

<sup>1</sup>М.С. Баталова, <sup>1</sup>Б.Е.Алпысбаева\*, <sup>2</sup>Н.Е. Коробова

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет МИЭТ, Зеленоград, Россия

\*e-mail: balau@list.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НАНОПРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ АСМ

**Аннотация.** В данной научной работе представлены результаты исследования структурных особенностей мембран на основе нанористого оксида алюминия с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Возможности сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в частности атомно-силовой микроскопии широко известны, но относительно диэлектрических материалов возможности и преимущества АСМ возрастают. Возможности АСМ относительно поверхности различных наноструктурированных материалов в первую очередь связаны с его разрешающими способностями. Разрешающая возможность АСМ связана в первую очередь с кантилеверами, которые применяются для сканирования поверхности. В случае исследования поверхности мембран на основе нанопористого оксида алюминия показываются возможности АСМ и применение его различных методик. Атомно-силовая микроскопия применяется для исследования поверхности различных диэлектрических твердотельных и полимерных образцов. Необходимо только подобрать необходимую АСМ методику для исследования поверхности. Также необходимо уделить внимание зондам, которые применяются при сканировании.

**Ключевые слова:** мембраны, оксид алюминия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, кантилеверы, морфология, скол, процесс анодирования, шероховатость.

**Введение.** Сканирующая зондовая микроскопия является широкораспространённым методом, который включает в себя множество методик. В зависимости от задач исследователей, СЗМ методики можно применять для исследования морфологии и различных поверхностных свойств твердотельных образцов [1-5]. Актуальность применения АСМ возрастает с необходимостью исследования поверхности различных твердотельных диэлектрических материалов и различных видов полимеров [6-8]. С помощью АСМ нежелательно исследовать порошкообразные образцы, но при этом существует возможность сканирования поверхности полимерных образцов, а также поверхность образцов, которые имеют сложную структуру. На СЗМ имеется возможность исследовать различные материалы на сколе, что позволяет с определенными возможностями исследовать структуру материала в объеме. Реже встречаются работы, где структуры материалов на сколе исследуются с помощью АСМ, при этом преимущество АСМ в том, что можно сканировать диэлектрические материалы [9]. В случае внедрения различных наноструктурированных материалов в поры наномембран, можно применить АСМ метод фазового контраста, что позволит выделить границы различных материалов (матрицы и уплотнителя) [10-12]. АСМ метод фазового контраста также можно применять и при исследовании поверхности материалов, что также позволит выделить границы двух или более материалов с различными составами и природой. Также необходимо отметить, что наноструктурированные материалы, полученные внутри наномембран, могут обладать различными физико-химическими свойствами (электрическими, магнитными, оптическими и др.), что можно выделить с помощью атомно-силовой микроскопии [13-17].

**Экспериментальная часть.** Мембраны на основе нанопористого оксида алюминия были получены с помощью процесса анодирования [18]. Процесс анодирования проводился в два этапа, так как для сканирования на АСМ необходимо было получить нанопористую мембрану при определенных условиях.

До процесса сканирования поверхности исследуемые образцы проходили пробоподготовку. Исследуемые образцы были приклеены с помощью специального двухстороннего скотча на поликоровую подложку и на время оставлялся для релаксации связующего материала. Все измерения проводились с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Therma (NT-MDT, Россия). В процессе проведения процесса сканирования поверхности был применен полуконтактный метод АСМ и применены такие кантилеверы как: NSG01, NSG30 и NSC05\_10. Если первые два типа кантилевера имеют резонансную частоту 87-230 и 240-440 кГц соответственно, то тип кантилевера NSC05\_10 имеет резонансную частоту 140-390 кГц. При этом NSC05\_10 также отличается тем, что на его конце находится «усика» («Whisker»). Как известно такие кантилеверы как NSC05\_10 имеют радиус закругления около 2-3 нм, также зонд расположен под определенным углом, что дает возможность сканировать поры с большой информативностью. Кантилеверы типа NSG01, NSG30 имеют радиус закругления 10 нм. Отличие разрешающей способности АСМ от СЭМ зависит от радиуса закругления кантилевера, который применяется при процессах сканирования. Чем меньше радиус закругления кантилевера, тем больше его разрешающая способность. Стандартные зонды на основе кремния имеют радиус закругления 10 нм, тогда как супер острые зонды могут иметь радиус закругления до 1-2 нм. При исследовании поверхностных свойств исследуемых образцов, радиус закругления может достигать 35-70 нм, так как на острие кантилевера наносится проводящий слой различных металлов.

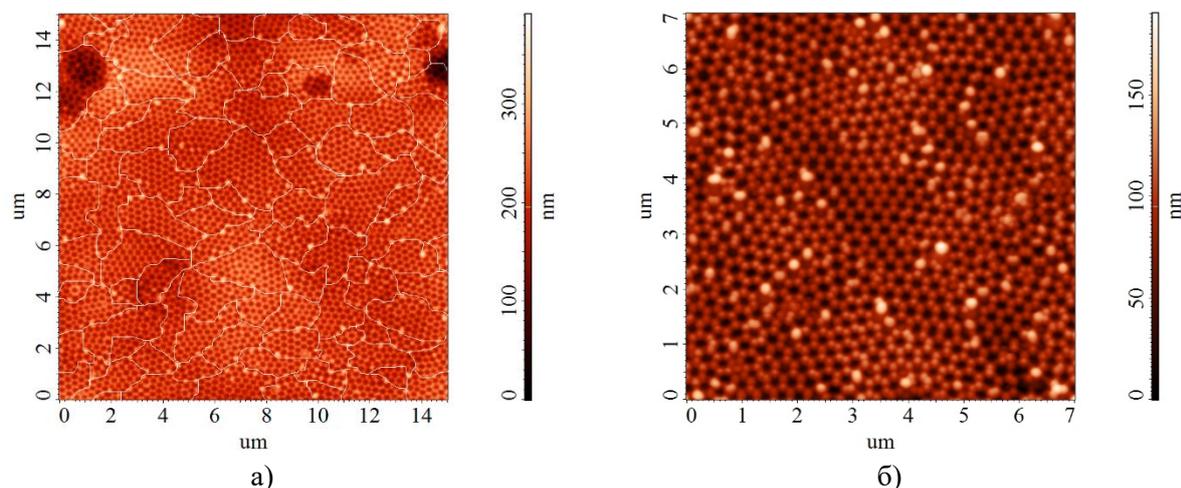
При сканировании поверхности мембран на основе нанопористого оксида алюминия применялся полуконтактный АСМ метод. При данном АСМ режиме кантилевер обстукивает поверхность с определенной частотой. В процессе работы с образцом на АСМ при приближении кантилевера к поверхности за счет взаимодействия с амплитудой колебаний начинается уменьшаться. Данный метод позволяет повысить разрешающую способность АСМ при сканировании объекта с пониженной механической жёсткостью, поскольку здесь устранено влияние капиллярных сил.

Площадь сканирования составляла 3-100 мкм, что позволяло исследовать поверхностные особенности образцов в разных масштабах и с различным разрешением. Если учитывать то, что образцы исследовались с кантилеверами с различным радиусом кривизны, то на одном и том же масштабе можно было увидеть различные результаты.

Программа обработки полученных сканов «NOVA» позволяет не только вычитать плоскость, но также дает возможность проведения анализа пористой либо зернистой поверхности различных образцов. Так было проведено ряд анализа программой «NOVA» относительно мембран на основе нанопористого оксида алюминия.

**Результаты и обсуждение.** Целью исследования были исследование поверхности мембран на основе нанопористого оксида алюминия на атомно-силовом микроскопе, поэтому в данной исследовательской работе будут в основном представлены возможности АСМ и особенности нанопористой структуры. На рисунке 1 представлены АСМ изображения наномембраны после удаления оксидного слоя, который был получен после первой стадии процесса анодирования. Как показано на данном рисунке 1,а пористая структура разделяется на области, которые различаются ориентацией пор. Такое разделение

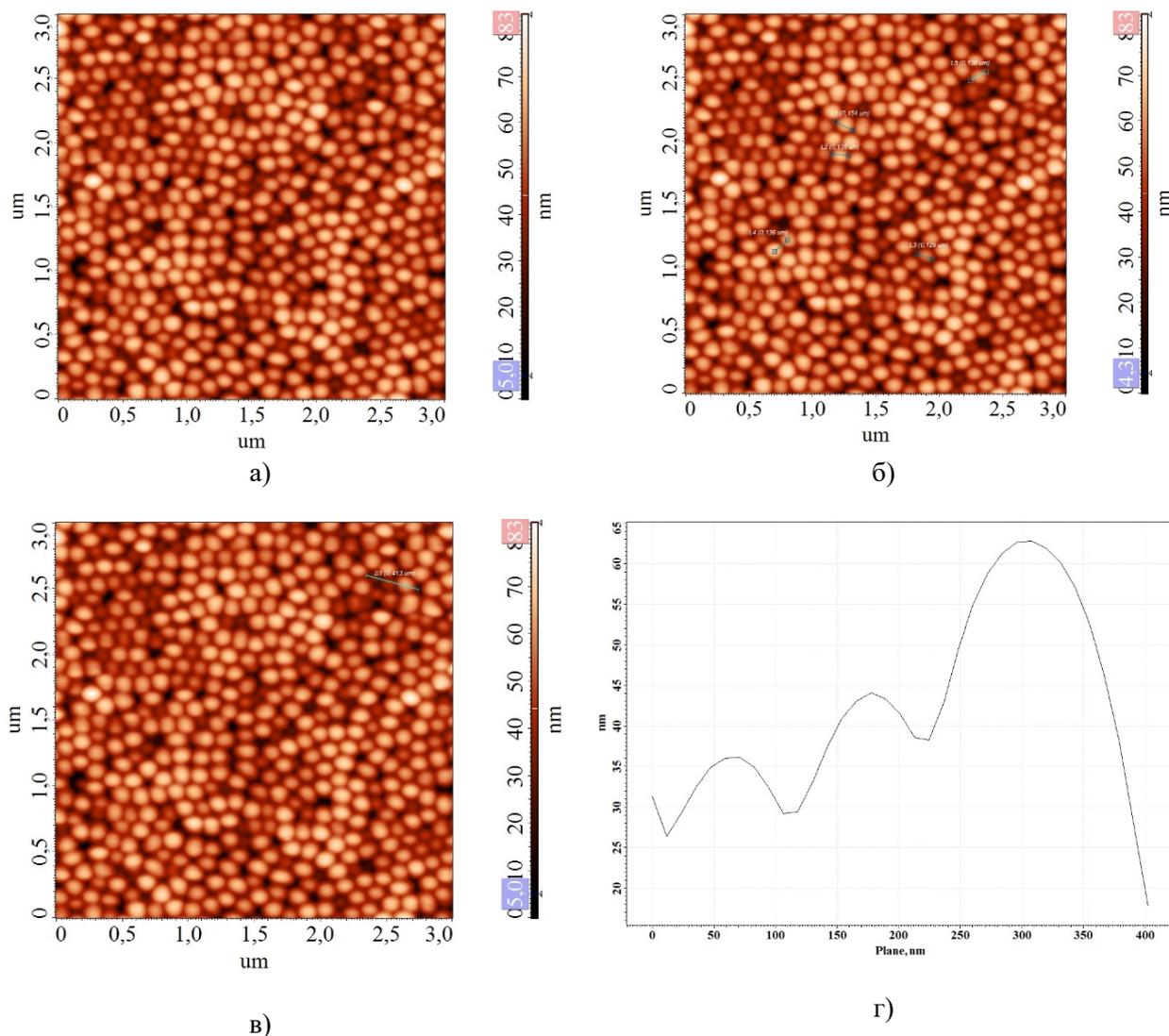
на области с разной ориентацией пор говорит о том, что получаемая нанопористая структура зависит от исходной алюминиевой подложки. Структура исходного материала (в данном случае алюминий), его химическая чистота, дефекты структуры могут оказать непосредственное влияние на сам нанопористый оксидный слой. Такое же влияние можно заметить на всех стадиях получения нанопористого оксидного алюминия.



**Рисунок 1.** АСМ изображения мембран на основе нанпористого оксида алюминия:  
а – масштаб скана 14x14 мкм, б – масштаб скана 7x7 мкм

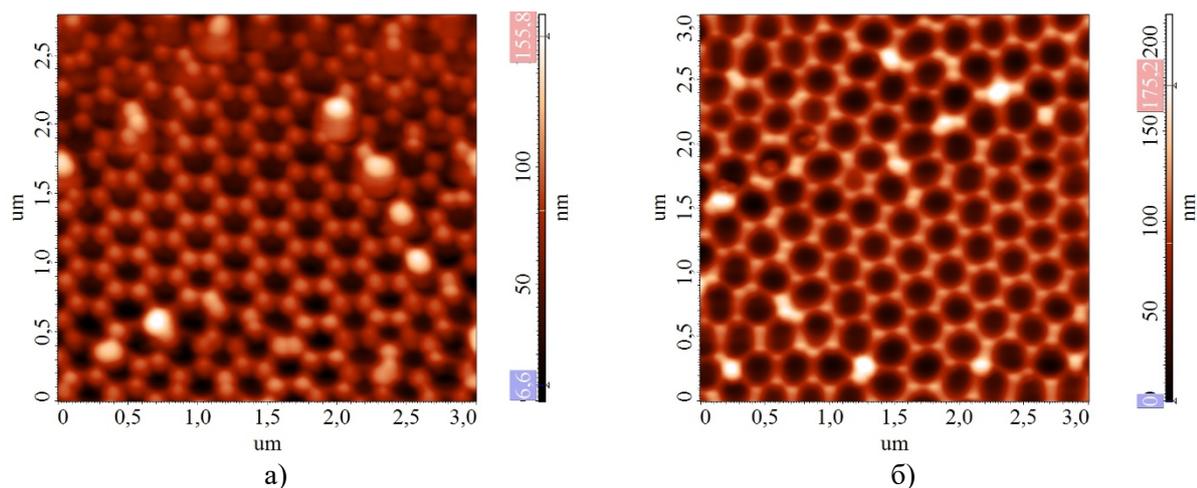
На рисунке 2 представлены АСМ изображения мембраны на основе нанопористого оксида алюминия с тыльной стороны, где можно увидеть «колпачки» пор. Нанопористый оксид алюминия формируется так, что поры растут параллельны относительно друг друга и перпендикулярно алюминиевой подложке. Но при этом для получения сквозной нанопористой мембраны необходимо на последней стадии формирования вскрыть поры. Процесс формирования пор также является сложным процессом, который зависит от параметров процесса анодирования. Потеря стабильности в процессе анодирования может привести как к изменению нанопористой структуры, так и к полному его разрушению. Поэтому исследование и контроль нанопористой структуры мембраны является важной частью исследовательской работы в данном направлении.

Как показано на рисунке 2, «колпачки» пор расположены на разной высоте, что говорит о том, начало роста пор было неравномерным. Если сканируя основную сторону нанопористой мембраны можно убедиться в равномерном росте пор, то исследуя тыльную сторону можно определить процесс роста пор. При вскрытии пор и получении сквозной мембраны на основе нанопористого оксида алюминия описанные проблемы могут быть устранены и можно получить нанопористый материал с заранее заданными структурными параметрами (диаметр пор, толщина мембраны и др.). Как показано на рисунке 2,г после сканирования в программе «NOVA» можно ставить измерять размеры нано и микроструктур, также можно оценить морфологию вдоль определенных линий. Так «колпачки» пор вдоль линии, которая была указана на АСМ изображении можно выделить размеры 65 нм, 35 нм и 45 нм, что говорит о том, что рост пор был неравномерным. В среднем размеры данных «колпачки» пор имеют размеры от 120 до 160 нм, что говорит о том, что размеры пор составляют около  $\geq 90$  нм.

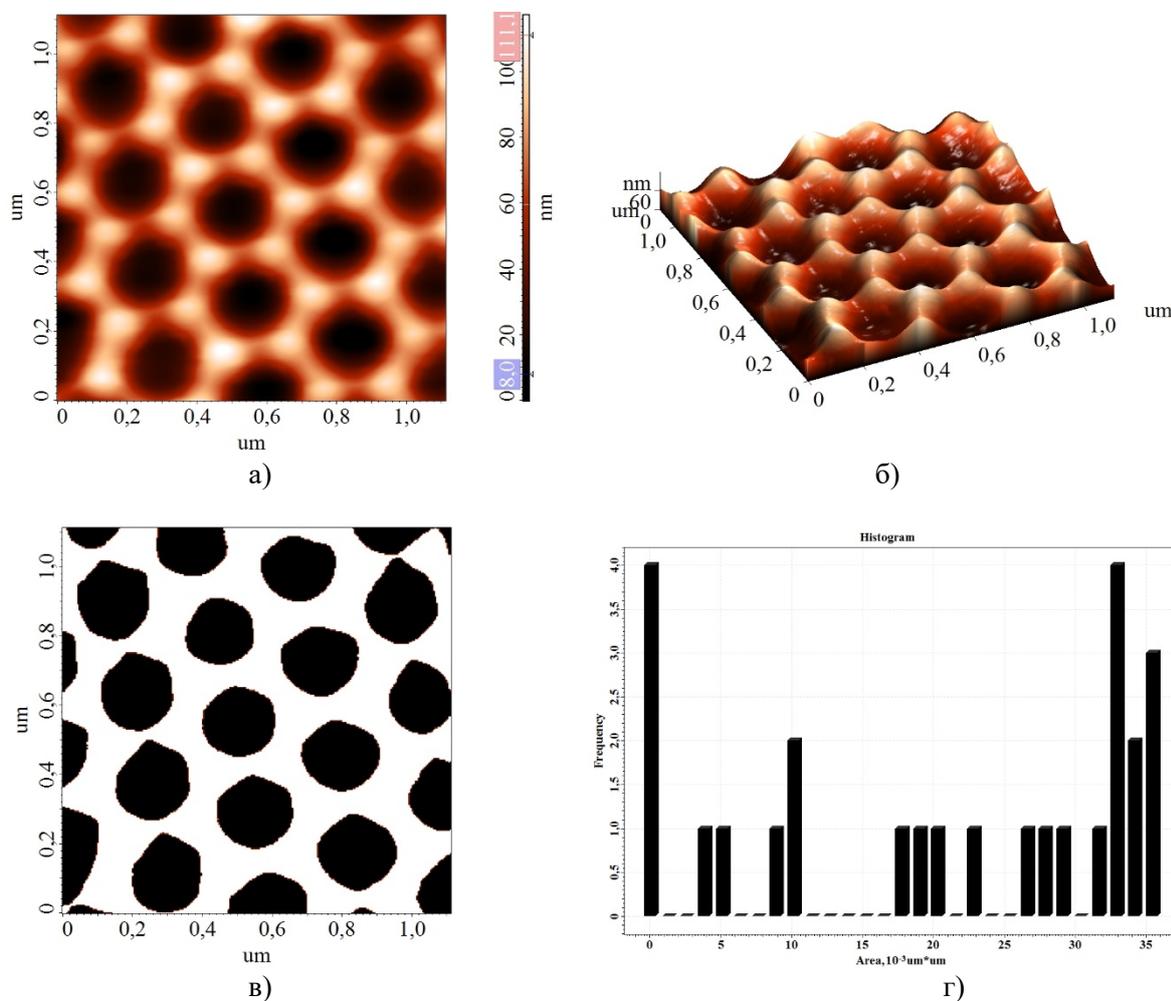


**Рисунок 2.** АСМ изображения наномембраны с тыльной стороны:  
 а,б,в – структура с размерами пор, г – профиль сечения на выделенном отрезке  
 (масштаб скана 3х3 мкм)

На рисунке 3 показаны АСМ изображения, полученные с помощью кантилеверов типа NSG30 и NSC05\_10, где можно выявить явное отличие в сканах. АСМ изображения, полученные с помощью NSC05\_10 кантилевера более детально показывают поры, расстояние между ними и глубину пор. АСМ не позволяет достигать большой глубины при сканировании пор, но при этом использование «супер» зондов с определенными наклонами на определенный угол открывают большие возможности. Также необходимо отметить, что при использовании «супер» зондов увеличивается разрешающая способность АСМ и можно уменьшать размер скана, как это показано на рисунке 4. При подборки параметров сканирования и кантилевера с меньшим радиусом закругления, можно получить не только АСМ изображение исследуемого образца, но также и получить информацию о размере пор либо зерен.



**Рисунок 3.** АСМ изображения мембран на основе нанопористого оксида алюминия: а – при сканировании кантилевером типа NSC30, б – при сканировании кантилевером типа NSC05\_10 (масштаб скана 3x3 мкм)



**Рисунок 4.** АСМ изображения мембран на основе нанопористого оксида алюминия: а – 2D и б – 3D изображения, в – выделение отдельных пор, г – распределение пор (масштаб скана 1x1 мкм)

Распределение пор на исследуемой поверхности (Рисунок 4,г) можно осуществить с помощью порогового метода в программе «NOVA». При этом необходимо учесть, что пороговый метод можно применить только при хорошо разделенных частицах или порах.

**Заключение.** При исследовании структуры мембран на основе нанопористого оксида алюминия с помощью АСМ был проведен анализ размера пор, расстояние между центрами пор и размер «колпачков» пор. В результате исследований было определено, что размеры «колпачков» пор составляют от 120 до 160 нм, тогда как размер самих пор достигал  $\geq 90$  нм. В рамках исследования нанопористых мембран были исследованы профили сечения пор на выделенных площадях, что дало возможность оценить шероховатость и рост пор. При этом кантилеверы с радиусом закругления около 2-3 нм дают более четкие АСМ изображения и дает возможность уменьшения размера скана АСМ. На основе полученных результатов исследования были сделаны выводы о том, что применение атомно-силовой микроскопии при исследовании мембран на основе нанопористого оксида алюминия, дало возможность определить их структурные особенности, проведение анализа размера пор, роста пор и распределения пор на поверхности.

#### REFERENCES

- [1] Vijayakumar C.C., Venkatakrishnan K., Tan B. Harmonizing HeLa cell cytoskeleton behavior by multi-Ti oxide phased nanostructure synthesized through ultrashort pulsed laser. *Scientific Reports* volume 5, Article number: 15294 (2015) DOI: [10.1038/srep15294](https://doi.org/10.1038/srep15294)
- [2] Kim, D., Ghicov, A. & Schmuki, P. TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers ('nanograss') for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Electrochem. commun.* 10, 1835-1838 (2008).
- [3] Sheng Yang, Wenbo Yue, Dazhen Huang, Caifeng Chen, Hao Lina and Xiaojing Yang. A facile green strategy for rapid reduction of graphene oxide by metallic zinc. *RSC Advances*. Issue 23, 2012.
- [4] Prem K.V.B., Carmela R., Ursula M., Manfred R. Nano-mechanical mapping of interdependent cell and ECM mechanics by AFM force spectroscopy. *Scientific Reports* volume 9, Article number: 12317 (2019)
- [5] Y. Li, C. Chen, J. Burton, K. Park, J.R. Heflin, C. Tao. Self-assembled PCBM bilayers on graphene and HOPG examined by AFM and STM Nanotechnology, Volume 29, Number 18 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab00a>
- [6] McPherson A., Malkin A. J., Kuznetsov Y. G., Plomp M. Atomic force microscopy applications in macromolecular crystallography. *Acta Crystallogr. D57*: 1053-1060, 2001.
- [7] M. Li, D. Dang, L. Liu, N. Xi, Y. Wang. Imaging and Force Recognition of Single Molecular Behaviors Using Atomic Force Microscopy. *Sensors* 2017, 17(1), 200; DOI: <https://doi.org/10.3390/s17010200>
- [8] Uchihashi T, Scheuring S. Applications of high-speed atomic force microscopy to real-time visualization of dynamic biomolecular processes. *Biochim Biophys Acta*. 2017, 1862(2), 229-40.
- [9] Batalova M., Kalkozova Z., Alpysbayeva B., Kadir M.F., Yskak M., Korobova N. Structural features of nanoporous aluminum oxide membranes using atomic force microscopy. *Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019*. p. 1999-2002.
- [10] Malik I.A., Ke X.X., Liu X., Wang C.S., Wang X.Y., Ullah R.N., Song C.Ye., Wang J., Zhang J.X. Solid state reaction for the formation of spinel MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> across perovskite oxide interface. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* volume 60, Article number: 097721 (2017).
- [11] Igarashi T., Fujinami S., Nishi T., Asao N., Nakajima K. Nanorheological mapping of rubbers by atomic force microscopy, *Macromolecules*, vol. 46, no. 5, pp. 1916-1922, Mar. 2013.
- [12] Pittenger B., Yablon D.G. Improving the Accuracy of Nanomechanical Measurements with Force-CurveBased AFM Techniques, *Bruker Application Note AN149*, 2017. DOI: [10.13140/RG.2.2.15272.67844](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15272.67844)
- [13] Ruan C., Paulose M., Varghese O.K. et al. Fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using an organic electrolyte // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 15754-15759.
- [14] Zdunek, A. and A. Kurenda, Determination of the Elastic Properties of Tomato Fruit Cells with an Atomic Force Microscope. *Sensors*, 2013. 13(9): p. 12175-12191

[15] Ludwig, T., et al., Probing cellular microenvironments and tissue remodeling by atomic force microscopy. *Pflugers Arch*, 2008. 456(1): p. 29-49.

[16] Meng X., Wang Z., Qian W., Zhu Z., Zhang T., Bai Y., Hu C., Xiao S., Yang Y., Yang S.. Excess Cesium Iodide Induces Spinodal Decomposition of CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Films. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10, 2, 194-199. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03742>

[17] Daviddi E., Chen Z., Massani B. et al. Nanoscale visualization and multiscale electrochemical analysis of conductive polymer electrodes. *ACS Nano* 13, 13271 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06302>

[18] Kadir M.F., Alpysbayeva B.E., Batalova M.S., Nemkayeva R.R., Korobova N.E. Dependence of structural properties of nanoporous oxide on the structure of the initial aluminum and anodizing parameters. *Materials Today: Proceedings*. Volume 25, Part 1, 2020, Pages 101-105

**<sup>1</sup>М.С. Баталова, <sup>1</sup>Б.Е. Алпысбаева\*, <sup>2</sup>Н.Е. Коробова**

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>ЭТМИ Ұлттық зерттеу университеті, Зеленоград, Ресей

\*e-mail: balau@list.ru

### НАНОКЕУЕКТИ АЛЮМИНИЙ ОКСИДИ НЕГІЗІНДЕГІ МЕМБРАНАЛАРДЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫН АҚМ АРҚЫЛЫ АНЫҚТАУ

**Андатпа.** Берілген ғылыми жұмыста атомдық-күштік микроскопияны (АҚМ) қолдану арқылы нанокеуекті алюминий оксиді негізіндегі мембраналардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу нәтижелері келтірілген болатын. Сканерлеу зондтық микроскопиясының (СЗМ), атап айтқанда атомдық-күштік микроскопиясының мүмкіндіктері кеңінен танымал, бірақ диэлектрлік материалдарға қатысты АҚМ мүмкіндіктері мен артықшылықтары артып отырады. Әр түрлі нанокұрылымды материалдардың бетіне қатысты АҚМ мүмкіндіктері ең алдымен оның ажырату қабілетіне байланысты. АҚМ-ның ажырату қабілеті ең алдымен бет бедерді сканирлеуге арналған кантилевермен байланысты. Нанокеуекті алюминий оксиді негізіндегі мембраналардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу барысында АҚМ ерекшеліктері мен әр түрлі әдітерінің қолданысы көрсетілген болатын. Атомдық-күштің микроскопиясы әртүрлі диэлектрлік қатты және полимерлі үлгілердің бетін зерттеу үшін қолданылады. Беттік зерттеу үшін қажетті AFM техникасын таңдау қажет. Сондай-ақ, сканерлеу үшін қолданылатын зондтарға назар аудару керек.

**Негізгі сөздер:** мембраналар, алюминий оксиді, атомдық-күштік микроскопия, сканирлеуші зондтық микроскопия, кантилеверлер, морфология, анодтау процесі, кедір-бүдірлік.

**<sup>1</sup>M.S. Batalova, <sup>1</sup>B.E. Alpysbayeva\*, <sup>2</sup>N.E. Korobova**

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>National Research University MIET, Zelenograd, Russia

\*e-mail: balau@list.ru

### DETERMINATION OF THE CHARACTERISTICS OF MEMBRANES BASED ON NANOPOROUS ALUMINA BY AFM

**Abstract.** This scientific work presents the results of a study of the structural features of membranes based on nanoporous alumina using atomic force microscopy (AFM). The capabilities of scanning probe microscopy (SPM), in particular atomic force microscopy, are widely known, but with regard to dielectric materials, the capabilities and advantages of AFM are increasing. The capabilities of AMS with respect to the surface of various nanostructured materials are primarily related to its resolving capabilities. The resolving power of AFM is primarily associated with cantilevers, which are used for surface scanning. In the case of studying the surface of membranes based on nanoporous alumina, the possibilities of AFM and the use of its various techniques are shown. Atomic force microscopy is used to study the surface of various dielectric solid and polymer samples. It is only necessary to select the required AFM technique for surface investigation. You also need to pay attention to the probes that are used for scanning.

**Keywords:** membranes, aluminum oxide, atomic force microscopy, scanning probe microscopy, cantilevers, morphology, cleavage, anodizing process, roughness.