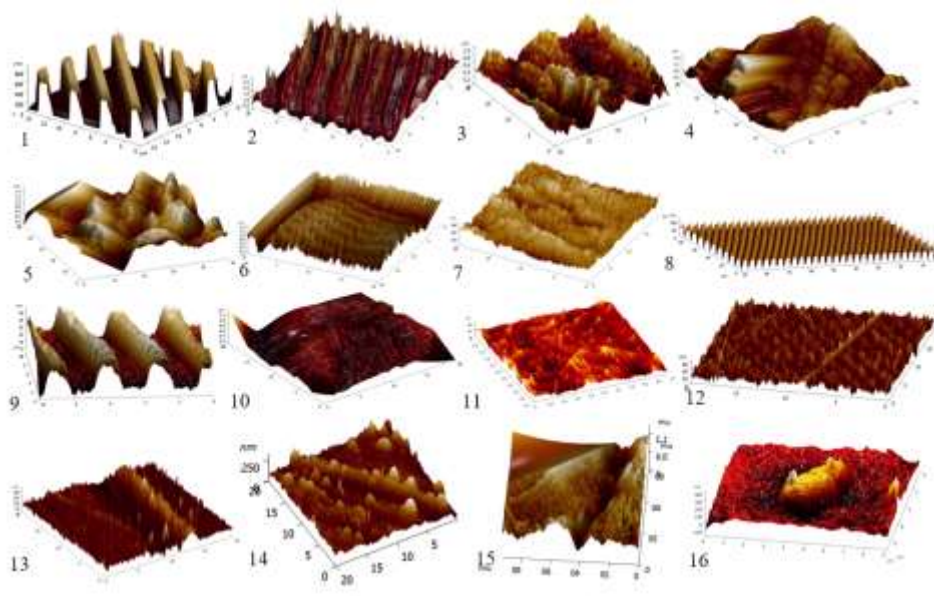
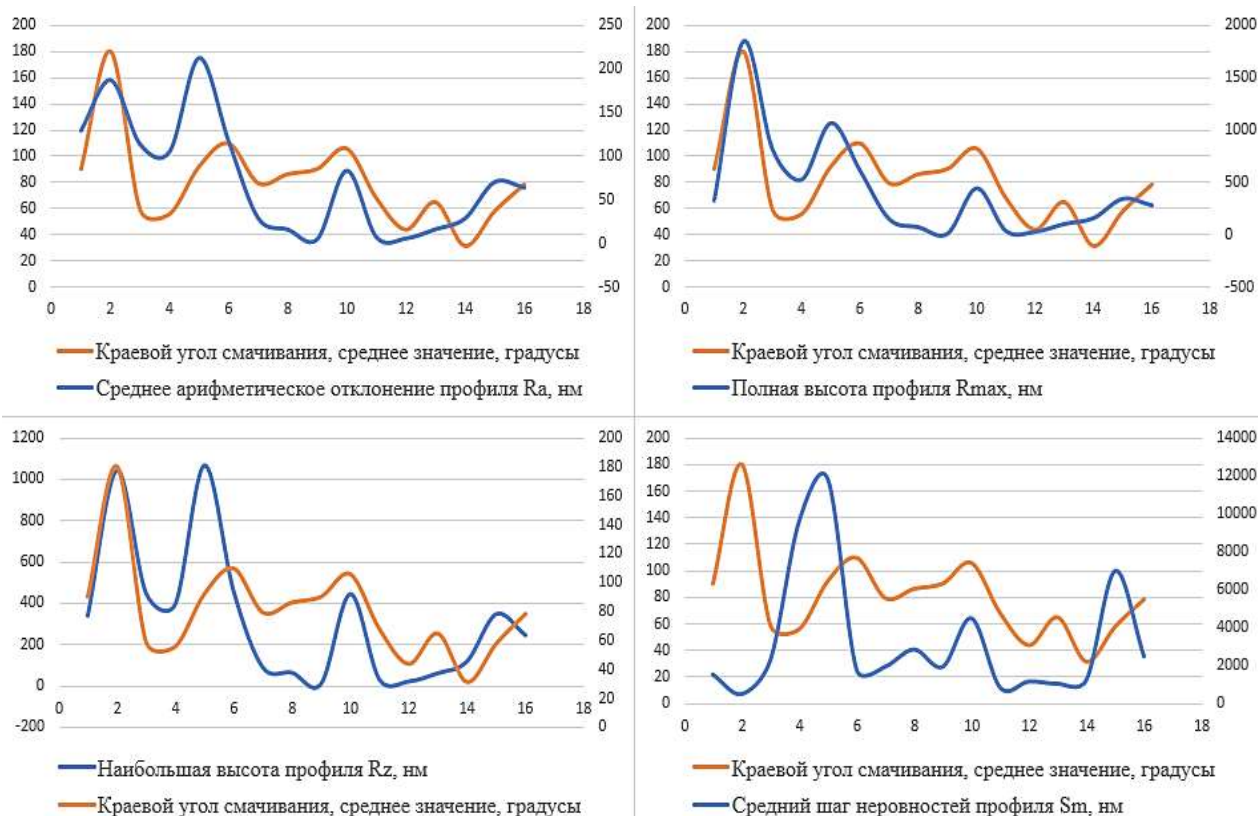


Рисунок 5 – Трёхмерные представления сканированных поверхностей: 1 – калибровочная решетка 3; 2 – крыло бабочки; 3 – камень гранит; 4 – пленка полиэтиленовая; 5 – бумага; 6 – битум; 7 – пчела; внутреннее крыло; 8 – калибровочная решетка 2; 9 – калибровочная решетка 1; 10 – жук, крыло; 11 – стеклянный образец 1; 12 – стеклянный образец 2; стеклянный образец 3; 14 – стеклянный образец 4; 15 – образец из лаборатории пластмасс, 16 – полиэтилен упаковочный.

Таблица 1 - Средние арифметические значения параметров шероховатости образцов, краевых углов смачивания

№ образца	Среднее арифметическое отклонение профиля Ra , нм	Наибольшая высота профиля Rz , нм	Полная высота профиля $Rmax$, нм	Средний шаг неровностей профиля Sm , нм	Краевой угол смачивания, среднее значение, градусы
1	129	342	331	1539	90
2	187	1046	1852	515	180
3	113	450	816	2306	58,5
4	105	399	531	9608	55,5
5	212	1070	1070	11815	92
6	116	461	614	1796	109,5
7	28	91	151	1963	79
8	15	66	75	2864	86
9	4	13	13	1960	90
10	83	447	447	4497	105,5
11	6	32	37	850	67,5
12	5	23	31	1181	43,5
13	15	63	105	1060	64,5
14	28	121	161	1269	31
15	69	350	346	7001	57,5
16	62	221	271	1814	78

**Рисунок 6** - Графики зависимости физических характеристик поверхности от краевого угла смачивания

Высокий коэффициент корреляции для свидетельствует от том, что гидрофобность материала определяется вертикальными параметрами, в значительно меньшей степени – горизонтальными характеристиками.

Для проверки этих зависимостей сначала был определен краевой угол смачивания контрольного образца 16. Он равен 78° . Далее по зависимости на рисунке 7 с указанной линией тренда для тех же параметров было определено предполагаемое значение физических характеристик поверхности и только затем проведено исследование образца на микроскопе, для получения физических характеристик параметров шероховатости.

Предсказанные параметры, основанные на линии тренда, представленной на рисунке 7, имеют следующие значения: $Ra = 60$ нм, $Rz = 263$ нм, $Rmax = 327$ нм, $Sm = 4769$ нм. Измеренные параметры имеют значения: $Ra = 62$ нм, $Rz = 221$ нм, $Rmax = 271$ нм, $Sm = 1814$ нм.

Таким образом, полученные характеристики оказались очень близкими к предполагаемым и укладываются в полученную зависимость, кроме горизонтальных параметров, где коэффициент корреляции близок к нулю.

Наиболее близкий предварительный результат к полученному на микроскопе показал параметр среднее арифметическое отклонение профиля Ra . Именно его в основном используют для описания шероховатости в инженерии. Абсолютная погрешность этого результата: $\Delta Ra = Ra_{изм} - Ra_{пред} = 2$ нм. Относительная погрешность:

$$\varepsilon = \frac{\Delta Ra}{Ra_{изм}} * 100\% = 3\%.$$

Следовательно, предположение о существовании связи шероховатости поверхности с краевым углом смачивания достаточно хорошо обосновано и возможны дальнейшие исследования в этом направлении.

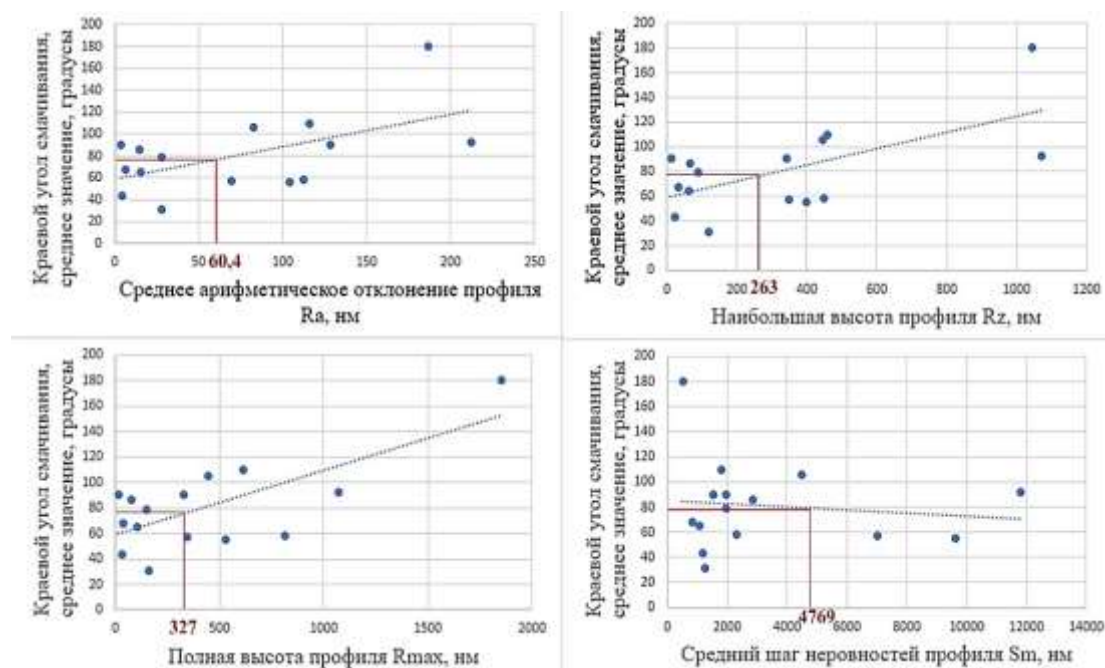


Рисунок 7 - Поиск параметров шероховатости по краевому углу смачивания

Выводы

С целью изучения зависимости гидрофобности различных природных и искусственных поверхностей проведён цикл измерений на АСМ Северо-Казахстанского университета им. М. Козыбаева. С достаточно высокой надёжностью выявлена связь гидрофобных свойств поверхностей разного рода с их шероховатостью в раннее неизученной области пространственных масштабов порядка нанометров.

Предложена методика измерения гидрофобности в указанном диапазоне размеров на основе измерения краевого угла смачивания. Изучена зависимость величины этого угла от масштаба неровностей поверхности. Определён коэффициент корреляции зависимости краевого угла смачивания от полной высоты профиля исследуемой поверхности, который составил 0,71. Фактически подтверждено существовании

зависимости гидрофобности поверхностей от параметров их структуры в области нанометрового диапазона. Результаты работы могут лечь в основу метода исследования физических особенностей поверхностей различных материалов с целью оценки их эксплуатационных качеств, прогнозирования износостойкости при влиянии контактов с жидкостями с использованием атомно-силовой микроскопии.

Литература

- 1 R.P. Feynman, The Wonders That Await a Micro-Microscope, in *The Saturday Review*, April 2, 45-47 (1960).
- 2 G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (9), 930-933 (1986).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- 3 В.М. Усеинов, А.Г. Маркова, А.В. Пervikov, С.А. Сартин, М.Б. Шогжанова и Г.У. Сейлбеккова, *Recent Contributions to Physics* **89**, 69-77 (2024). (In Russ.) <https://doi.org/10.26577/RCPH.2024v89i2-010>
- 4 Reference Manual. Control Program Nova Px. NT-MDT Spectrum Instruments, (Moscow, 2015). (In Russ.)
https://www.ntmdt-si.com/data/media/files/products/Nova_PX/NT-MDT_Nova_PX_Instructsiya_po_expluatcii.pdf
- 5 V.M. Raviolova, *Nauchnyj lider* **52** (97) (2022) (In Russ.) <https://scilead.ru/article/3633-sovremennie-sredstva-i-metodi-izmereniya-sher>
- 6 O.V. Mal'kov, Izmerenie parametrov sherohovatosti poverhnosti detail, [Measuring the surface roughness parameters of a part] (MGТУ im. N. E. Bauman, 2012) 22 p. (In Russ.)
http://mt2.bmstu.ru/books/ish/Roughness_measurement.pdf
- 7 GOST 25142-82 RF Sherohovatost' poverhnosti. Terminy i opredeleniya, [Surface roughness. Terms and definitions] (Moskva, Standartinform, 2018). (In Russ.)
<https://meganorm.ru/Data2/1/4294829/4294829265.pdf>
- 8 <https://rosesm.ru/service/kalibrovka-obrazcov-sherohovatosti/> Kalibrovka obrazcov sherohovatosti, [Calibration of roughness samples] (date of access 15.07.2024) (In Russ.)
- 9 <https://atf.ru/articles/obzory/kraevoy-ugol-smachivaniya-gifrofilnye-i-gidrofobnye-poverkhnosti/> Inzhenernye resheniya v oblasti smazochnyh materialov i kleev-germetikov [Contact angle. Hydrophilic and hydrophobic surfaces] (date of access 15.07.2024) (In Russ.)
- 10 <https://www.ntmdt-si.com/> Sajt NT-MDT Spectrum Instruments (date of access 15.07.2024)

История статьи:

Поступила – 17.01.2025

Поступила в доработанном виде – 21.05.2025

Принята – 30.05.2025

Article history:

Received 17 January 2025

Received in revised form 21 May 2025

Accepted 30 May 2025

Авторлар туралы мәлімет:

1. **Усеинов Бейбут Мейрамович** (автор корреспондент) - канд. физ.-мат. наук, профессор кафедры математики и физики, Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан, e-mail: b.useinov@gmail.com

2. **Маркова Агния Георгиевна** – ст. преподаватель кафедры математики и физики, Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан, e-mail: agni.m@bk.ru

3. **Самуткин Ярослав Ростиславович** – учащийся, Петропавловск, Казахстан, e-mail: pluxuryyaroslav0.9@gmail.com

4. **Солодовник Андрей Андреевич** - канд. физ.-мат. наук, профессор кафедры математики и физики, Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан, e-mail: aasolodovnik@mail.ru

5. **Касимова Светлана Александровна** – ст. преподаватель кафедры математики и физики, Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан, e-mail: kassedy_sa@mail.ru

Information about authors:

1. **Beibut Useinov** (corresponding author)- candidate of physical and mathematical sciences, Prof. of the Department of Mathematics and Physics, M. Kozybaev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan, e-mail: b.useinov@gmail.com

2. **Agniya Markova** – Senior Lecturer, Department of Mathematics and Physics, M. Kozybaev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan, e-mail: agni.m@bk.ru

3. **Yaroslav Samutkin** – student, Petropavlovsk, Kazakhstan, e-mail: pluxuryyaroslav0.9@gmail.com

4. **Andrey Solodovnik** - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of Mathematics and Physics, M. Kozybaev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan, e-mail: aasolodovnik@mail.ru

5. **Svetlana Kasimova** – Senior Lecturer, Department of Mathematics and Physics, M. Kozybaev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan, e-mail: kassedy_sa@mail.ru