

УДК 620.187:621.921.24

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕЛЬ-СТЕКЛОЛ И КЕРАМИКИ

В. В. Артамонов, А. А. Алексеенко, А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
пр-т Октября 48, г. Гомель, Беларусь. E-mail: podd@gstu.gomel.by

Изучение особенностей структуры и фазового состава свежесколотой поверхности высокопористых материалов проводилось методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (РЭМ и АСМ, соответственно). Данные методы с высокой точностью позволяют изучать поверхность вещества без нарушения структуры исследуемого материала. В случае РЭМ возможна идентификация элементов размерами порядка 10 нм, а для метода АСМ разрешение составляет до 3 нм. Оба метода относятся к методу сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В случае метода РЭМ сканирование идет электронным зондом, а прошедшие (отраженные) электроны улавливаются коллектором, что дает в итоге изображение поверхности [1].

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью. Сила взаимодействия имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную составляющие. Зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых. Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно - чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Основные регистрируемые оптической системой параметры – это деформации изгиба консоли под действием сил притяжения или отталкивания и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил взаимодействия зонда с поверхностью. Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль – кантилевер с острым зондом на конце. Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании. На другом конце консоли располагается зонд в виде острой иглы. Радиус закругления современных АСМ зондов составляет 1÷50 нм. В нашем случае мы использовали контактный режим сканирования, при

котором острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таком режиме используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец [2].

Наибольшую информацию о структуре дает одновременное использование обоих методов исследования. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности высокопористой SiO_2 -матрицы, полученные методами АСМ и РЭМ. Исходная матрица была синтезирована с применением комбинированного золь-гель метода в соответствии со схемой, состоящей из нескольких основных технологических этапов:

- получение водно-спиртового раствора поликремниевой кислоты путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (в качестве катализатора использовалась азотная кислота);
- формирование водной суспензии пирогенного кремнезема (путем УЗ-диспергирования аэросила), представляющей собой коллоидную систему частиц SiO_2 заданной дисперсии размеров (в качестве наполнителя применяли аэросил марки А-380);
- смешивание полученных растворов с последующим проведением этапа центрифугирования и образование золя (для последующего приготовления гелей);
- превращение коллоида в гель (путем нейтрализации золя водным раствором аммиака);
- сушка и последовательный отжиг ксерогелей на воздухе до $T=600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч;

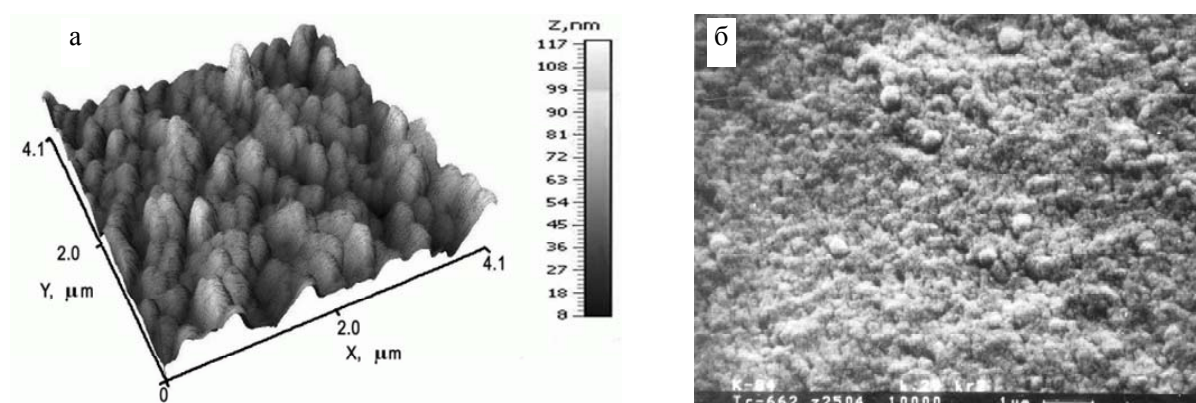


Рис. 1. Изображения свежесколотой поверхности ксерогеля, сформированного на основе аэросила А-380 и гидролизата ТЭОС HNO_3 ($T_{\text{отж}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, 1ч), полученные методом АСМ (а) и РЭМ (б)

Из рассмотрения рис. 1 а (метод АСМ) видно, что поверхность ксерогельной заготовки представлена однородно упакованными глобулами, средний размер которых равен $\sim 20\text{--}40$ нм. Для метода РЭМ мы можем наблюдать также глобулярную структуру ксерогеля, но уже с дисперсией размеров $20\text{--}300$ нм (рис. 1 б).

Подобное расхождение результатов исследования можно объяснить тем фактом, что методами АСМ и РЭМ анализируются практически одинаковые площади

поверхности (4×4 мкм и 7×9 мкм, соответственно) одного и того же образца, однако различные методы исследования имеют неодинаковую эффективность для получения данных в случае использования образцов с высокой площадью удельной поверхности и развитой внутренней структурой. Так, по данным [3] такие образцы ксерогелей имеют площадь поверхности порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и обладают высокой сорбционной способностью (в частности, к парам воды). В этом случае трехмерное изображение, полученное методом АСМ, представляет собой рельеф поверхности, во-первых, в 3 раза более четкий, чем рельеф, полученный методом РЭМ, а во-вторых, созданный не только самой матрицей ксерогеля, но и сорбированной из воздуха водой, что и вызывает некоторое сглаживание и уравнивание составляющих его структурных элементов. Можно ожидать, что в случае анализа методом АСМ поверхности образцов в виде монолитных гель-стекол, полученные данные (микрофотографии) будут иметь более упорядоченную структуру, что позволит провести анализ имеющихся неоднородностей в стекле, например, наночастиц металлов и полупроводников [3].

Литература

1. Бобкова Н. М., Папко Л. Ф. Химическая технология стекла и ситаллов: практикум для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий». Мн.: БГТУ. 2005. 196 с.
2. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / Нижний Новгород. Институт физики микроструктур РАН. 2004. С. 54–78.
3. Алексеенко А. А., Гурин В. С., Юмашев К. В., Золотовская С. А., Жавнерко Г. А., Судник Л. В. Особенности получения модифицированным золь-гель методом силикатных стекол, содержащих наноразмерные частицы соединений меди // Перспективные материалы. 2004. №1. С. 27–35.