УДК 539.24+544.723.54

# ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

© 2019 г. Е. А. Соснов<sup>1, \*</sup>, А. С. Кочеткова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 190013 Санкт-Петербург, Россия \*E-mail: sosnov@lti-gti.ru Поступила в редакцию 05.04.2018 г. После доработки 16.05.2018 г. Принята к публикации 24.05.2018 г.

Рассмотрены результаты исследований с использованием атомно-силовой микроскопии продуктов, полученных по методу молекулярного наслаивания на материалах различной химической природы и структуры. Проведен анализ возможностей атомно-силовой микроскопии продуктов синтеза для контроля строения и свойств покрытий, сформированных в ходе молекулярного наслаивания, на матрицах различной геометрической формы.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, молекулярное наслаивание, тонкие пленки, анализ. **DOI:** 10.1134/S0207352819010189

#### введение

Появление в 1960-х гг. первых работ в области направленного синтеза твердых веществ по методу молекулярного наслаивания (МН) [1, 2] (в настоящее время используется также термин "атомно-слоевое осаждение" (АСО), как аналог англоязычного названия процесса "atomic laver deposition" (ALD)), выявило потребность аналитического сопровождения технологии. Экспериментальное подтверждение факта протекания процесса и оценка состава формирующихся на поверхности матриц функциональных групп и тонких покрытий сначала базировались на результатах химико-аналитических [3] или гравиметрических [4] исследований. Развитие математического аппарата обработки спектральных даниспользовать ных позволило ДЛЯ оценки покрытия также эллипсометрию [5]. Фазовый состав (при наличии) и зернистость покрытия в виде размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) удавалось оценить только после проведения нескольких циклов МН и формирования слоя новой фазы толшиной. превышающей размеры ее элементарной кристаллической ячейки [6]. При этом (из-за отсутствия возможности экспериментального контроля) распределение формирующихся на поверхности матрицы структур считали равномерным. Наличие аморфной составляющей в составе покрытия оценивали либо по изменению размеров ОКР в ходе термообработки модифицированных материалов [7], либо проводя сложные высокоточные количественные измерения [8].

Появление зондовой микроскопии, в первую очередь атомно-силовой микроскопии (ACM), обладающей разрешающей способностью в нанометровом диапазоне и высокой чувствительностью к изменению физико-химических свойств материалов, позволяет контролировать изменения в структуре и свойствах материалов, вызванные нанесением на их поверхность атомарнотонких покрытий.

В данной работе выполнен анализ экспериментальных исследований, проведенных с использованием ACM. Выявлены возможности ACM для контроля протекания процессов формирования покрытий в ходе MH/ALD на матрицах различной геометрической формы.

# ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

В основе метода лежит предложенная в 1950-х гг. В.Б. Алесковским "остовная" гипотеза, представляющая твердое тело в виде сверхмногоатомного радикала, составляющего остов, и облегающих остов атомов и групп атомов (функциональных групп), образующих поверхность (рис. 1).

Особенностью самоорганизующегося процесса МН является проведение одно- или много-



Рис. 1. "Остовная" модель твердого тела.

кратного попеременного химического модифицирования твердотельной матрицы, содержащей на поверхности реакционно-способные функциональные группы, низкомолекулярными реагентами в условиях максимального удаления от химического равновесия [9]. Процесс МН приводит к формированию конформного покрытия на поверхности матрицы (независимо от ее геометрической формы). Причем толщина покрытия определяется не длительностью проведения процесса, а исключительно количеством циклов обработки матрицы низкомолекулярными реагентами.

Необходимо отметить, что при наличии на поверхности матрицы участков, не имеющих функциональных групп, способных к взаимодействию с используемым низкомолекулярным реагентом, речь может идти не о сплошном перекрывании поверхности матрицы, а только о "химическом" монослое: о формировании покрытия только на участках матрицы, содержащих реакционно-способные функциональные группы.

Для продуктов МН характерно проявление четырех структурно-размерных эффектов (табл. 1), приводящих к изменению физико-химических свойств матрицы, что позволяет использовать для контроля протекания процесса не только результаты измерения топографии поверхности материалов, но и методики ACM, основанные на различиях во взаимодействии зонда с различными участками поверхности (так называемые "контрастные" методики).

Возможности ACM-исследований будем рассматривать, разделяя используемые матрицы на три группы, отличающиеся как особенностями пробоподготовки образцов, так и применяемыми методиками оценки морфологии и свойств продуктов MH/ALD:

1) плоские матрицы — моно-/поликристаллические или аморфные материалы с кривизной поверхности  $|R_s| > 10$  мкм; 2) дисперсные материалы отдельные частицы или кластеры, имеющие размеры не более 100—200 нм, и способные перемещаться в ходе ACM-исследования под действием тангенциальных нагрузок со стороны кантилевера; 3) пористые материалы — матрицы, содержащие регулярно или нерегулярно распределенные поры с характеристическими размерами (чаще всего диаметром) от единиц до сотен нанометров.

Результаты сгруппируем в соответствии с задачами, которые могут быть решены с использованием ACM: 1) обнаружение факта формирования монослоя новых функциональных групп и их распределение по поверхности матрицы; 2) оценка морфологии и размерных характеристик элементов формируемого покрытия; 3) оценка толщины слоя, перекрывающего матрицу; 4) выявление новых физико-химических или функциональных

2019

Синтетические возможности метода МН	Структурно-размерные эффекты в продуктах МН	
Синтез монослоев в режиме самоорганизации (от 1 до 4 циклов MH)	Эффект монослоя: резкое изменение свойств материала после 1–4 циклов МН	
Синтез слоя заданной толщины с мономолекулярной точностью (начиная с 4–6 циклов МН)	Эффект перекрывания подложки: физическое перекрывание поверхности после 4–6 циклов МН	
Синтез многокомпонентных моно- и нанослоев	Эффект многокомпонентной системы: закономерное или не аддитивное (эффект синергизма) изменение свойств материала при заданном соотношении и взаимном расположении моно- и нанослоев	
Регулирование скорости образования, фазового состава и строения формируемых в процессе МН химически связанных с поверхностью структур	Эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя: влияние на условия фазообразования и твердофазные реакции в системе "ядро—оболочка"	

Таблица 1. Структурно-размерные эффекты и их взаимосвязь с синтетическими возможностями метода МН

свойств покрытия, отличных от характеристик материала матрицы.

# ПЛОСКИЕ МАТРИЦЫ

Среди проявляющихся в ходе MH/ALD структурно-размерных эффектов для возможности объективного контроля протекания синтеза тонкого покрытия наиболее интересен "эффект монослоя", заключающийся в резком изменении физико-химических свойств поверхности матрицы после проведения однократной обработки матрицы низкомолекулярными реагентами. Появление на поверхности плоской матрицы участков, неразличимых на топографических изображениях, но с отличными от исходной матрицы физико-химическими свойствами, позволяет не только подтвердить факт формирования покрытия, но и высказывать предположения о механизме образования и роста новой фазы [10]. Наиболее часто используют различия в адгезионных, проявляющихся в режиме фазового контраста (рис. 2а) [10], или электрофизических свойствах [11] – измерения в режимах "зонда Кельвина" (рис. 2б) или электросиловой микроскопии (рис. 2в).

Интересная особенность протекания МН наблюдается при формировании функциональных нанопокрытий на полимерах. Поскольку для полимерных материалов характерно неравномерное распределение функциональных групп (дефектов структуры, способных к химическому взаимодействию с низкомолекулярными реагентами определенной химической природы) по поверхности. то даже после проведения одного цикла МН в режиме фазового контраста возможно получение высококонтрастных изображений отдельных сформировавшихся структур [12] (рис. 3а-3в). Однако, если адгезионные свойства матрицы и синтезированных групп по отношению к зонду АСМ близки (например, при синтезе кремнийорганических структур на поверхности поливинилхлорида или полиэтилена [13]), выявить наличие привитых группировок методами АСМ практически невозможно (рис. 3г).

Для покрытий, сформированных в результате проведения четырех и более циклов MH/ALD (то есть обеспечивающих выполнение "эффекта перекрывания поверхности" матрицы синтезированным слоем), АСМ позволяет оценить латеральные размеры отдельных кристаллитов покрытия (рис. 4, табл. 2) [14, 15], а также сопоставить размеры сформированных на поверхности матрицы наноструктур с высотой образующегося в процессе модифицирования полиэдра наносимого слоя [14, 16]. Кроме того, использование фурье-преобразований изображений поверхности образцов со сформированными покрытиями позволяет выявить наличие текстуры в составе синтезированного слоя [17].

Если же в процессе МН формируется бездефектное аморфное покрытие, то экспериментально подтвердить факт его нанесения возможно только по вторичной трансформации покрытия в ходе термообработки – его рекристаллизации (рис. 5) [18].

Однако намного чаще авторы исследований, не оценивая ни размеры, ни ориентацию отдель-

Таблица 2. Геометрические размеры титаноксидных наноструктур по данным АСМ

Число циклов обработки, <i>п</i>	Размер синтезированных титаноксидных структур, нм		
	латеральный	высота	
4	10-20	1-2	
8	25-30	2-2.5	
12	100-200	4-8	

5



**Рис. 2.** АСМ-исследование покрытий: а – SnO<sub>2</sub>-структуры на кремнии, режим фазового контраста; б – HfO<sub>2</sub>-структуры на кремнии, режим "зонда Кельвина" [11]; в – HfO<sub>2</sub>-структуры на кремнии, электросиловая микроскопия [11]. І – топография, II – дополнительные режимы.





**Рис. 3.** Результаты АСМ-исследований образцов полиэтилена: исходный (а) и модифицированные по методу МН ванадийоксидными (б), фосфороксидными (в) и полученными в ходе последовательной обработки фосфор-кремнийорганическими структурами (г). І – топография, II – режим фазового контраста.



Рис. 3. Окончание.

ных кристаллитов формирующегося поликристаллического покрытия, используют ACM только как способ фиксации различий в морфологии поверхности нанесенного покрытия (и ее шероховатости) от характеристик исходной матрицы, используемой для MH/ALD [19–21]. При этом ACM может дополняться результатами РЭМ, подтверждающими различия в химическом составе матрицы и сформированного в ходе MH покрытия [20, 21].

Толщину синтезированного монослоя структурных единиц можно оценить прямыми измерениями (при условии наличия на поверхности матрицы дефектов — участков, не взаимодействующих с низкомолекулярными реагентами) [22]. Нанесение достаточно толстого покрытия, когда наблюдается эффект перекрывания поверхности, а в случае формирования "островковых" структур перекрывания соседних островков (что может потребовать проведения 40—50 циклов МН [19]), лишает экспериментаторов возможности прямых АСМ-измерений толщины синтезированного слоя.

Оценить толщину покрытий, полностью перекрывающих поверхность матрицы, можно несколькими методами.

1. Воспользовавшись литографическими возможностями ACM — нарушив сплошность покрытия наногравировкой или полностью очистив участок матрицы от синтезированного покрытия до "материкового" слоя (рис. 6а). Однако использование такой методики приводит к снижению разрешающей способности ACM, или даже к полному разрушению острия зонда. Кроме того, невозможно гарантировать отсутствие разрушений приповерхностного слоя матрицы, что увеличивает измеренную толщину слоя и проявляется в виде формирования двухфазных "отвалов" материала на границе очищаемого участка. Использование такой методики оправдано в случае нанесения достаточно толстых покрытий: толщина нарушенного слоя матрицы намного меньше толщины сформированного покрытия.

2. Полностью удалив (растворив) подложку [23] или сформировав области с разорванными связями "матрица — ALD-слой" (расклинивание). Это позволяет отделить нанесенное методом MH/ALD покрытие или его участок от матрицы и провести прямые измерения его толщины (рис. 6б). Однако наличие в отделенном слое внутренних напряжений, вызванных эффектом согласования структур, может приводить к релаксации структуры покрытия, нарушающей его форму вплоть до формирования "наносвитков".

3. Защитив перед нанесением покрытия часть поверхности матрицы маской из неактивного в реакциях с низкомолекулярными реагентами материала (например, дегидратированного оксида) [24], либо адгезионно закрепленной маской, удаляемой по завершении синтеза [25], возможно получить достаточно точные значения толщины нанесенного слоя. Во втором случае, поскольку маска сама содержит реакционно-способные функциональные группы, на границе маски в ходе синтеза формируется выступ из материала наносимого покрытия (рис. 6в), искажающий реальную морфологию поверхности [25].

4. Используя различия в физико-химических свойствах матрицы и нанесенного слоя, например, формируя на поверхности матрицы слой с

существенно отличающимся коэффициентом термического расширения. Растрескивание покрытия при термообработке позволяет определять толщину с высокой точностью даже для субмикронных слоев (рис. 6г).

При проведении синтеза на атомарно-гладких подложках характерная террасная структура матрицы различима (в зависимости от межслоевого расстояния) после проведения 25 (осаждение Pt на поверхности Si(111) [26]) и даже 80 циклов MH/ALD (осаждение Pt на поверхности SrTiO<sub>3</sub> (001) [27]). При дальнейшем синтезе террасная структура теряется на фоне шероховатости формируемого поликристаллического покрытия.

#### ДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Развитие нанотехнологий и потребности в создании наноструктурированных гибридных материалов стимулируют активное использование наноразмерных частиц в качестве наполнителя. При этом физико-химические и функциональные свойства таких наночастиц можно, используя технологию MH/ALD, направленно изменять в широких пределах [28]. В то же время ACM-исследования высокодисперсных систем сталкиваются с экспериментальными затруднениями, поскольку наночастицы во избежание их перемещения в процессе исследования под механическим воздействием зонда микроскопа, должны какимлибо образом прочно фиксироваться на твердой подложке.

Из проанализированных ранее [29] методов закрепления ультрадисперсных частиц для ACM-исследований:

1) фиксация наночастиц на клеевую основу,

2) вдавливание в мягкий или термопластичный материал (полимер, фольга In),

3) прессование (формование твердой таблетки),

4) уплотнение в отверстии малого размера,

5) химическая или адгезионная прививка к поверхности плоской матрицы,

6) закрепление за счет электростатического взаимодействия наночастиц и подложки,

7) осаждение наночастиц из газового потока на подложку,

8) седиментация наночастиц из суспензии наиболее часто используют модифицированный седиментационный метод — осаждение частиц из суспензий проводят на быстро вращающуюся подложку [30]), что позволяет сохранить высокодисперсное состояние наночастиц без их коалесценции [31, 32].

Для подтверждения факта протекания процесса MH/ALD можно воспользоваться "эффектом монослоя" или "эффектом перекрывания подложки" (табл. 1). В обоих случаях формирование



**Рис. 4.** Морфология титаноксидного покрытия на поверхности стекла (12 циклов МН при 200°С).

покрытия сопровождается изменением химических и адгезионных свойств наночастиц. Оценить изменения адгезионных характеристик наночастиц до и после нанесения покрытия возможно методом атомно-силовой спектроскопии, исследуя либо взаимодействие зонда ACM с закрепленной на поверхности наночастицей [31] (рис. 7), либо дисперсной частицы, закрепленной на острие зонда ACM, с калиброванной подложкой [33]. Анализ полученных кривых подвода зонда позволяет выявить различия не только в Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии исследуемой системы, но и изменение электрофизических свойств модифицированного материала [33].

Если дисперсная матрица обладает ферромагнитными свойствами (например, наночастицы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34] или Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [32]), формирование конформного диамагнитного покрытия, препятствующего непосредственному контакту отдельных наночастиц матрицы, предотвращает образование междоменных границ и, тем самым, увеличивает коэрцитивную силу и магнитный гистерезис системы, что может быть установлено методами магнитно-силовой микроскопии [34].

Поскольку проведение MH/ALD формирует конформное покрытие на всей поверхности наночастиц, отделение нанесенного слоя (по методикам, аналогичным рассмотренным для плоских подложек) для измерения его толщины практически невозможно. Провести оценку толщины многослойных покрытий возможно статистическими методами при условии монодисперсности (или известного и строго поддерживаемого дисперсионного состава) исходных наночастиц (например, работы [31, 34]). При расчете толщины наращиваемого слоя необходимо вносить поправку на уширение наночастиц, вызванное формой и размером острия используемого зонда.



**Рис. 5.** Изменение морфологии аморфного титаноксидного слоя, полученного методом ALD на поверхности кварцевого волокна, после синтеза (а) и термообработки при 250 (б), 450 (в) и 650°С (г) [18].

# МАТЕРИАЛЫ С НЕРЕГУЛЯРНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Учитывая особенность метода (в ходе синтеза конформное покрытие формируется на поверхности матрицы любой формы), метод MH/ALD часто используется для корректировки порового пространства мембранных материалов, обладающих развитой поверхностью и нерегулярной пористой (обычно макро- и мезопористой) структурой. Так как изменение морфологии поверхности таких материалов сложно отследить, факт протекания синтеза структур или покрытий обычно оценивается аналогично результатам, полученным на "плоских" матрицах (по изменению шероховатости поверхности [35–37]), либо косвенными методами — по изменению краевого угла смачивания модифицированного материала [38] или ζ-потенциала его поверхности [38] (рис. 8).

Экспериментальную оценку толщины формирующегося покрытия для таких материалов не осуществляют: его толщину рассчитывают исходя из количества циклов MH/ALD и скорости роста



**Рис. 6.** Способы оценки толщины синтезированного покрытия: а – участок матрицы (стеклосфера) с удаленным покрытием; б – край нанопленки TiO<sub>2</sub> (100 циклов ALD) после удаления матрицы (поливиниловый спирт) [23]; в – пленка MoS<sub>2</sub> (100 циклов ALD) на кремнии после удаления маски [25]; г – ванадийоксидное покрытие на поверхности полиэтилена. I – топография, II – профиль сечения.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2019



**Рис.** 7. Кривые "сила–расстояние" для исходных (*1*) и покрытых алюмооксидным слоем (*2*) наночастиц кремнезема [31]. 0 – точка касания поверхности.



Рис. 8. Зависимость ζ-потенциала от pH исходной (1) и покрытой титаноксидным слоем (2) полиэфирсульфоновой мембраны [38], IEP — изоэлектрическая точка.

покрытия, определенной из результатов синтеза на плоских модельных образцах [35–37] (часто иной химической природы), объясняя допустимость такого подхода тем, что после формирования первого монослоя покрытия дальнейший синтез осуществляется уже по функциональным группам вновь сформированного слоя [36, 37].

АСМ-исследование покрытий, синтезированных по методу МН, на высокопористых материалах (силикагель ШСКГ глобулярной структуры, средний диаметр пор 13.5 нм) позволяет выявить факт протекания химического модифицирования (по изменению адгезионного взаимодействия поверхности кремнезема с зондом ACM) и сглаживание рельефа образца по мере повышения числа циклов обработки [39]. Однако определить из данных ACM толщину сформированного покрытия и изменение размеров глобул матрицы не представляется возможным.

# МАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛЯРНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

В случае проведения МН/ALD на материалах с регулярной поровой структурой с широким интервалом диаметров пор (от 800 нм (диатомеи) [40] до 10 нм (SBA-15) [39]) АСМ позволяет по изменению размеров пор оценить толщину синтезированного слоя [39–41] (рис. 9, табл. 3). Наблюдаемые при этом конволюционные артефакты (расхождение размеров пор, определяемых с использованием АСМ, с данными РЭМ, РФА или расчетами на основе сорбционных измерений, значимые для микропористых объектов) могут быть нивелированы проведением "относительных" измерений с использованием одного и того же зонда АСМ [39].

Кроме того, АСМ позволяет с использованием методик, базирующихся на различиях во взаимодействии зонда с различными участками поверхности, оценивать характеристики даже микропористых матриц (например, кремнезема МТ-17а, разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия [42]), диаметр пор которых (для МТ-17а ~2.6 нм) существенно меньше контактных размеров используемых зондов [43] (рис. 10).

В ряде работ при исследовании продуктов MH/ALD на высокопористых материалах для анализа морфологии формирующегося покрытия используют плоские "образцы-свидетели" [44], проходящие все этапы подготовки и синтеза совместно с матрицей. Аналогичный прием (параллельный синтез на плоских модельных образцах SiO<sub>2</sub> с напыленной пленкой металлического зо-

**Таблица 3.** Изменение размера пор кремнеземных скелетов диатомовых водорослей в ходе синтеза титаноксидных покрытий [40]

Число циклов обработки, <i>п</i>	Диаметр пор ( <i>Coscinodiscus</i> sp.), нм (внешняя поверхность скелета)	Диаметр пор ( <i>Thalassiosira eccentric</i> ), нм (внешняя поверхность скелета)	Диаметр пор ( <i>Thalassiosira eccentric</i> ), нм (внутренняя поверхность скелета)
_	$192 \pm 25$	$770 \pm 30$	$43 \pm 6$
250	$178 \pm 23$	$760 \pm 27$	$32 \pm 4$
500	$170 \pm 19$	$749 \pm 23$	$21 \pm 4$
1000	$146 \pm 21$	$725\pm26$	<5

# ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ



**Рис. 9.** Изменение размера пор кремнеземных скелетов диатомовых водорослей *Thalassiosira eccentrica* (внутренняя поверхность скелета): исходная поверхность (а), и покрытия TiO<sub>2</sub> после 250 (б), 500 (в) и 1000 (г) циклов ALD [40].



**Рис. 10.** Изображение отдельной нанотрубки микропористого кремнезема МТ-17а в режиме фазового контраста.

лота) использовали и для контроля формирования титаноксидного покрытия на наноразмерных кластерах Au/SiO<sub>2</sub> [45].

АСМ-анализ таких образцов позволяет оценить размеры и текстуру кристаллитов формирующегося покрытия, однако адекватность результатов, полученных на "образцах-свидетелях" и высокопористых или дисперсных матрицах, достаточно условна:

 вследствие расхождений в химическом составе (в первую очередь в количестве и распределении на поверхности функциональных групп) матрицы и "образца-свидетеля" должны наблюдаться различия в дентатности формирующихся в ходе МН новых функциональных групп и их распределении по поверхности носителя;

2) существенное различие между матрицей и плоским "образцом-свидетелем" в кривизне поверхности приводит к формированию на них различных по координационному состоянию и химической устойчивости наноструктур [46];

3) как было показано в работе [47], наличие высокопористой структуры может влиять на режимы протекания МН, приводя к расхождениям в результатах синтеза на плоской и высокопористой матрицах.

Сопоставляя результаты ACM на образце сравнения с морфологией поверхности покрытия на основе металлического иридия, нанесенного на двумерный массив диэлектрических наностержней (nanopillars), авторы сами указывают на существенные различия в морфологии образцов [44].

# ПРОДУКТЫ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

Особо следует отметить возможности ACM по анализу характеристик продуктов матричного синтеза. Технология создания таких структур, базирующихся на проведении синтеза по методу MH/ALD в поровом пространстве полимерных материалов с регулярной пористостью с последующим удалением (обычно окислением) матрицы, позволяет получать нанотрубки со стенками постоянной толщины [48], нановолокна, массивы регулярно расположенных нанообъектов [49, 50]. Поскольку после удаления матрицы продукты MH легко доступны для зонда ACM, возможен ACM-анализ как структурных, так и физико-химических характеристик [48] синтезированного материала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атомно-силовая микроскопия, обладая нанометровым пространственным разрешением, позволяет решать задачи идентификации протекания процессов химического модифицирования поверхности, а также оценки морфологии, толщины и локальных физико-химических свойств формирующегося конформного покрытия нанометровой толщины. Существующие в настоящее время методики ACM-исследований применимы как к плоским объектам с неразвитой поверхностью, так и к высокодисперсным и высокопористым материалам, за исключением высокопористых материалов с нерегулярной поровой структурой.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект 16.1798.2017/4.6)

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кольцов С.И. // Научно-технич. конф. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета: тез. докл. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1963. С. 27.
- 2. Алесковский В.Б., Кольцов С.И. // Научно-технич. конф. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета: тез. докл. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965. С. 67.
- Кольцов С.И., Кузнецова Г.Н., Алесковский В.Б. // Журн. прикладной химии. 1967. Т. 40. № 12. С. 2774.
- Толмачев В.А. // Журн. прикладной химии. 1982. Т. 55. № 6. С. 1410.
- Свешникова Г.В., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Журн. прикладной химии. 1970. Т. 43. № 2. С. 430.
- Шевяков А.М., Кузнецова Г.Н., Алесковский В.Б. // Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 149.

15

- ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
- 7. Кольцов С.И., Дрозд В.Е., Редрова Т.А., Алесковский В.Б. // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 5. С. 1090.
- 8. Коштял Ю.М., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 1. С. 43. doi 10.1134/ S1070363211010075
- 9. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд. СПб ун-та, 1996. 256 с.
- 10. Дорофеев В.П., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 2. C. 55.
- 11. Lanza M. // Materials. 2014. V. 7. № 3. P. 2155. doi 10.3390/ma7032155
- 12. Трифонов С.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 11. С. 1872. doi 10.1007/s11167-005-0175-5
- 13. Кочеткова А.С., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Органические и гибридные наноматериалы. Иваново: Иван. ГУ, 2017. С. 126.
- 14. Малков А.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А., Куликов Н.А., Брусиловский Г.Л., Калиникос Е.Г. // Физика и хи-мия стекла. 2006. Т. 32. № 1. С. 100. doi 10.1134/ S1087659606010093
- 15. Piltaver I.K., Peter R., Šarić I., Salamon K., Badovinac I.J., Koshmak K., Nannarone S., Marion I.D., Petravić M. // Applied Surface Science. 2017. V. 419. P. 564. doi 10.1016/j.apsusc.2017.04.146
- 16. Wang W.-N., Wu F., Myung Y., Niedzwiedzki D.M., Im H.S., Park J., Banerjee P., Biswas P. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 10. P. 5685. doi 10.1021/am508590j
- 17. Антипов В.В., Беляев А.П., Малыгин А.А., Рубец В.П., Соснов Е.А. // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 12. С. 1937. doi 10.1134/S107042720812001X
- 18. Kim D.H., Koo H.-J., Jur J.S., Woodroof M., Kalanyan B., Lee K., Devinea Ch.K., Parsons G.N. // Nanoscale. 2012. V. 4. № 15. P. 4731. doi 10.1039/c2nr30939d
- 19. Spagnola J.C., Gong B., Parsons G.N. // J. Vacuum Science & Technology A. 2010. V. 28. № 6. P. 1330. doi 10.1116/1.3488604
- 20. Sun Yu., Padbury R.P., Akyildiz H.I., Goertz M.P., *Palmer J.A., Jur J.S.* // Chemical Vapor Deposition. 2013. V. 19. № 4–6. P. 134. doi 10.1002/cvde.201207042
- 21. Edy R., Huang G., Zhao Y., Guo Y., Zhang J., Mei Y., Shi J. // Surface & Coatings Technology. 2017. V. 329. P. 149. doi 10.1016/j.surfcoat.2017.09.047
- 22. Zhuiykov S., Hyde L., Hai Zh., Akbari M.K., Kats E., Detavernier Ch., Xue Ch., Xu H. // Applied Materials Today. 2017. V. 6. P. 44. doi 10.1016/j.apmt.2016.12.004
- 23. Edy R., Zhao Y., Huang G.S., Shi J.J., Zhang J., Solovev A.A., Mei Y. // Progress in Natural Science: Materials International. 2016. V. 26. № 5. P. 493. doi 10.1016/j.pnsc.2016.08.010
- 24. Yersak A.S., Lewis R.J., Tran J., Lee Y.-Ch. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. № 27. P. 17622. doi 10.1021/acsami.6b03606
- 25. Huang Y., Liu L., Zhao W., Chen Y. // Thin Solid Films. 2017. V. 624. P. 101. doi 10.1016/j.tsf.2017.01.015

- 26. Liu R., Han L., Huang Zh., Ferrer I.M., Smets A.H.M., Zeman M., Brunschwig B.S., Lewis N.S. // Thin Solid Films. 2015. V. 586. P. 28. doi 10.1016/j.tsf.2015.04.018
- 27. Christensen S.T., Elam J.W., Lee B., Feng Zh., Bedzyk M.J., Hersam M.C. // Chemistry of Materials. 2009. V. 21. № 3. P. 516. doi 10.1021/cm8026863
- 28. Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. // ИАН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939. doi 10.1007/s11172-017-1971-9
- 29. Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 9. С. 25. doi 10.1134/S1027451008050066
- 30. Wu M.K., Shih Y.T., Chen M.J., Yang J.R., Shiojiri M. // Phys. Status Solidi RRL. 2009. V. 3. № 2-3. P. 88. doi 10.1002/pssr.200802281
- Hakim L.F., Blackson J.H., Weimer A.W. // Chemical Engineering Science. 2007. V. 62. № 22. P. 6199. doi 10.1016/j.ces.2007.07.013
- 32. Wang X., Krommenhoek P.J., Bradford Ph.D., Gong B., Tracy J.B., Parsons G.N., Luo T.-J.M., Zhu Y.T. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. V. 3. № 11. P. 4180. doi 10.1021/am201082m
- 33. Andersson K.M., Bergstrom L. // Powder Technology. 2005. V. 155. № 2. P. 101. doi 10.1016/j.powtec.2005.05.055
- 34. Tamm A., Seinberg L., Kozlova Je., Link J., Pikma P., Stern R., Kukli K. // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 445. doi 10.1016/j.tsf.2016.06.036
- 35. Hirvikorpi T., Vähä-Nissi M., Mustonen T., Iiskola E., Karppinen M. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 10. P. 2654. doi 10.1016/j.tsf.2009.08.025
- 36. Hirvikorpi T., Vaha-Nissi M., Nikkola J., Harlin A., Karppinen M. // Surface & Coatings Technology. 2011. V. 205. № 21–22. P. 5088. doi 10.1016/j.surfcoat.2011.05.017
- 37. Jõgiaas T., Kollo L., Kozlova Je., Tamm A., Hussainova I., Kukli K. // Ceramics International. 2015. V. 41. № 6. P. 7519. doi 10.1016/j.ceramint.2015.02.074
- 38. Alam J., Alhoshan M., Dass L.A., Shukla A.K., Muthumareeswaran M.R., Hussain M., Aldwayyan A.S. // J. Polymer Research. 2016. V. 23. № 9. Art. 183. 9 p. doi 10.1007/s10965-016-1063-9
- 39. Соснов Е.А., Трубина Т.С., Малыгин А.А. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2015. № 30(56). С. 20.
- 40. Losic D., Triani G., Evans P.J., Atanacio A., Mitchellb J.G., Voelcker N.H. // J. Materials Chemistry. 2006. V. 16. № 41. P. 4029. doi 10.1039/B610188G
- 41. Cleveland E.R., Banerjee P., Perez I., Lee S.B., Rubloff G.W. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4637. doi 10.1021/nn1009984
- 42. Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 4. С. 510. doi 10.1134/ S108765961104016X
- 43. Соснов Е.А. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докл. XII Международн. конф. Минск, 18-21 окт. 2016. Мн.: Беларуская навука, 2016. С. 87.
- 44. Kang G., Matikainen A., Stenberg P., Färm E., Li P., Ritala M., Vahimaa P., Honkanen S., Tan X. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 21. P. 11452. doi 10.1021/acsami.5b02206

- 45. *Wang Ch., Wang H., Yao Q., Yan H., Li J., Lu J. //* J. Physical Chemistry C. 2016. V. 120. № 1. P. 478. doi 10.1021/acs.jpcc.5b11047
- 46. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 10. С. 987. doi 10.1070/ RC2010v079n10ABEH004112
- Соснов Е.А., Трубина Т.С., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2017. Т.87. № 8. С. 1378. doi 10.1134/ S1070363217080254
- 48. Yoo H., Bae Ch., Yang Y., Lee S., Kim M., Kim H., Kim Y., Shin H. // Nano Letters. 2014. V. 14. № 8. P. 4413. doi 10.1021/nl501381a
- 49. Suresh V., Huang M.S., Srinivasan M.P., Guan C., Fan H.J., Krishnamoorthy S. // J. Physical Chemistry C. 2012. V. 116. № 44. P. 23729. doi 10.1021/jp307152s
- 50. Yao L., Oquendo L.E., Schulze M.W., Lewis R.M. III, Gladfelter W.L., Hillmyer M.A. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. № 11. P. 7431. doi 10.1021/ acsami.5b12785

# The Possibilities of Atomic Force Microscopy for Investigating of Products of Molecular Layering

# E. A. Sosnov, A. S. Kochetkova

The results of studies using atomic force microscopy of products obtained by the molecular layering (ML) method on the materials with different chemical nature and structure are considered. An analysis of the capabilities of atomic force microscopy of synthesis products to control the structure and properties of coatings formed by ML method at the matrices of various geometric shapes is carried out.

Keywords: atomic force microscopy, molecular layering, thin films, analysis.