

УДК 539.8; 53.08  
PACS 07.79.-v

## Атомно-силовая микроскопия подповерхностных структур

**И. А. Морозов**

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

Методы быстрого индентирования атомно-силовой микроскопии позволяют получать физико-механические свойства одновременно с топографией рельефа. В общем случае, получаемый рельеф зависит от усилия, с которым зонд надавливает на поверхность. В работе представлена методика обработки силовых кривых, которая позволяет анализировать изменения рельефа на каждом шаге приложенной нагрузки: разделяются поверхностный рельеф (момент касания зонда с материалом), переходная область и подповерхностные структуры (стандартное программное обеспечение выдает только рельеф, соответствующий максимуму нагрузки). Изложенный подход проиллюстрирован изучением как мягких, так и относительно жестких поверхностей. В первом случае рассматривали двухфазный полимер (полиуретан) – показана скрытая мягким нанослоем фибриллярная структура полимера; исследование нанесенного на поверхность данного полимера слоя протеинов установило дендритную наноструктуру белковой пленки под однородным поверхностным слоем. Во втором случае исследовали полимер, модифицированный плазменной имплантацией ионов углерода. Для него показаны подповерхностные неоднородности имплантированного углеродного слоя; установлено, что наведенные деформацией нанотрешины сначала образуются под поверхностью в наиболее жесткой части модифицированного слоя. В работе предложен способ оценки толщины мягкого поверхностного слоя. Также показано, что наиболее полная картина структуры подповерхности не соответствует максимуму приложенной нагрузки. Обсуждается проблема исследования адгезионных взаимодействий и допустимости использования адгезии при вычислении модуля упругости в случаях, когда поверхность неоднородного материала покрыта некоторым нанослоем. Рассмотренные методы позволяют не только определять рельеф поверхности и особенности подповерхностных структур, но и однозначно судить о том, что наблюдает исследователь при использовании стандартного программного обеспечения прибора.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия; наноиндентация; поверхность; подповерхность

*Поступила в редакцию 19.08.2022; после рецензии 03.10.2022; принята к опубликованию 03.10.2022*

## Atomic force microscopy of subsurface structures

**I. A. Morozov**

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia  
ilya.morozov@gmail.com

Atomic force microscopy techniques of rapid indentation make it possible to obtain physical and mechanical properties simultaneously with the topography of the surface. In the general case, the obtained relief depends on the load with which the probe indents the surface. The paper presents a method of treatment of the force curves that highlights the changes in the relief at each individual

step of the applied load: the surface topography (the moment of the probe touching the material), the transition region, and the sub-surface structures are separated (standard software only provides the topography corresponding to the maximum of the applied load). The proposed approach is illustrated by studying both soft and relatively stiff materials. In the first case, a two-phase polymer (polyurethane) was considered – the fibrillar structure of the polymer hidden by the soft nanolayer was shown; a study of the protein layer deposited on the surface of this polymer revealed a dendritic nanostructure of the protein film under the homogeneous surface layer. In the second case, a polymer modified by plasma implantation of carbon ions was investigated – subsurface inhomogeneities of the implanted carbon layer were shown; deformation-induced nanocracks were found to be first formed under the surface in the stiffest part of the modified layer. The paper proposes a method for estimating the thickness of the soft surface layer. It is also shown that the most complete picture of the subsurface structure does not correspond to the maximum of the applied load. The paper raises the problem of investigating adhesion interactions and the validity of using adhesion in calculating the elastic modulus in cases where the surface of an inhomogeneous material is covered by some nanolayer. The considered methods not only allow one to determine the surface relief and the features of the subsurface structures but also give the knowledge of what the researcher sees when using standard software of the device.

**Keywords:** atomic force microscopy; nanoindentation; surface; subsurface

*Received 19 August 2022; revised 03 October 2022; accepted 03 October 2022*

doi: 10.17072/1994-3598-2022-4-18-26

## 1. Введение

Визуализация структуры как поверхностных, так и подповерхностных свойств представляет интерес для широкого класса материалов, обладающих особой структурой приповерхностного слоя (модифицированные тем или иным способом поверхности, пленки, покрытия, слоистые наноматериалы, биологические объекты и пр.). Выделяют два подхода к таким исследованиям: деструктивный и недеструктивный. В первом случае материал предварительно подготавливают при помощи травления, окрашивания, микротомирования, резки лазером для последующего изучения электронной микроскопией. Преимуществом данного подхода является возможность исследования достаточно твердых материалов, получение представительных срезов; недостатки – сложность пробоподготовки, повреждение образца, ограничения при работе с мягкими материалами и диэлектриками. Во втором случае материал исследуется в целостном виде. Для этих целей применяют микротомографию, акустическую [1] либо зондовую микроскопию [2]. Первые два метода позволяют получать структуру как жестких, так и мягких материалов, однако обладают относительно невысоким разрешением (до нескольких мкм). Зондовая (атомно-силовая) микроскопия, помимо наноструктуры, позволяет получать и физико-механические свойства материалов. Однако накладываются ограничения на жесткость и толщину исследуемого приповерхностного слоя (до нескольких десятков нм).

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) получила широкое применение как средство визуализации рельефа и фазового состава поверхностей. Сове-

менные методы атомно-силовой микроскопии помимо рельефа позволяют получать структурные и физико-механические свойства (свободная энергия поверхности, модуль упругости, электростатические свойства и т.д.) поверхностей материалов с высоким латеральным разрешением. Речь в первую очередь идет о методиках быстрой наномикроскопии, когда зонд с высокой скоростью нажимает на поверхность и каждой точке исследуемой области соответствует своя кривая взаимодействия (нагрузки-разгрузки). Расшифровка таких данных, помимо рельефа поверхности, дает возможность получить контраст механических свойств неоднородных полимеров и композитов [3–7] (в том числе в растянутом состоянии [8], и в окрестности дефектов и трещин [9]), биологических объектов [10–12], покрытий [13, 14] и многих других материалов. Определение локальных механических свойств основано на использовании той или иной модели взаимодействия зонда с материалом, что является отдельной научной проблемой. В данной работе рассмотрим получаемый рельеф, в изучении которого не всё однозначно.

Любой АСМ-метод контактного или полуконтактного взаимодействия так или иначе воздействует на поверхность, в связи чем возникает вопрос о том, какой рельеф видит исследователь – поверхность, подповерхность или нечто среднее? Стандартное программное обеспечение АСМ выдает рельеф, соответствующий максимуму нагрузки. С другой стороны, нередки случаи, когда структура и свойства поверхности существенно отличаются от материала, который находится ниже. Таким образом, разделение поверхностных и подповерхностных свойств необходимо не только для более полного изучения свойств материала, но и для корректной интерпретации АСМ-измерений.

К настоящему моменту известны несколько работ, задача которых – разделение поверхностных и подповерхностных свойств методами АСМ: методы, основанные на амплитудной модуляции [15], позволяют визуализировать диссипативные подповерхностные свойства материалов, полагая поверхность идеально гладкой. Обработка статических силовых кривых в момент касания зонда с поверхностью и при максимальной нагрузке показывает жесткость внутриклеточных структур биологических объектов [16, 17].

В настоящей работе представлены методы анализа силовых кривых, обеспечивающие анализ изменения рельефа в любой момент взаимодействия. Изложенные методы позволяют не только визуализировать поверхностную и подповерхностную структуры, но и определить какому усилию (глубине индентации) соответствует наиболее полное изображение подповерхности. В качестве примеров рассмотрены структура поверхности и подповерхности полиуретана (мягкая нанопленка на мягкой неоднородной подложке), белкового слоя на данной подложке (неоднородная нанопленка на неоднородной подложке), а также ионно-плазменная модификация данного полимера (жесткий слой, скрытый мягкой нанопленкой).

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Атомно-силовая микроскопия

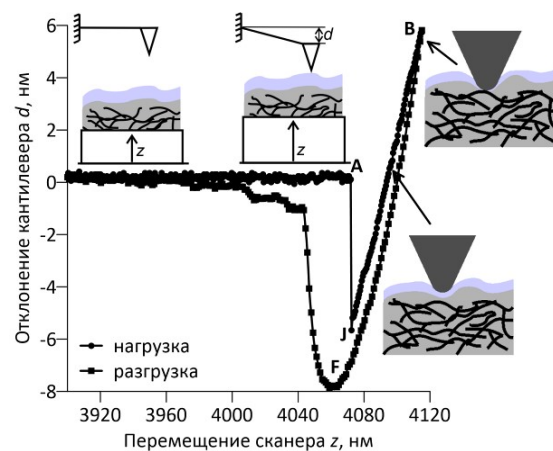
Поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT BV) в режиме быстрой наноиндентации Hybrid 3.0. Использовали зонды ScanAsyst-Air (пр-во Bruker) с калиброванной геометрией острия и жесткостью  $k$  кантилевера ( $k = 0.5$  нН/нм, радиус зонда – 4 нм).

Зонд с высокой частотой надавливает на поверхность с заданным усилием  $F$ . Вертикальное перемещение  $z$  сканера линейно; вертикальная составляющая скорости сканера постоянна, задавали 5 нм/мс. Высокая частота индентации позволяет получать массивы силовых кривых с высоким разрешением в плоскости образца; каждой точке  $(x, y)$  плоскости поверхности соответствует своя кривая взаимодействия  $d(z)$ : зависимость изгиба  $d$  кантилевера от расстояния  $z$  между образцом и острием зонда (усилие взаимодействия  $F = kd$ ). При исследовании этих кривых получают различные физико-механические свойства поверхности, в частности – модуль упругости, диссипацию энергии, твердость, адгезию и др.

Типичная кривая взаимодействия зонда АСМ с поверхностью представлена на рис. 1: на некотором расстоянии от поверхности в точке А происходит скачок зонда к поверхности в общем случае под действием электростатических, капиллярных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий; притяжение завершается в точке J. Этот момент будет считать

началом взаимодействия зонда с поверхностью; глубина вдавливания  $u = (z - z_1) - (d - d_1)$ . По достижению заданной нагрузки (в данной работе несколько нН) в точке В начинается обратный ход сканера, и зонд удаляется от поверхности. В данной работе рассматривается только прямой ход.

В общем случае, рельеф, соответствующий моменту касания острия зонда с поверхностью, не совпадает с рельефом под действием приложенной нагрузки – хрупкие участки могут разрушаться, упругие – продавливаться, выявляя скрытые под ними структуры. Анализ перемещения  $z$  сканера в зависимости от приложенной нагрузки позволяет отслеживать изменения рельефа. Отметим, что стандартное ПО дает изображения рельефа, соответствующее максимуму нагрузки.



**Рис. 1.** Типичное силовое взаимодействие зонда АСМ с поверхностью: кривые нагрузки и разгрузки. Вставками показаны этапы приближения и вдавливания зонда в материал

В работе использовались собственные алгоритмы обработки сырых массивов силовых кривых. Кривые нагрузки (от точки контакта до максимума нагрузки) разбиваются с постоянным шагом  $\Delta d$ , и производится переход к координатам  $z_i(d_i)$ , где  $d_i = d_{i-1} + \Delta d$ ; неизвестные  $z_i$  получают линейной интерполяцией между соседними узлами  $z$ . Высота рельефа  $h$  в любой момент нагружения вычисляется:

$$h(x, y, d_i) = -(z(x, y, d_i) - \min(h(d_i))).$$

Вычисления проводим в каждой точке  $(x, y)$  плоскости поверхности во всем диапазоне приложенной нагрузки. Таким образом, получаем набор поверхностей, каждая из которых соответствует определенному усилию нажатия зонда. Рельеф  $Z_0$  в момент касания зонда с поверхностью назовем поверхностным, остальные  $Z_i$  рельефы – подповерхностными. Наклон рельефов, связанный с макроскопическим наклоном образца, выравниваем плоскостью, коэффициенты которой получаем из поверхности  $Z_0$ .

Изменения структуры рельефа отслеживаем с помощью осредненной разности  $\Delta Z$  между «начальной» и текущей топографией в зависимости от средней глубины вдавливания  $\langle u \rangle$ :  $\Delta Z = \langle Z_0 - Z_i \rangle$ , где  $\langle \cdot \rangle$  означает осреднение по всем координатам  $(x, y)$ ; также для этих целей используем среднеквадратическую шероховатость  $R_{rms}$ .

## 2.2. Изготовление материалов

Изложенные методы проиллюстрированы на основе полиуретана – двухфазного полимера (начальный модуль упругости – 6 МПа). На полимер наносили слой альбумина (протеин крови), а также обрабатывали низкоэнергетической плазменной имплантацией ионов углерода. Модифицированные плазмой поверхности исследовали как в неизменном состоянии, так и после одноосного растяжения (интерес представляло образование трещин). Детали изготовления полимера, ионно-плазменной обработки и нанесения белков изложены в работах [14, 18].

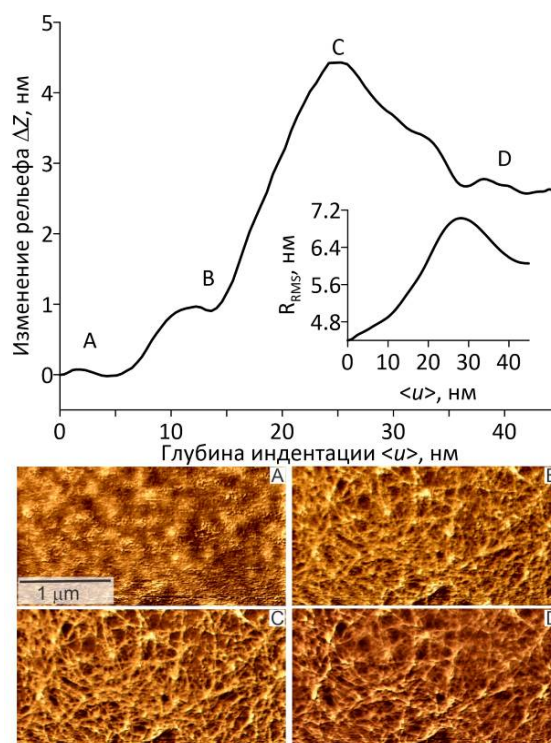
## 3. Обсуждение результатов

Первые два примера (рис. 2 и 3) иллюстрируют особенности исследования поверхности и подповерхности мягких нанопленок на мягкой поверхности.

Структура поверхности полиуретана относительно гладкая и не изменяется до средней глубины вдавливания  $\sim 5$  нм (рис. 2) –  $\Delta Z$  колеблется в окрестности нуля, шероховатость возрастает незначительно. Вдавливаясь глубже, зонд начинает чувствовать подповерхностные структуры различной жесткости (в данной работе жесткостные свойства материалов не представлены) –  $\Delta Z$  растет и при средней глубине вдавливания  $\sim 25$  нм достигает максимума. Полиуретан – двухфазный полимер, состоящий из жестких блоков, неоднородно вплетенных в мягкую матрицу. Исследования показывают [19], что поверхность полиуретана покрыта нанослоем мягкой фазы толщиной до нескольких нанометров.

В нашем случае внутренняя фибриллярная структура полимера наиболее четко проявляется при глубине индентации в 25 нм – относительные изменения топографии достигают максимума. Это не означает, что средняя толщина мягкого слоя равна 25 нм, так как вместе с вдавливанием происходит и изгиб поверхности. Не исключено также и повреждение (прокалывание) верхнего слоя, которое упруго восстанавливается после снятия нагрузки. Нижнюю оценку средней толщины слоя можно получить по ширине начального горизонтального участка  $\Delta Z$  – порядка 5 нм. Речь идет именно о средней величине – в местах возвышенностей рельефа (структура фибрилл) – локальная толщина слоя 1...2 нм; во впадинах (участки, сво-

бодные от фибрилл) слой, переходя в матрицу полиуретана, может достигать толщины более 10 нм.



**Рис. 2.** Исследование полиуретана: изменения структуры рельефа и среднеквадратической шероховатости в зависимости от средней глубины вдавливания. Представлены рельефы в характерных точках: А – касание зонда с материалом; В – переходная область от поверхности к подповерхности; С – наиболее явно выраженная структура подповерхности; D – рельеф при максимальной глубине вдавливания

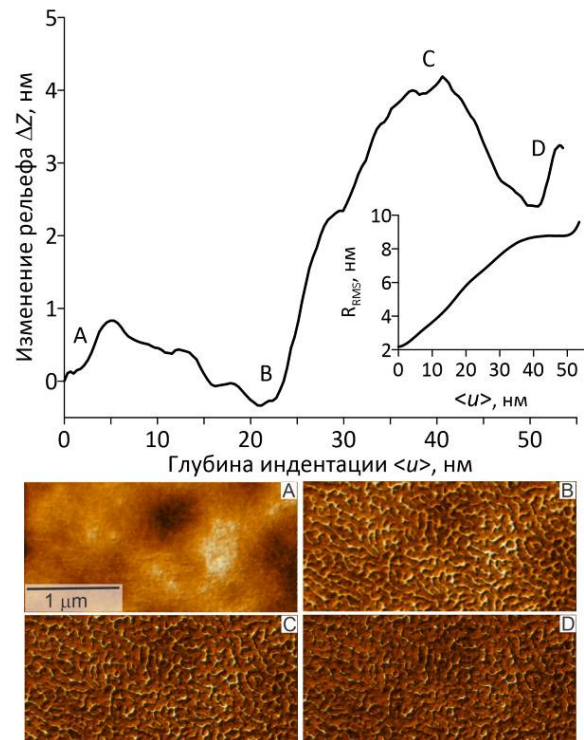
Изменения рельефа подповерхности по отношению к поверхности достигают максимума в точке С. Дальнейшее снижение  $\Delta Z$  объясняется тем, что зонд начинает продавливать как матрицу, так и фибриллярные структуры: рельеф подповерхности становится более гладким (точка D), видимые размеры фибрилл уменьшаются, шероховатость снижается. То есть именно рельеф, соответствующий точке С, следует считать подповерхностным. В то же время стандартное программное обеспечение АСМ дает изображение только в максимуме усилия, что не дает полной информации о подповерхностных структурах, и тем более о структуре рельефа поверхности. Отметим, что существуют работы, в которых обсуждаются либо только внутренняя фибриллярная структура полимера [20] (авторы использовали жесткие АСМ-зонды, продавливая внешний нанослой), либо только внешняя однородная поверхность [21]: в данном случае, сверхмалая глубина наноиндентации не позволила достичь внутренней структуры.

Задачи по исследованию биосовместимости требовали исследования адсорбции альбумина (один из белков крови) на поверхность полимера [18]. Стандартные методы АСМ показали образование на поверхности однородной пленки. Шероховатость такой поверхности в два с половиной раза ниже (см. рис. 2 и 3 при  $\langle u \rangle = 0$  нм), чем до нанесения белка – протеиновая пленка заполнила неоднородности поверхности. Исследование подповерхности установило образование более жестких дендритных наноструктур – результат неоднородной адсорбции альбумина [22], вызванный различными свойствами фазовых компонент полимера. Топография подповерхности в некоторой степени повторяет фибриллярную структуру полимера – альбумин избирательно адсорбируется на участки с высокой концентрацией жесткой фазы. Материал между дендритами – верхний мягкий слой полиуретана, возможно, смешанный с раствором альбумина.

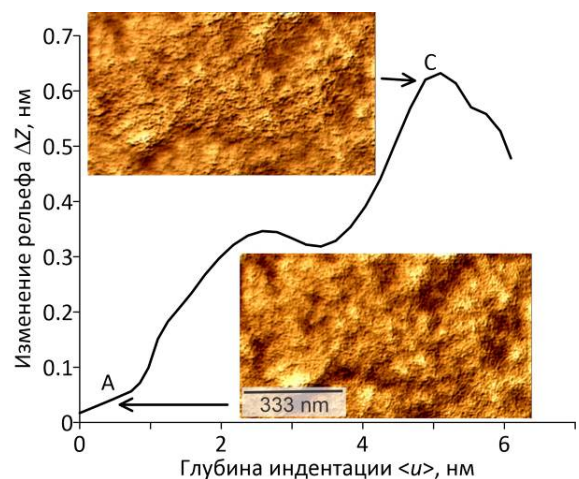
Как и в предыдущем случае, наиболее четкая картина подповерхности достигается не в максимуме нагрузки, а при некоторой промежуточной глубине индентации (точка С на рис. 3); при увеличении нагрузки происходит деформация дендритных подповерхностных структур – их контуры сужаются (см. D на рис. 3). Рост шероховатости в окрестности максимума глубины индентации связан с тем, что зонд, продавив слой белка, начинает деформировать и внутреннюю структуру полимера.

Следующие два примера (рис. 4 и 5) иллюстрируют исследование жестких покрытий на мягкой подложке. Для улучшения функциональных свойств поверхностей проводили низкоэнергетическую плазменную имплантацию ионов углерода [14]. Согласно расчетам, общая толщина модифицированного слоя (максимальная глубина внедрения ионов углерода с энергией 0.5 кэВ в полиуретан) составляет порядка 10 нм. Ионы неоднородно распределяются по толщине полимера [23]: их наибольшая концентрация достигается на глубине  $\sim 4$  нм. Жесткость модифицированной поверхности на порядок превышает жесткость исходного полимера и составляла порядка 100 МПа.

Рельеф поверхности полиуретана, модифицированного ионами углерода, однородный – видны ячеистые наноструктуры (область «А» на рис. 4). Структура подповерхности гетерогенная (область «С» на рис. 4) – видны как гладкие участки, так и выраженные ячеистые наноструктуры. Оценочная глубина расположения этих наноструктур  $\sim 1$  нм – это ширина начального пологого участка графика  $\Delta Z$ . Такие различия в структуре поверхности и подповерхности связаны с особенностями взаимодействия ионов с участками жесткой и мягкой фазы полимера.

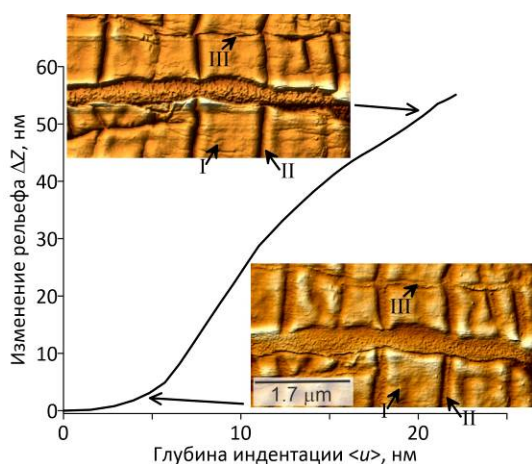


**Рис. 3.** Исследование полиуретана с нанесенным слоем протеинов: изменения структуры рельефа и среднеквадратической шероховатости в зависимости от средней глубины вдавливания. Представлены рельефы поверхности в характерных точках: А – касание зонда с материалом; В – переходная область от поверхности к подповерхности; С – наиболее явно выраженная структура подповерхности; D – рельеф при максимальной глубине вдавливания



**Рис. 4.** Исследование полиуретана, обработанного плазменной имплантацией ионов углерода: изменение структуры рельефа в зависимости от средней глубины вдавливания. На вставках показана структура поверхности (А) и подповерхности (С)

Обработанный плазмой материал исследовали на предмет трещиностойкости под воздействием растягивающих нагрузок. В результате одноосного растяжения с деформацией  $> 100\%$  на разгруженной поверхности появляются трещины, поперечные оси деформации, и складки – результат сжатия покрытия в продольном направлении. Складки заполнены полимером и на карте поверхности выглядят как широкие продольные трещины (отмечены “II” на рис. 5). Подповерхностная картина показывает, что края разломившихся складок загнуты вглубь полимера. Часть трещин, кажущихся открытыми на карте поверхности (отмечены “III” на рис. 5), на самом деле закрыты – на подповерхностном рельефе их края прижаты друг к другу. Это означает, что поверхность в окрестности таких трещин заполнена нанослоем полимера, который был выдавлен на поверхность в результате одноосной деформации и разрушения покрытия.



**Рис. 5.** Исследование полиуретана, обработанного плазменной имплантацией ионов углерода, с наведенными деформацией трещинами: изменение структуры рельефа в зависимости от средней глубины вдавливания; на вставках показаны рельеф поверхности и подповерхности. Стрелками на топографии подповерхности отмечены характерные изменения: скрытые нанотрещины (I), складки с краями, загнутыми вглубь полимера (II), и трещины, покрытые слоем выдавившегося полимера (III)

В структуре подповерхности также видны и нанотрещины (отмечены “I” на рис. 5), не видимые на поверхности. Это означает, что разрушения начинаются в жестком подповерхностном слое, они скрыты поверхностным нанослоем.

Следует отметить, что усилие, возникающее при отрыве зонда от поверхности (точка F на рис. 1), коррелирует со свободной энергией поверхности и используется при определении модуля упругости поверхности на основе известных моделей с учетом адгезии (Дерягина-Мюллера-Топорова, Джонсона-Кендалла-Робертса). В слу-

чаях, когда внутренняя структура материала скрыта нанопленкой, адгезия зонда к поверхности даст характеристику только этой пленки, что приведет к неверным расчетам локального модуля упругости поверхности.

#### 4. Заключение

В работе рассмотрены особенности изменения рельефа поверхности при исследовании материалов методами индентации атомно-силовой микроскопии. Предложен метод обработки результатов, позволяющий визуализировать топографию рельефа при заданной приложенной нагрузке. Исследование как поверхностных, так и подповерхностных структур существенно расширяет представление о приповерхностных свойствах материалов, а также служит основой для корректного определения структуры поверхности и подповерхности, а также локальных физико-механических характеристик (энергия поверхности, модуль упругости).

Достоинства методов продемонстрированы на примерах полиуретана (двухфазная структура полимера скрыта однородным нанослоем), полиуретана с нанесенным слоем протеинов (установлена неоднородная адсорбция протеиновых молекул к подповерхностным структурам полимера), полиуретана, обработанного плазменной имплантацией ионов углерода (жесткий подповерхностный слой имеет неоднородную структуру), в том числе после одноосного растяжения (показаны нанотрещины в подповерхностном слое).

#### 5. Благодарности

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

#### Список литературы

1. Bellucci S., Levin V., Morokov E., Petronyuk Y., Shubin A. Application of acoustic microscopy technique for the bulk visualization and elasticity measurement of nanocomposites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 443, 012005. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012005
2. Alekseev A., Efimov A., Loos J., Matsko N., Syurik J. Three-dimensional imaging of polymer materials by Scanning Probe Tomography // Eur. Polym. J. 2014. Vol. 52. P. 154-165. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.003
3. Schön P., Bagdi K., Molnár K., Markus P., Pukánszky B., Vancso J. G. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM // Eur. Polym. J. 2011. Vol. 47. P. 692–698. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.09.029
4. Young T. J., Monclus M. A., Burnett T. L., Broughton W. R., Ogin S. L., Smith P. A. The use of the

- PeakForce quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers // *Meas. Sci. Technol.* 2011. Vol. 22, 125703. DOI: 10.1088/0957-0233/22/12/125703
5. 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 // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 522, 146423. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146423
  6. 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 Adv.* 2018. Vol. 8. P. 32930–32941. DOI: 10.1039/C8RA06669H
  7. 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. P. 486. DOI: 10.3390/nano9040486
  8. Morozov I. A., Izumov R. I., Garishin O. K. AFM and FEM study of local elongation of stretched filled rubber surface // *Express Polym. Lett.* 2018. Vol. 12. P. 383–394. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.32
  9. Morozov I. A. Structural–mechanical AFM study of surface defects in natural rubber vulcanizates // *Macromolecules.* 2016. Vol. 49. P. 5985–5992. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01309
  10. Alsteens D., Müller D. J., Dufrêne Y. F. Multiparametric atomic force microscopy imaging of biomolecular and cellular systems // *Accounts Chem. Res.* 2017. Vol. 50. P. 924–931. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00638
  11. 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 // *Nat. Rev. Phys.* 2019. Vol. 1. P. 41–57. DOI: 10.1038/s42254-018-0001-7
  12. 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. P. 5455–5463. DOI: 10.1039/C9SM00711C
  13. 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. P. 84. DOI: 10.3390/coatings10010084
  14. Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Beliaev A. Y., Izumov R. I., Scherban M. G., Kiselkov D. M. Surface and subsurface AFM study of carbon-implanted polyurethane // *Plasma Process. Polym.* 2022. Vol. 19, 2100156. DOI: 10.1002/ppap.202100156
  15. Zerson M., Neumann M., Steyrleuthner R., Neher D., Magerle R. Surface structure of semicrystalline naphthalene diimide–bithiophene copolymer films studied with atomic force microscopy // *Macromolecules.* 2016. Vol. 49. P. 6549–6557. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00988
  16. Guerrero C. R., Garcia P. D., Garcia R. Subsurface imaging of cell organelles by force microscopy // *ACS Nano.* Vol. 13. P. 9629–9637. DOI: 10.1021/acsnano.9b04808
  17. Stühn L., Fritschen A., Choy J., Dehnert M., Dietz C. Nanomechanical sub-surface mapping of living biological cells by force microscopy // *Nanoscale.* 2019. Vol. 11. P. 13089–13097. DOI: 10.1039/C9NR03497H
  18. Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Eroshenko D. V., Scherban M. G., Kiselkov D. M., Beliaev A. Y. Deformable carbon coatings with improved albumin adsorption on argon activated surface of elastic polyurethane // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 391. 125702. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125702
  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. P. 8314–8317. DOI: 10.1021/ma970350e
  20. Klinedinst D. B., Yilgör I., Yilgör E., Zhang M., Wilkes G. L. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments // *Polymer.* 2012. Vol. 53. P. 5358–5366. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.08.005
  21. 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. P. 16060–16071. DOI: 10.1021/la302706b.
  22. Salanov A., Serkova A., Zhirnova A., Perminova L., Kovalenko G. Supramolecular aggregation of nanoparticles on aluminum and gold surfaces occurring in bovine serum albumin solutions // *Micro.* 2022. Vol. 2. P. 334–341. DOI: 10.3390/micro2020022
  23. Popok V. N., Karpovich I. A., Odzhaev V. B., Sviridov D. V. Structure evolution of implanted polymers: Buried conductive layer formation // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 1999. Vol. 148. P. 1106–1110. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00799-X

## References

1. Bellucci S., Levin V., Morokov E., Petronyuk Y., Shubin A. Application of acoustic microscopy

- technique for the bulk visualization and elasticity measurement of nanocomposites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 443, 012005. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012005
2. Alekseev A., Efimov A., Loos J., Matsko N., Syurik J. Three-dimensional imaging of polymer materials by Scanning Probe Tomography. *Eur. Polym. J.*, 2014, vol. 52, pp. 154–165. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.003
  3. Schön P., Bagdi K., Molnár K., Markus P., Pukánszky B., Vancso J. G. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM. *Eur. Polym. J.*, 2011, vol. 47, pp. 692–698. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.09.029
  4. Young T. J., Monclus M. A., Burnett T. L., Broughton W. R., Ogini S. L., Smith P. A. The use of the PeakForce quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers. *Meas. Sci. Technol.*, 2011, vol. 22, 125703. DOI: 10.1088/0957-0233/22/12/125703
  5. 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. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 522, 146423. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146423
  6. 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 Adv.*, 2018, vol. 8, pp. 32930–32941. DOI: 10.1039/C8RA06669H
  7. 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, p. 486. DOI: 10.3390/nano9040486
  8. Morozov I. A., Izumov R. I., Garishin O. K. AFM and FEM study of local elongation of stretched filled rubber surface. *Express Polym. Lett.*, 2018, vol. 12, pp. 383–394. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.32
  9. Morozov I. A. Structural–mechanical AFM study of surface defects in natural rubber vulcanizates. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, pp. 5985–5992. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01309
  10. Alsteens D., Müller D. J., Dufrêne Y. F. Multiparametric atomic force microscopy imaging of biomolecular and cellular systems. *Accounts Chem. Res.*, 2017, vol. 50, pp. 924–931. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00638
  11. 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. *Nat. Rev. Phys.*, 2019, vol. 1, pp. 41–57. DOI: 10.1038/s42254-018-0001-7
  12. 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, pp. 5455–5463. DOI: 10.1039/C9SM00711C
  13. 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, p. 84. DOI: 10.3390/coatings10010084
  14. Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Beliaev A. Y., Izumov R. I., Scherban M. G., Kiselkov D. M. Surface and subsurface AFM study of carbon-implanted polyurethane. *Plasma Process. Polym.*, 2022, vol. 19, 2100156. DOI: 10.1002/ppap.202100156
  15. Zerson M., Neumann M., Steyrleuthner R., Neher D., Magerle R. Surface structure of semicrystalline naphthalene diimide–bithiophene copolymer films studied with atomic force microscopy. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, pp. 6549–6557. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00988
  16. Guerrero C. R., Garcia P. D., Garcia R. Subsurface imaging of cell organelles by force microscopy. *ACS Nano*, vol. 13, pp. 9629–9637. DOI: 10.1021/acsnano.9b04808
  17. Stühn L., Fritschen A., Choy J., Dehnert M., Dietz C. Nanomechanical sub-surface mapping of living biological cells by force microscopy. *Nanoscale*, 2019, vol. 11, pp. 13089–13097. DOI: 10.1039/C9NR03497H
  18. Morozov I. A., Kamenetskikh A. S., Eroshenko D. V., Scherban M. G., Kiselkov D. M., Beliaev A. Y. Deformable carbon coatings with improved albumin adsorption on argon activated surface of elastic polyurethane. *Surf. Coat. Technol.*, 2020, vol. 391, 125702. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125702
  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, pp. 8314–8317. DOI: 10.1021/ma970350e
  20. Klinedinst D. B., Yilgör I., Yilgör E., Zhang M., Wilkes G. L. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments. *Polymer*, 2012, vol. 53, pp. 5358–5366. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.08.005
  21. Dokukin M. E., Sokolov I. Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with har-



- moniX and PeakForce QNM AFM Modes. *Langmuir*, 2012, vol. 28, pp. 16060–16071. DOI: 10.1021/la302706b.
22. Salanov A., Serkova A., Zhirnova A., Perminova L., Kovalenko G. Supramolecular aggregation of nanoparticles on aluminum and gold surfaces occurring in bovine serum albumin solutions. *Micro*, 2022, vol. 2, pp. 334–341. DOI: 10.3390/micro2020022
23. Popok V. N., Karpovich I. A., Odzhaev V. B., Sviridov D. V. Structure evolution of implanted polymers: Buried conductive layer formation. *Nucl. Instrum. Meth. B.*, 1999, vol. 148, pp. 1106–1110. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00799-X

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Морозов И. А. Атомно-силовая микроскопия подповерхностных структур // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 4. С. 18–26. doi: 10.17072/1994-3598-2022-4-18-26

**Please cite this article in English as:**

Morozov I. A. Atomic force microscopy of subsurface structures. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 4, pp. 18–26. doi: 10.17072/1994-3598-2022-4-18-26

**Сведения об авторах**

Илья Александрович Морозов, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, 614013

**Author information**

Ilya A. Morozov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia