

УДК 539.8; 53.08
PACS 07.79.-v

Кинетика взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью неоднородного полимера в режиме быстрой наноиндентации

И. А. Морозов

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия
email: ilya.morozov@gmail.com

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является мощным инструментом изучения структурных и физико-механических свойств поверхностей. АСМ-эксперимент заключается в регистрации взаимодействия между зондом и материалом. Зонд представляет собой горизонтально закрепленную с одной стороны упругую консоль (кантилевер); на свободном конце кантилевера расположено острие. Взаимодействие острия с поверхностью вызывает изгиб консоли, который интерпретируется в зависимости от условий эксперимента. Методы высокоскоростной индентации атомно-силовой микроскопии позволяют получать карты трехмерного рельефа и физико-механических свойств материала в высоком разрешении на микро- и наномасштабах. В данном случае в каждой точке поверхности исследуемой области происходят быстрое надавливание зонда на материал и регистрация взаимодействия. Скорость сближения зонда с поверхностью материала задает пользователь. Данная величина полагается постоянной и называется скоростью индентации. Однако это не верно: скорость движения острия на незакрепленном конце балки в общем случае зависит от многих факторов. На примере исследования поверхности полиуретана (неоднородный двухфазный полимер) показано, что скорость взаимодействия зонда с материалом нелинейно зависит от участка поверхности, глубины и направления индентации, номинальной скорости эксперимента, свойств консоли. Это оказывает влияние на измерение топографии рельефа, жесткости, сил Ван дер Ваальса и адгезии между зондом и материалом. Таким образом, для корректной количественной интерпретации результатов необходимо принимать во внимание скорость взаимодействия острия с материалом; данное утверждение особенно актуально при работе с мягкими полимерами. Представленные методы могут быть полезны при исследовании широкого класса мягких неоднородных материалов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; наноиндентация; полимер

Поступила в редакцию 15.09.2021; после рецензии 18.10.2021; принята к опубликованию 18.10.2021

Kinetics of atomic force microscope probe interaction with inhomogeneous polymer surface in fast nano-indentation regime

I. A. Morozov

Institute of Continuous Media Mechanics, Perm, Russia
email: ilya.morozov@gmail.com

Atomic force microscopy (AFM) is a powerful tool for studying the structural and physical-mechanical properties of surfaces. The AFM experiment consists in detecting the interaction between the probe and the material. The probe is an elastic cantilever fixed horizontally at one end; a tip is located at the free end of the cantilever. The interaction of the tip with the surface causes deflection of the cantilever, which is interpreted depending on the experimental conditions. High-speed indentation atomic force microscopy methods allow obtaining maps of three-dimensional relief and physical-mechanical properties of the material in high resolution at micro- and nanoscale levels. In this case, the probe is rapidly pressed on the material and the interaction is recorded at each point of the surface of the studied area. The user sets the speed at which the probe approaches the material surface. This value is assumed to be constant and is called the indentation rate. However, this is not true: the tip speed at the loose end of the cantilever depends in general on many factors. As an example of investigation of polyurethane surface (heterogeneous two-phase polymer) it is shown that the probe-material interaction speed nonlinearly depends on the surface area, indentation depth and direction, nominal speed of experiment, cantilever properties. This affects the measurement of relief topography, stiffness, Van der Waals forces and adhesion between the probe and the material. Thus, for a correct quantitative interpretation of the results, the interaction speed of the tip with the material must be taken into account; this statement is especially important when working with soft polymers. The presented methods can be useful in the study of a wide class of soft heterogeneous materials.

Keywords: atomic force microscopy; nanoindentation; polymer

Received 15.09.2019; revised 18.10.2021; accepted 18.10.2021

doi: 10.17072/1994-3598-2021-4-21-29

1. Введение

Современные методы атомно-силовой микроскопии позволяют получать структурные и физико-механические свойства поверхностей материалов с высоким латеральным разрешением. Речь, в первую очередь, идет о методиках быстрой нанопроцессинга, когда благодаря высокой скорости взаимодействия зонда с поверхностью, каждой точке исследуемой области соответствует своя кривая взаимодействия. Расшифровка этих данных, помимо рельефа поверхности, позволяет получить контраст адгезии, жесткости (модуля упругости) неоднородных полимеров [1–6], наполненных резин [7–9] (в том числе в растянутом состоянии [10], в окрестности дефектов и трещин [11]), биологических объектов [12, 13], покрытий [14, 15] и многих других материалов.

Нерешенной проблемой значительного количества работ является оценка влияния скорости индентации на наблюдаемые результаты. Острие АСМ расположено на упругой балке и скорость вдавливания острия зонда в материал (скорость изгиба балки) в общем случае является функцией от многих параметров. При индентации мягкого полимера с высокой скоростью следует ожидать существенного нелинейного отклика полимера на изменение скорости взаимодействия. Данный эффект усугубляется вблизи поверхности, когда зонд притягивается к материалу: скорость в момент контакта острия с поверхностью многократно превышает номинальную скорость движения зонда. Поэтому погоня за высокой скоростью проведения

эксперимента, а также за сверхмалыми глубинами индентации может привести к неверной интерпретации наблюдаемых результатов. Отметим, что проведение экспериментов в жидкой среде, а также использование зондов со значительным радиусом острия [16] способствует уменьшению влияния изменения скорости изгиба, однако такие эксперименты далеко не всегда оправданы и возможны.

Существует значительное количество моделей, описывающих взаимодействие зонда АСМ с поверхностью материала в самых различных состояниях: упругие и неупругие взаимодействия в различных средах, модели адгезии и капиллярных взаимодействий, в том числе с учетом реальной геометрии острия, шероховатости поверхности, наличия жидкой пленки. Исследование реального неоднородного материала предполагает использование комбинации моделей; возникают вопросы о границах применимости той или иной модели, а также о выборе констант. В настоящей работе акцент сделан на обработку и анализ сырых данных.

Объектом исследования являлся мягкий полиуретан – широко распространенный синтетический полимер, состоящий из жестких блоков, определенным образом распределенных в более мягкой матрице. В зависимости от рецептуры в полимере образуются неоднородные жесткие фибриллярные [17] либо глобулярные [18] структуры. Ряд авторов также отмечает, что поверхность полиуретана покрыта низкомолекулярным нанослоем мягкой фазы [19]. Таким образом, сложные структурно-механические свойства данного композита как нельзя лучше подходят для иллюстрации разрабо-

танных методик анализа кинетики взаимодействия зонда АСМ с поверхностью неоднородного полимера.

2. Материалы и методы

2.1. Изготовление полиуретана

Полиуретан изготавливали из коммерчески доступных преполимера (форполимер уретановый на основе простого полиэфира и толуиленидиизоцианата) и сшивающего агента в массовом соотношении 100:47. Состав сшивающего агента: отвердитель МОСА – 13.2%, пластификатор полифурит – 84.7%, катализатор ворапол – 2.1%. Компоненты разогревали при 80 °С и вакуумировали. Смесь отверждали в форме со свободной верхней поверхностью при 50 °С в течение 24 ч. Начальный модуль упругости, измеренный по кривым одноосного механического нагружения, – 6 МПа.

2.2. Атомно-силовая микроскопия

Эксперименты проводили на атомно-силовом микроскопе *Ntegra Prima (NT-MDT B.V)* в режиме наномеханического картирования *Hybrid 3.0* в воздушной среде. В работе использовали зонды *SCAN-ASYST AIR* (пр-во *Bruker*) с “V”-образной формой кантилевера. Радиус острия зонда составил ~6 нм (оценивали методом слепого восстановления, используя АСМ-изображения поверхности пористого алюминия); жесткость консоли $k = 0.4$ нН/нм (калибровали методом свободных тепловых колебаний); резонансная частота – 79 кГц.

Исследовали области 3×3 мкм с разбивкой в плоскости xy 350×350 точек. Сканирование проводили образцом: основание кантилевера неподвижно зафиксировано над поверхностью, а движения совершает сканер вместе с образцом. В начале каждого цикла индентации образец приближается к зонду. Происходит взаимодействие зонд-образец, затем образец удаляется от зонда, сканер смещается в следующую позицию в плоскости xy , и все действия повторяются. Координата z сканера изменяется по линейному закону, т.е. скорость V_s вертикального движения сканера в рамках одного эксперимента задана и постоянна, но может варьироваться в широком диапазоне. В данной работе эксперименты проводили при скоростях $V_s = 2$ нм/мс, 5 нм/мс и 10 нм/мс (размах вертикального движения сканера – 300 нм).

Одна из кривых взаимодействия зонда с поверхностью полиуретана (зависимость изгиба d кантилевера от вертикального перемещения z сканера) изображена на рис. 1. Усилие взаимодействия $F = kd$. Выделим следующие особые точки: в точке А зонд начинает отклоняться к поверхности в общем случае под действием капиллярных взаимодействий (практически любая поверхность по-

крыта нанослоем адсорбированной из атмосферы жидкости), электростатических сил, а также действия сил Ван дер Ваальса. Притяжение зонда к поверхности завершается в точке J. Глубина индентации вычисляется: $u = (z - z^*) - (d - d^*)$, где $(z^*; d^*)$ – точка начала индентации. Для определенности примем за начало индентации точку J; в дальнейшем уточним этот момент. В точке D изгиб кантилевера меняет знак. На предшествующем этому участке JD индентация поверхности происходит как за счет адгезии зонда к материалу, так и сил инерции (в момент прыжка AJ зонд значительно ускоряется). После изменения направления изгиба зонд начинает вдавливать не только за счет адгезии, но и под действием изгибающей силы F . Точка В соответствует максимальной нагрузке, которую задает экспериментатор. Далее происходит удаление поверхности от зонда; в точке F достигается максимальная адгезия зонда к материалу. Прямой (нагрузка) и обратный (разгрузка) ход на участке вдавливания DB зонда в поверхность не совпадают. Обычно это связывают с неупругими свойствами материала, а также влиянием адгезии и сил инерции.

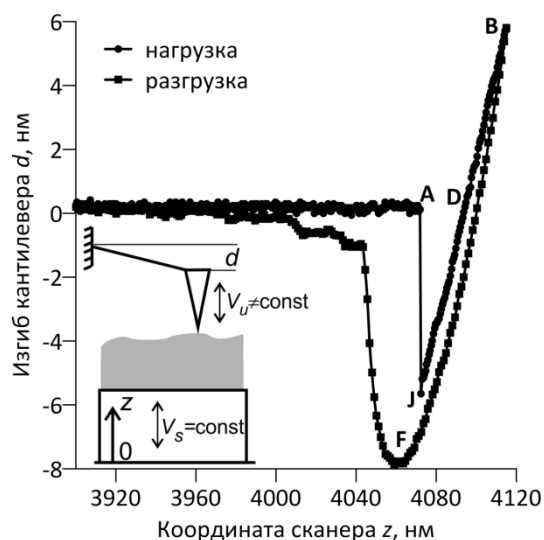


Рис. 1. Типичная кривая взаимодействия зонда АСМ с поверхностью материала

В работе будем анализировать скорость индентации, т.е. скорость движения незакрепленного конца балки. Учитывая линейный закон движения сканера, скорость индентации связана со скоростью изгиба: $V_u = du / dt = V_s - dd/dt$. Для демонстрации влияния скорости индентации на измеряемую жесткость материала будем использовать модуль упругости по модели Герца.

3. Обсуждение результатов

Зонд АСМ представляет собой упругую балку, и фактическая скорость V_u взаимодействия острия с поверхностью в общем случае непостоянна и зависит от скорости сканера, жесткости кантилевера,

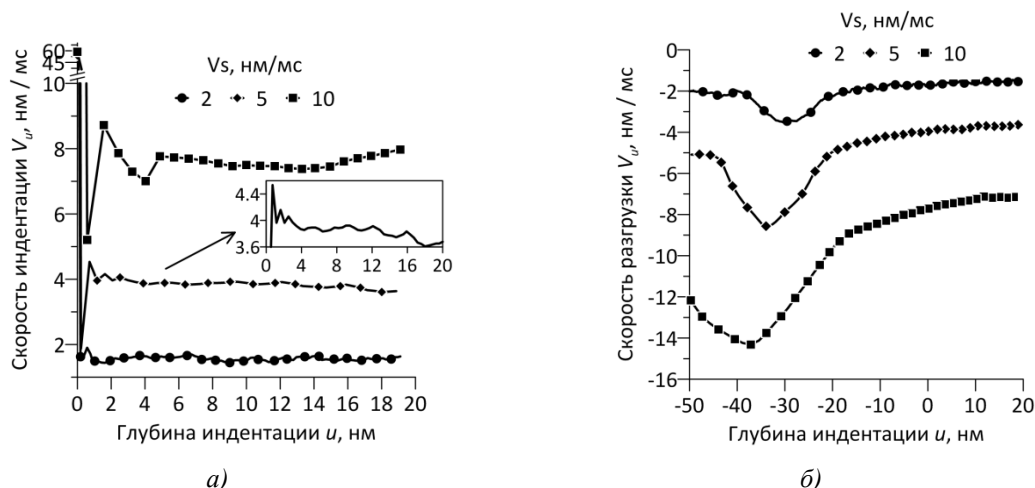


Рис. 2. Типичные зависимости скорости индентации поверхности полиуретана: а – при прямом; б – обратном ходе зонда

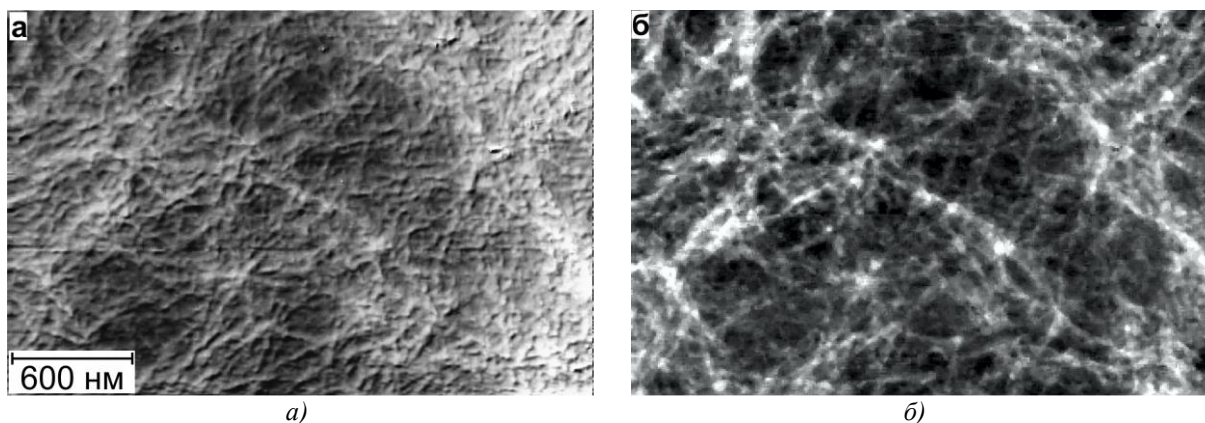


Рис. 3. Поверхность полиуретана: а – АСМ-изображение рельефа; б – карта жесткости. Здесь и далее светлые области соответствуют более высоким значениям

глубины и направления индентации, локальных свойств поверхности. Это оказывает определенное влияние на измеряемые локальные физико-механические свойства поверхности полимерного материала. В силу небольшой жесткости кантилевера и проведения экспериментов в воздушной среде притяжение зонда к поверхности вызывает существенное увеличение скорости индентации (рис. 2, а): максимальную скорость острие зонда развивает на участке АJ в момент касания зонда с материалом (точка J, $u = 0$ нм). Фактически, при контакте с образцом происходит удар острия зонда о поверхность. В проведенных экспериментах скорость контакта острия с поверхностью в 5–10 раз превышала номинально заданную скорость V_s . После удара происходит торможение зонда, сопровождающееся затухающими колебаниями скорости. Размах этих осцилляций тем больше, чем выше заданная скорость движения сканера. На некоторой глубине u^* происходит стабилизация движения зонда в материале – скорость индентации выходит на линейный режим, убывая с увеличением глубины индентации (см. вставку на рис. 2, а). При количественной обработке резуль-

татов для поиска u^* удобно пользоваться ускорением dV_u/dt , которое в точке u^* выходит в ноль. В нашем случае $u^* = 2, 4$ и 6 нм для $V_s = 2, 5$ и 10 нм/мс соответственно.

Полиуретан – двухфазный полимер; нитевидные структуры жесткой фазы переплетены в более мягкой матрице (рис. 3).

Скорость индентации после стабилизации примерно на 30% ниже номинальной скорости сближения зонда с образцом. Механические неоднородности поверхности влияют на кинетику индентации: установившаяся скорость индентации жестких фрагментов на 10...15% ниже, чем скорость индентации мягких областей (рис. 4, а). Карта распределения скоростей в момент касания зонда с материалом также имеет контраст (рис. 4, б), связанный как с действием сил Ван дер Ваальса, так и возможным наличием на поверхности материала нанопленки адсорбированной из воздуха воды и/или низкомолекулярных фракций полимера; толщина данной пленки зависит от локальных свойств поверхности. Наибольший разброс скоростей контакта достигается при малой скорости сближения зонда с образцом; это можно объяснить

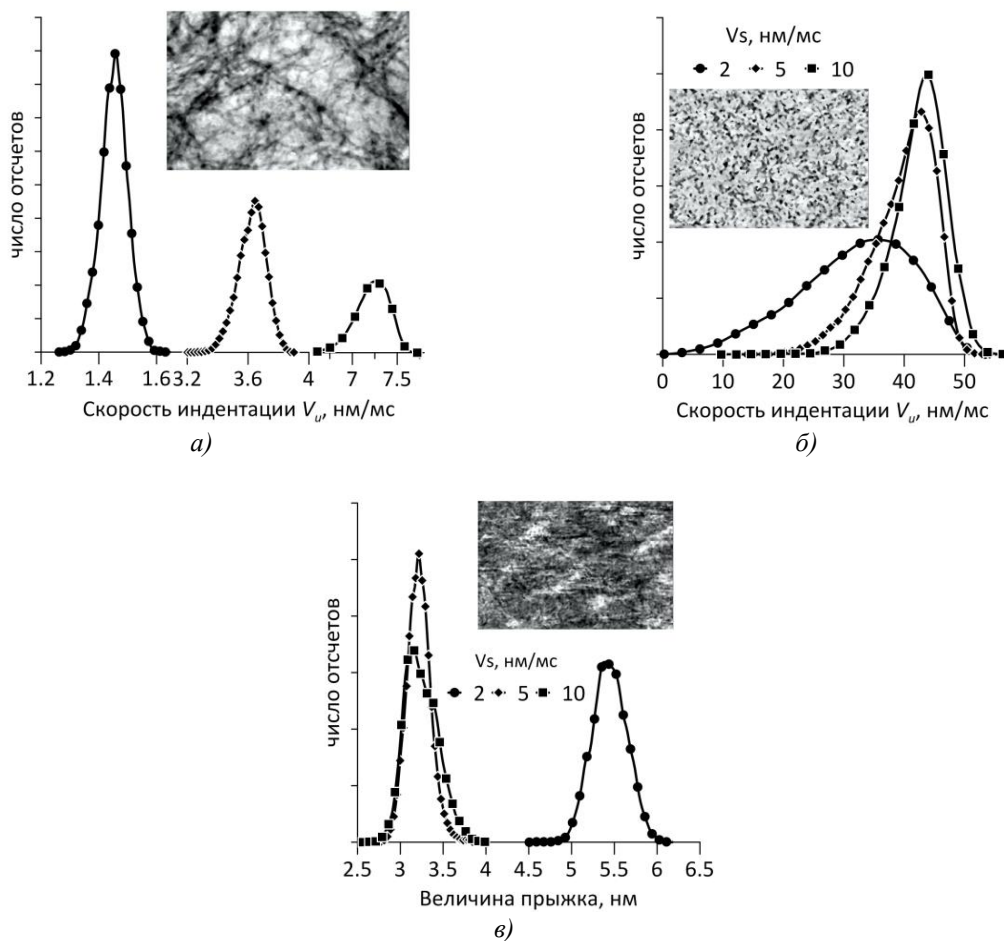


Рис. 4. Плотности распределения в зависимости от скорости сканера: а – скорость индентации на глубину, соответствующей равновесию балки ($m \cdot D$ на рис. 1); б – скорость индентации в момент касания острием поверхности ($m \cdot J$ на рис. 1); в – величина прыжка зонда к поверхности (AJ на рис. 1). Вставками показаны соответствующие карты измеряемых величин для $V_s = 5$ нм/мс (карты для других скоростей качественно не отличаются)

разрешающей способностью электроники АСМ – при высоких скоростях подвода зонда прибор не успевает регистрировать слишком быстрые изменения отклонения кончика зонда вблизи поверхности. Последний вывод подтверждается исследованием величины прыжка зонда к поверхности (рис. 4, в), это расстояние между острием и поверхностью, на котором кантилевер начинает отклоняться к поверхности: высокие скорости движения занижают данную величину практически в 2 раза.

Начальный участок взаимодействия зонда с поверхностью используется при вычислении физических параметров материала, например, константы Гамакера [20] (мера парного межатомного взаимодействия). Приведенные результаты указывают, что для ее измерения эксперименты необходимо проводить с низкой скоростью сканера. Отметим, что в нашем случае константа Гамакера будет иметь распределение по области, так как величина прыжка имеет контраст, связанный с фазовым разделением полимера.

Исследование модуля упругости (рис. 5), вычисленного по кривым нагрузки, установило, что полимер показал аномально высокую жесткость при малой глубине индентации. Это связано с вязкоупругим откликом материала на высокую начальную скорость индентации. На определенной глубине модуль упругости выходит на асимптоту. Это происходит после стабилизации скорости индентации. Таким образом, при вычислении механических характеристик полимера необходимо работать в области $u > u^*$.

Сила адгезии зонда к поверхности в момент отрыва (F на рис. 1) коррелирует со свободной энергией поверхности [21] и используется для сравнительного анализа активности поверхностей. Измерения показали, что данная величина зависит от условий эксперимента: средняя адгезия зонда к поверхности увеличивается с 5 до 5.5 нН при увеличении скорости разделения зонд-образец с 2 до 10 нм/мс. Эта тенденция следует и из рис. 2, б: чем выше скорость V_s , тем отлипание полимера от зон-

да наступает на большем удалении от поверхности, т.е. при большем усилии.

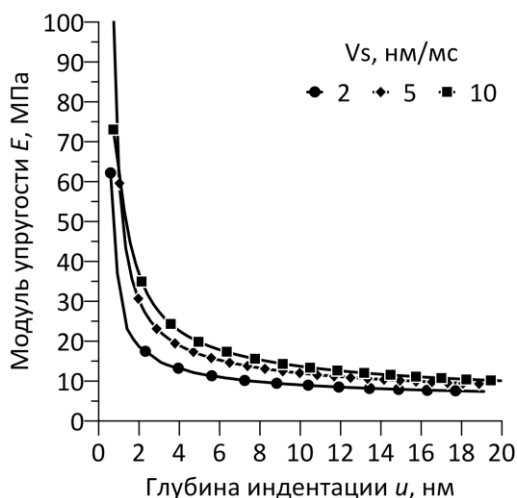


Рис. 5. Модуль упругости, вычисленный по модели Герца, в зависимости от глубины индентации

Скорость перемещения зонда влияет не только на измеряемые физико-механические свойства полимера, но и на получаемую структуру рельефа. Изображение на рис. 2, а было получено при малой скорости движения основания зонда. Увеличение скорости ведет к более зернистому рельефу, структура фибрилл менее выражена (рис. 6).

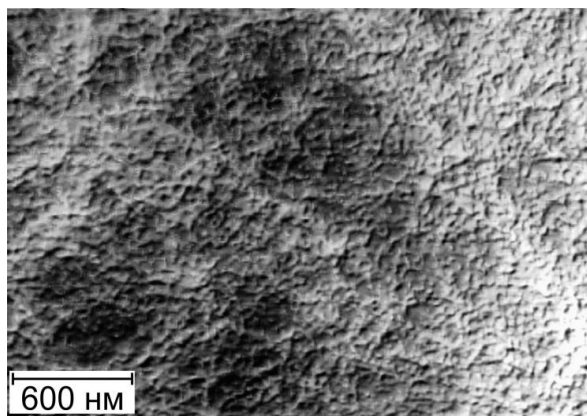


Рис. 6. Рельеф поверхности полиуретана, полученный при высокой скорости наноиндентации. Этот же участок поверхности, но полученный с малой скоростью представлен на рис. 2, а

Это связано с тем, что участки мягкой фазы полимера дают жесткий отклик при индентации с высокой скоростью – достигается заданная максимальная нагрузка и АСМ начинает обратный ход, не деформировав материал в данной точке. Для уменьшения данного эффекта требуется либо снижение скорости, либо увеличение предельной заданной нагрузки.

4. Заключение

В работе исследованы особенности кинетики взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа в режиме быстрой наноиндентации с поверхностью неоднородного мягкого полимера. Акцентируется внимание на том, что скорость взаимодействия острия зонда с поверхностью – величина непостоянная. Она зависит как от параметров эксперимента (жесткость кантилевера, номинальная скорость подвода), так и от локальных свойств материала.

Высокая начальная скорость индентации, вызванная притяжением зонда к поверхности, искажает механические свойства: до определенной глубины измеряемая жесткость имеет аномально высокие значения. За оптимальную точку начала индентации целесообразно использовать глубину, начиная с которой скорость индентации стабилизируется (выход в ноль ускорения зонда). После выхода на установившийся режим скорость индентации непостоянна и зависит как от участка поверхности, так и от глубины вдавливания. Она на 40...60% меньше номинальной скорости подвода образца и осциллирует около некоторого убывающего значения (особенно выражено при индентации мягких участков).

Высокая жесткость мягких участков поверхности, вызванная измерением с высокой скоростью, оказывает влияние на наблюдаемый рельеф – определенные структуры видны менее четко, чем при индентации с более низкой скоростью. Начальная скорость влияет и на величину скачка зонда к поверхности, что требует учета при количественном изучении сил Ван дер Ваальса. Адгезия зонда к поверхности связана со свободной энергией поверхности материала. Показано, что данная величина также зависит от скорости движения зонда.

Углубленное изучение каждого из этапов взаимодействия (начальный скачок, нагрузка, разгрузка и отлипание) в зависимости от скорости зонда может являться объектом отдельного исследования для корректной интерпретации наблюдаемых физико-механических свойств полимера.

Работа выполнена в рамках госбюджетной программы АААА-А20-120022590044-7.

Список литературы

1. Schön P., Bagdi K., Molnár K., Markus P., Pukánszky B., Julius Vancso G. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM // European Polymer Journal. 2011. Vol. 47. N. 4. P. 692–698. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.09.029
2. Young T. J., Monclus M. A., Burnett T. L., Broughton W. R., Ogin S. L., Smith P. A. The use of the PeakForce TM quantitative nanomechanical map-

- ping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers // *Measurement Science and Technology*. 2011. Vol. 22. N. 12. P. 125703. DOI: 10.1088/0957-0233/22/12/125703
3. Dokukin M. E., Sokolov I. Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes // *Langmuir*. 2012. Vol. 28. N. 46. P. 16060–16071. DOI: 10.1021/la302706b
 4. Bahrami A., Morelle X., Hông Minh L.D., Pardoën T., Bailly C., Nysten B. Curing dependent spatial heterogeneity of mechanical response in epoxy resins revealed by atomic force microscopy // *Polymer*. 2015. Vol. 68. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.084
 5. Kaimaki D.-M., Smith B. E., Durkan C. On the use of nanomechanical atomic force microscopy to characterise oil-exposed surfaces // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8. N. 12. P. 6680–6689. DOI: 10.1039/C7RA12209H
 6. Yang C.-W., Chen C.-H., Ding R.-F., Liao H.-S., Hwang I.-S. Multiparametric characterization of heterogeneous soft materials using contact point detection-based atomic force microscopy // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 522. P. 146423. DOI: 10.1016/j.apusc.2020.146423
 7. Qu M., Deng F., Kalkhoran S. M., Gouldstone A., Robisson A., Van Vliet K. J. Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber–carbon black nanocomposites // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. N. 3. P. 1066–1077. DOI: 10.1039/C0SM00645A
 8. Ohashi T., Sato T., Nakajima T., Junkong P., Ikeda Y. Necessity of two-dimensional visualization of validity in the nanomechanical mapping of atomic force microscopy for sulphur cross-linked rubber // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8. N. 57. P. 32930–32941. DOI: 10.1039/C8RA06669H
 9. Cobani E., Tagliaro I., Geppi M., Giannini L., Leclère P., Martini F., Nguyen T., Lazzaroni R., Scotti R., Tadiello L., Di Credico B. Hybrid interface in sepiolite rubber nanocomposites: role of self-assembled nanostructure in controlling dissipative phenomena // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. N. 4. P. 486. DOI: 10.3390/nano9040486
 10. Morozov I. A., Izumov R. I., Garishin O. K. AFM and FEM study of local elongation of stretched filled rubber surface // *eXpress polymer letters*. 2018. Vol. 12. N. 4. P. 383–394. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.32
 11. Morozov I. A. Structural–mechanical AFM study of surface defects in natural rubber vulcanizates // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. N. 16. P. 5985–5992. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01309
 12. Alsteens D., Müller D. J., Dufrêne Y. F. Multiparametric atomic force microscopy imaging of biomolecular and cellular systems // *Accounts of Chemical Research*. 2017. Vol. 50. N. 4. P. 924–931. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00638
 13. Krieg M., Fläschner G., Alsteens D., Gaub B. M., Roos W. H., Wuite G. J. L., Gaub H. E., Gerber C., Dufrêne Y. F., Müller D. J. Atomic force microscopy-based mechanobiology // *Nature Reviews Physics*. 2019. Vol. 1. N. 1. P. 41–57. DOI: 10.1038/s42254-018-0001-7
 14. Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Beliaev A. Y., Scherban M. G., Kiselkov D. M. Low energy implantation of carbon into elastic polyurethane // *Coatings*. 2020. Vol. 10 (3), 274. DOI: 10.3390/coatings10030274
 15. Wei J., Ma Z., Wen H., Guo H., Tang J., Liu J., Li Y., Sugawara Y. Adhesion effect on the hyperfine frequency shift of an alkali metal vapor cell with paraffin coating using peak-force tapping AFM // *Coatings*. 2020. Vol. 10. N. 1. P. 84. DOI: 10.3390/coatings10010084
 16. Efremov Yu. M., Shpichka A. I., Kotova S. L., Timashev P. S. Viscoelastic mapping of cells based on fast force volume and PeakForce Tapping // *Soft Matter*. 2019. Vol. 15. N. 27. P. 5455–5463. DOI: 10.1039/C9SM00711C
 17. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review // *Polymer*. 2015. Vol. 58. P. A1–A36. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.014
 18. Kojio K., Kugumiya S., Uchiba Y., Nishino Y., Furukawa M. The microphase-separated structure of polyurethane bulk and thin films // *Polymer Journal*. 2009. Vol. 41. N. 2. P. 118–124. DOI: 10.1295/polymj.PJ2008186
 19. McLean R. S., Sauer B. B. Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. N. 26. P. 8314–8317. DOI: 10.1021/ma970350e
 20. Das S., Sreeram P. A., Raychaudhuri A. K. A method to quantitatively evaluate the Hamaker constant using the jump-into-contact effect in atomic force microscopy // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. N. 3. P. 035501. DOI: 10.1088/0957-4484/18/3/035501
 21. Leite F. L., Bueno C. C., Da Róz A. L., Ziemath E. C., Oliveira O. N. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy // *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. Vol. 13. P. 12773–12856. DOI: 10.3390/ijms131012773

References

1. Schön P., Bagdi K., Molnár K., Markus P., Pukánszky B., Julius Vancso G. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM. *European Poly-*

- mer Journal*, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 692–698. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.09.029
2. Young T. J., Monclus M. A., Burnett T. L., Broughton W. R., Ogini S. L., Smith P. A. The use of the PeakForce TM quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers. *Measurement Science and Technology*, 2011, vol. 22, no. 12, 125703. DOI: 10.1088/0957-0233/22/12/125703
 3. Dokukin M. E., Sokolov I. Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes. *Langmuir*, 2012, vol. 28, no. 46, pp. 16060–16071. DOI: 10.1021/la302706b
 4. Bahrami A., Morelle X., Hông Minh L. D., Pardoën T., Bailly C., Nysten B. Curing dependent spatial heterogeneity of mechanical response in epoxy resins revealed by atomic force microscopy. *Polymer*, 2015, vol. 68, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.084
 5. Kaimaki D.-M., Smith B. E., Durkan C. On the use of nanomechanical atomic force microscopy to characterise oil-exposed surfaces. *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 12, pp. 6680–6689. DOI: 10.1039/C7RA12209H
 6. Yang C.-W., Chen C.-H., Ding R.-F., Liao H.-S., Hwang I.-S. Multiparametric characterization of heterogeneous soft materials using contact point detection-based atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 522, 146423. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146423
 7. Qu M., Deng F., Kalkhoran S. M., Gouldstone A., Robisson A., Van Vliet K. J. Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, no. 3, pp. 1066–1077. DOI: 10.1039/C0SM00645A
 8. Ohashi T., Sato T., Nakajima T., Junkong P., Ikeda Y. Necessity of two-dimensional visualization of validity in the nanomechanical mapping of atomic force microscopy for sulphur cross-linked rubber. *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 57, pp. 32930–32941. DOI: 10.1039/C8RA06669H
 9. Cobani E., Tagliaro I., Geppi M., Giannini L., Leclère P., Martini F., Nguyen T., Lazzaroni R., Scotti R., Tadiello L., Di Credico B. Hybrid interface in sepiolite rubber nanocomposites: role of self-assembled nanostructure in controlling dissipative phenomena. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 486. DOI: 10.3390/nano9040486
 10. Morozov I. A., Izumov R. I., Garishin O. K. AFM and FEM study of local elongation of stretched filled rubber surface. *Express Polymer Letters*, 2018, vol. 12, no. 4, pp. 383–394. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.32
 11. Morozov I. A. Structural–mechanical AFM study of surface defects in natural rubber vulcanizates. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, no. 16, pp. 5985–5992. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01309
 12. Alsteens D., Müller D. J., Dufrêne Y. F. Multiparametric atomic force microscopy imaging of biomolecular and cellular systems. *Accounts of Chemical Research*, 2017, vol. 50, no. 4, pp. 924–931. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00638
 13. Krieg M., Fläschner G., Alsteens D., Gaub B. M., Roos W. H., Wuite G. J. L., Gaub H. E., Gerber C., Dufrêne Y. F., Müller D. J. Atomic force microscopy-based mechanobiology. *Nature Reviews Physics*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 41–57. DOI: 10.1038/s42254-018-0001-7
 14. Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Beliaev A. Y., Scherban M. G., Kiselkov D. M. Low energy implantation of carbon into elastic polyurethane. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 3, 274. DOI: 10.3390/coatings10030274
 15. Wei J., Ma Z., Wen H., Guo H., Tang J., Liu J., Li Y., Sugawara Y. Adhesion effect on the hyperfine frequency shift of an alkali metal vapor cell with paraffin coating using peak-force tapping AFM. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 1, 84. DOI: 10.3390/coatings10010084
 16. Efremov Yu. M., Shpichka A. I., Kotova S. L., Timashev P. S. Viscoelastic mapping of cells based on fast force volume and PeakForce Tapping. *Soft Matter*, 2019, vol. 15, no. 27, pp. 5455–5463. DOI: 10.1039/C9SM00711C
 17. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer*, 2015, vol. 58, pp. A1–A36. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.014
 18. Kojio K., Kugumiya S., Uchiba Y., Nishino Y., Furukawa M. The microphase-separated structure of polyurethane bulk and thin films. *Polymer Journal*, 2009, vol. 41, no. 2, pp. 118–124. DOI: 10.1295/polymj.PJ2008186
 19. McLean R. S., Sauer B. B. Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 26, pp. 8314–8317. DOI: 10.1021/ma970350e
 20. Das S., Sreeram P. A., Raychaudhuri A. K. A method to quantitatively evaluate the Hamaker constant using the jump-into-contact effect in atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 3, 035501. DOI: 10.1088/0957-4484/18/3/035501
 21. Leite F. L., Bueno C. C., Da Róz A. L., Ziemath E. C., Oliveira O. N. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, vol. 13, pp. 12773–12856. DOI: 10.3390/ijms131012773

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Морозов И. А. Кинетика взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью неоднородного полимера в режиме быстрой наноиндентации // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 4. С. 21–29. doi: 10.17072/1994-3598-2021-4-21-29

Please cite this article in English as:

Morozov I. A. Kinetics of atomic force microscope probe interaction with inhomogeneous polymer surface in fast nano-indentation regime. Bulletin of Perm University. Physics, 2021, no. 4, pp. 21–29. doi: 10.17072/1994-3598-2021-4-21-29

Сведения об авторах

1. *Илья Александрович Морозов*, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, 614013

Author information

1. *Ilya A. Morozov*, Candidate of the Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuum Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ac. Koroleva str., 1, Perm, Russia, 614013