

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**ОЦЕНКА ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЛЕНГМЮРОВСКОЙ  
ПЛЕНКИ С ПОМОЩЬЮ ГИСТОГРАММЫ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентки 4 курса 431 группы  
направления 27.03.02 «Управление качеством»  
факультета нано- и биомедицинских технологий  
Киселевой Элины Дмитриевны

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.А. Климова

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов, 2017

Данная выпускная квалификационная работа содержит введение, два раздела, заключение и список использованной литературы. Бакалаврская работа занимает 71 страницу, имеет 26 рисунков и 6 таблиц. Обзор составлен по 45 информационным источникам.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели. Шероховатость является одним из основных параметров морфологии поверхности, особенно тонких пленок. Изменение рельефа поверхности может оказывать существенное влияние на физические свойства тонких пленок в целом. Следовательно, это может привести в составе элемента прибора к ограничению его эксплуатационных характеристик, срока службы и надежности многослойных структур, используемых, например, в электронной технике. Поэтому исследование морфологии поверхности, а именно – шероховатости очень важно при выращивании пленок с заданными свойствами [1].

В последнее время в науке и прикладных исследованиях проявляется большой интерес к так называемым наноструктурам, то есть к структурам, размеры которых (по крайней мере, в одном измерении) имеют порядок нанометров ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). К числу таких структур относятся интересные полимерные системы, носящие название полимерные щетки [2].

Контроль качества поверхности тонких пленок возможно осуществлять с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Полученные АСМ-данные позволяют представить микро- и нанообъекты в 2D и в 3D виде путем представления данных в виде раскрашенных в темные и светлые тона пиксели, определяющие высоту неровности поверхности. Кроме того, возможно поточечно обрабатывать данные с помощью различных способов анализа, предоставленных научным программным обеспечением Gwyddion 2.40.

Целью работы является статистический анализ данных шероховатости поверхности тонких ленгмюровских пленок на основе полимерных щеток и фталоцианина меди.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- Провести литературный поиск по технологии получения ленгмюровских слоев полимерных щеток и фталоцианинов.
- Провести литературный поиск по методам исследования морфологии поверхности тонких ленгмюровских пленок.
- Определить методы анализа статистических параметров морфологии поверхности тонких ленгмюровских пленок.
- Получить качественные изображения поверхности тонких ленгмюровских пленок с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).
- Обработать АСМ-изображения поверхности ленгмюровских пленок с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.40.
- Провести оценку шероховатости с помощью гистограммы.
- Проанализировать полученные результаты.

**Первый раздел** (теоретический) представляет собой обзор литературы и состоит из следующих подразделов: полимерные щетки, определение и основные свойства фталоцианинов, технология Ленгмюра-Блоджетт, методы исследования морфологии поверхности тонких пленок (атомно-силовая микроскопия), программное обеспечение Gwyddion 2.40 и инструменты контроля качества (гистограмма как статистический метод обработки данных).

**Второй раздел** (практический) включает в себя описание эксперимента и анализ полученных данных. В данном разделе представлены следующие подразделы: используемое оборудование, получение качественных изображений поверхности ленгмюровских пленок с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.40, построение гистограмм распределения шероховатости поверхности ленгмюровских пленок с помощью Microsoft

Excel, проверка статистической гипотезы о нормальном распределении высот образца с помощью критерия согласия Пирсона, построение и анализ гистограмм, статистическая оценка шероховатости поверхности ленгмюровских пленок.

**В заключении** определены основные выводы работы.

### **Основное содержание работы**

**Полимерные щетки.** Полимерные щетки (англ. «polymeric brushes») были впервые описаны примерно четыре десятилетия назад в работах израильского ученого Ш. Александера и французского ученого, лауреата Нобелевской премии П.-Ж. де Жена. С того времени начались комплексные исследования полимерных щеток различной структуры. Щетки оказались неисчерпаемым объектом, обнаруживающим все новые и новые особенности поведения, что позволяет расширить область их практического применения, особенно в качестве тонких пленок и матриц для биомолекул [2].

**Определение и основные свойства фталоцианинов.** Широкое применение для создания наноструктурированных плёнок нашли комплексы фталоцианинов. Данные материалы являются перспективными в разработке современных сенсорных устройств с управляемыми выходными параметрами за счет модификации структуры фталоцианинов [3].

**Технология Ленгмюра-Блоджетт.** Формирование тонких пленок из поверхностного мономолекулярного слоя исследуемого вещества (в основном, амфифильного) при нормальных условиях на воздухе называется технологией Ленгмюра-Блоджетт. Преимуществами данной технологии является отсутствие вакуума для большинства исследований и наличие способности получения не только моно-, но и мультимолекулярных слоев, т.е. пленок, состоящих из нескольких слоев. Технология получения пленок на основе полимерных щеток развивается, и основными параметрами, которые необходимо учитывать в процессе производства – температура окружающей среды и концентрация раствора.

Технология Ленгмюра-Блоджетт применяется для управляемого массопереноса в средах для получения композитов, преимущественно образованных неорганическими микро- и наночастицами, и базируется на многократном переносе монослоев органических соединений с границы раздела вода/воздух на поверхность твердой подложки. Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт, состоящие из мономолекулярных слоев, позволяет получать композитные материалы на их основе путем изменения состава, как водной субфазы, так и вводимого на его поверхность гидрофобного раствора [4].

Наиболее распространенными веществами, используемыми в технологии Ленгмюра-Блоджетт в качестве матрицы или базиса, являются жирные кислоты, мембраны, а также полимеры разного вида. В данной работе рассматривается и применяется вид полимеров, а именно, полимерные щетки, состоящие из гибкой основной цепи и регулярно привитых боковых звеньев [5].

**Методы исследования морфологии поверхности тонких пленок (атомно-силовая микроскопия)** В настоящее время разработаны методики определения параметров рельефа поверхности, как толстых, так и тонких пленок. Можно выделить три способа измерения [6]: визуальный (сравнение по образцам), контактный (профилометр), бесконтактный (при помощи микроскопа). Приведен обзор каждого из методов. Для выполнения работы выбран бесконтактный метод, а именно атомно-силовая микроскопия.

Атомно-силовая микроскопия является одним из видов сканирующей зондовой микроскопии. Принцип работы сканирующих зондовых микроскопов основан на взаимодействии поверхности образца и зонда. При малом расстоянии между поверхностью и зондом действие сил взаимодействия и проявления различных эффектов можно зафиксировать с помощью современных средств регистрации – сенсоров, фиксирующих малые возмущения (например, трубок из пьезокерамики).

Атомно-силовая микроскопия активно применяется при исследованиях поверхности и оценке шероховатости поверхности тонких пленок различного химического состава.

**Основные инструменты обработки изображений программного обеспечения Gwyddion 2.40.** Существует специальное программное обеспечение Gwyddion для качественной и количественной обработки АСМ изображений [7], которое было использовано в работе для обработки полученных изображений поверхности тонких ленточных пленок.

Программное обеспечение **Gwyddion** – это мультиплатформенное модульное бесплатное программное обеспечение для визуализации и анализа данных, полученных методом сканирующей зондовой микроскопии [8].

**Инструменты контроля качества. Гистограмма как статистический метод обработки данных.** В данном подразделе приведено описание инструментов контроля качества. Инструменты контроля качества – это различные методы и техники по сбору, обработке и представлению количественных и качественных данных какого-либо объекта (продукта, процесса, системы и т.п.).

К семи основным методам или инструментам контроля качества относятся следующие статистические методы:

1. контрольный листок;
2. гистограмма;
3. диаграмма разброса;
4. диаграмма Парето;
5. стратификация (расслоение данных);
6. диаграмма Исикавы (причинно-следственная диаграмма);
7. контрольная карта.

Для выполнения работы был выбран метод гистограмм. Гистограмма представляет статистические данные в виде столбчатой диаграммы. Она

отображает распределение отдельных измерений параметров изделия или процесса. Высота каждого столбца указывает на частоту появления значений параметров в выбранном диапазоне, а количество столбцов – на число выбранных диапазонов. Так же она позволяет наглядно представить тенденции изменения измеряемых параметров качества объекта и зрительно оценить закон их распределения [9]. С помощью гистограммы (полигона) можно:

- установить теоретический закон распределения, которому в наилучшей степени соответствует эмпирическое распределение данного фактора,
- найти параметры этого теоретического распределения [10].

Далее в работе приведены критерии для анализа гистограмм по форме.

**Используемое оборудование.** В данной работе было проведено исследование поверхности тонких ленгмюровских пленок методом атомно-силовой микроскопии. Был использован АСМ NTEGRA Spectra (NT-MDT, Россия). Для обработки полученных изображений было использовано программное обеспечение Gwyddion 2.40.

**Получение качественных изображений поверхности тонких ленгмюровских пленок с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.40.** Методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа NTEGRA Spectra были получены изображения поверхности трех образцов с разным покрытием в 5 точках: полимерные щетки, фталоцианин меди и смесь полимерных щеток с фталоцианином меди. Данные изображения были обработаны с использованием программного обеспечения Gwyddion 2.40.

Каждый образец представлял собой прямоугольную стеклянную подложку размером (3x1,5) см с нанесенным на нее проводящим покрытием ИТО (оксид индия-олова), поверх которого переносили методом Ленгмюра-Шеффера слой полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26 и слой

фталоцианина на основе меди Рс-Cu(I), а также их смесь. Нанесение тонких ленгмюровских пленок производилось на протравленный шаблон ИТО для последующих исследований.

**Построение гистограмм распределения шероховатости поверхности ленгмюровских пленок с помощью Microsoft Excel.** Из полученных АСМ-изображений были извлечены данные высот поверхностей в каждой точке, по ним построены гистограммы. В данном подразделе описан алгоритм построения гистограммы с помощью Microsoft Excel.

**Проверка статистической гипотезы о нормальном распределении высот образца с помощью критерия согласия Пирсона.** В качестве нулевой гипотезы ( $H_0$ ) было выдвинуто предположение, что экспериментальные данные полученного АСМ-изображения подчиняются нормальному закону распределения. Для проверки данной гипотезы был выбран критерий согласия Пирсона, так как количество значений достаточно велико. В данном подразделе описан алгоритм расчета критерия Пирсона с помощью Microsoft Excel.

**Построение и анализ гистограмм.** По алгоритму были построены гистограммы с полигонами для всех типов поверхности, а так же для углубленного анализа были построены кривые теоретического распределения частот для каждого случая.

**Статистическая оценка шероховатости поверхности ленгмюровских пленок.** С помощью инструмента «Статистический анализ» в ПО Gwyddion 2.40 получены значения среднего арифметического из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины ( $R_a$ ) и среднеквадратичной шероховатости ( $R_q$ ). Полученные значения указаны в таблице 1.



Таблица 1 – Параметры шероховатости поверхности тонких пленок

№	Состав	$R_a$ , нм		$R_q$ , нм	
		До исключения погрешностей	После исключения погрешностей	До исключения погрешностей	После исключения погрешностей
1	Стекло	2,14	2,14	2,78	2,73
2	Стекло+ITO	0,86	0,83	1,13	1,04
3	Стекло+ITO+1 слой полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26	1,75	1,33	3,42	2,08
4	Стекло+ITO+1 слой полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26	1,42	1,18	2,49	1,73
5	Стекло+1 слой полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26	4,54	3,40	7,58	5,07
6	Стекло+ITO+1 слой фталоцианина Pc-Cu(I)	1,16	1,12	1,53	1,44
7	Стекло+ITO+1 слой фталоцианина Pc-Cu(I)	1,15	1,11	1,68	1,52
8	Стекло+1 слой фталоцианина Pc-Cu(I)	3,71	3,48	5,53	4,64
9	Стекло+ITO+1 слой смеси полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26 и фталоцианина Pc-Cu(I)	2,80	2,49	3,74	3,15
10	Стекло+ITO+1 слой смеси полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26 и фталоцианина Pc-Cu(I)	2,62	2,80	3,46	3,44
11	Стекло+1 слой смеси полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26 и фталоцианина Pc-Cu(I)	9,50	9,35	11,54	11,29

Затем были рассчитаны усредненные значения шероховатости для каждого типа поверхности. По полученным данным для наглядного представления данных была построена диаграмма, показывающая изменение шероховатости после нанесения пленки (рисунок 1).

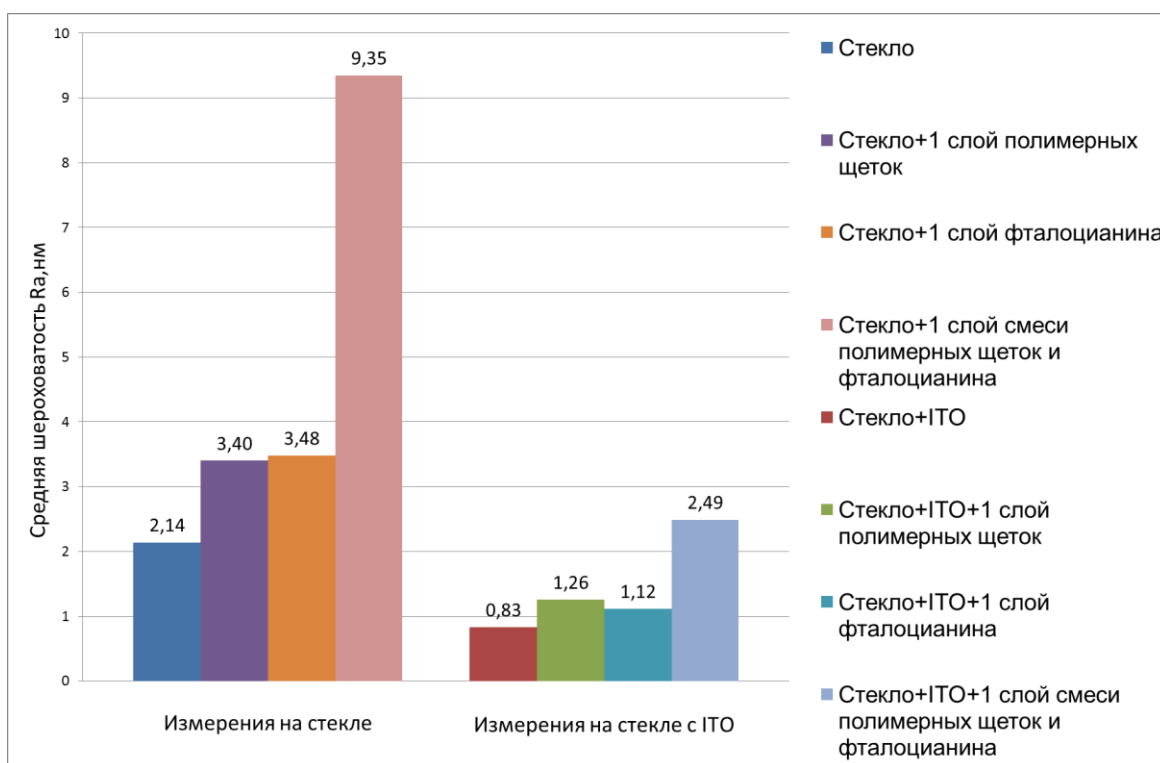


Рисунок 1 – Диаграмма, отражающая изменение среднеквадратичной шероховатости после нанесения пленки

**Заключение.** На протяжении всей выпускной квалификационной работы решились следующие задачи:

1. Был проведен литературный поиск по технологии получения ленгмюровских слоев полимерных щеток и фталоцианинов.
2. Был проведен литературный поиск по методам исследования морфологии поверхности тонких ленгмюровских пленок.
3. Определены методы анализа статистических параметров морфологии поверхности тонких ленгмюровских пленок.
4. Получены качественные изображения поверхности тонких ленгмюровских пленок с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).
5. Обработаны АСМ-изображения поверхности ленгмюровских пленок с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.40.
6. Проведена оценка шероховатости с помощью гистограммы.
7. Проанализированы полученные результаты.

Кроме того, установлено, что при нанесении на подложку (стекло + ITO) одного слоя полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26

шероховатость увеличивается почти в 4 раза. При нанесении на подложку (стекло + ИТО) одного слоя фталоцианина меди Рс-Cu(I) шероховатость увеличивается в 1,5 раза. Однако при нанесении на подложку (стекло + ИТО) одного смешанного слоя полимерных щеток на основе ПИ-ПТБМА-26 и фталоцианина меди Рс-Cu(I), а также одного монослоя фталоцианина меди Рс-Cu(I) шероховатость уменьшается примерно в 2,5 раза.

Таким образом, с помощью программы Gwyddion 2.40 возможно качество обработать АСМ-изображения поверхности лентгюровских пленок на основе полимерных щеток и фталоцианина меди. После данной обработки возможно провести качественный анализ с помощью статистических методов, а именно, построением гистограммы. Проведенный анализ шероховатости показал, что наименьшей шероховатостью обладают пленки на основе фталоцианина меди, относительно пленок на основе полимерных щеток и их смеси.

Настоящая выпускная квалификационная работа автора данного автореферата содержит более детальный отчет о проделанной работе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Панин, А. В. О природе шероховатости поверхности тонких диэлектрических пленок /А. В. Панин, А. Р. Шугуров, Л. Н. Пучкарева // Журн. Физическая мезомеханика. 2000. №3. С 53-60.
- 2 Бирштейн, Т. М. Полимерные щетки / Т. М. Бирштейн // Соровский образовательный журнал. 1999. №5. С 42-47.
- 3 Рыбакова, Н. О. Получение и исследование тонких плёнок на основе фталоцианинов и их металлокомплексов / Н. О. Рыбакова // Молодой ученый. 2014. №20. С. 214-217.
- 4 Маркин, А. В. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-методическое пособие / А. В. Маркин. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 24 с.
- 5 Климова, С. А. Нанокompозитные лэнгмюровские слои на основе молекулярных щеток / С. А. Климова, О. А. Иноземцева, С. В. Герман, Т. С. Скосырева // Известия СГУ. 2013. Т. 13, Вып. 2. С. 69-71.
- 6 Википедия [Электронный ресурс] : свободная энциклопедия / Текст доступен по лицензии Creative Commons Attribution-ShareAlike; Wikimedia Foundation, Inc, некоммерческой организации. Электрон. дан. (1393754 статей, 5246548 страниц, 198 819 загруженных файлов). Wikipedia®, 2001-2017. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Шероховатость\\_поверхности](https://ru.wikipedia.org/wiki/Шероховатость_поверхности) (дата обращения: 13.04.2017). Загл с экрана. Последнее изменение страницы: 05:36, 26 июня 2016. Яз. рус.
- 7 Руководство пользователя Gwyddion [Электронный ресурс] // Руководство пользователя Gwyddion [Электронный ресурс] : [сайт]. URL: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/> (дата обращения: 7.05.2016). Загл. с экрана. Яз. рус.
- 8 Gwyddion (software) [Электронный ресурс] // Wikipedia, the free encyclopedia [Электронный ресурс] : [сайт]. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Gwyddion\\_\(software\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Gwyddion_(software)) (дата обращения: 24.05.2017). Загл. с экрана. Яз. англ.

- 9 Гистограмма [Электронный ресурс] // Руководство КРМС. Менеджмент качества [Электронный ресурс] : [сайт]. URL: [http://www.krms.ru/Implement/Qms\\_Histogram.htm](http://www.krms.ru/Implement/Qms_Histogram.htm) (дата обращения: 17.04.2017). Загл. с экрана. Яз. рус.
- 10 Кане, М. М. Системы, методы и инструменты менеджмента качества: учебник для вузов / М. М. Кане, Б. В. Иванов, В. Н. Корешков, А. Г. Схиртладзе. Спб. : Питер, 2009. 432 с.