

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

На текущий момент существуют установки, позволяющие прямыми измерениями получить поле поверхностных сил [1,2,3,4]. Принцип действия подобных установок описан в [5].

Общей чертой всех сканирующих зондовых микроскопов (и определяющей их название) является наличие микроскопического зонда, который находится в контакте (не всегда механическом) с исследуемой поверхностью и, в процессе сканирования, перемещается по некоторому участку поверхности конечного размера.

Родоначальником этих методов была туннельная сканирующая микроскопия (STM), созданная в самом начале 1980-х в Цюрихской исследовательской лаборатории IBM Г. Биннигом и Х. Рохером. В 1986 г. они получили за это Нобелевскую премию, хотя саму идею STM предложил еще в 1960 г. И. Джавер. Идея состоит в том, что при наложении некоторой разницы потенциалов между двумя проводящими элементами, разделенными тонким зазором шириной до 10 нм, должен течь так называемый туннельный ток, возникающий при преодолении электронами потенциально непроводящего барьера. Для плотности туннельного тока (в приближении плоских металлических электродов и вакуумного туннелирования) справедлива формула [3]:

$$j_t = \frac{3 \cdot e^2 \cdot k_0}{4ps} U_t \exp(-2k_0s) \quad (1)$$

где e - заряд электрона, h - постоянная Планка, s - расстояние зонд – образец, U_t - разность потенциалов на туннельном контакте, k_0 - константа затухания волновых функций электронов в контакте.

Из анализа формулы (1) следует, что при изменении расстояния зонд – образец на один ангстрем величина туннельного тока изменяется на порядок.

STM применим для исследования поверхности только электропроводящих материалов. Но уже в 1985 г. Г. Бинниг создает микроскоп атомных сил (AFM), позволяющий измерять ультрамалые (менее 1 мкН) силы взаимодействия между иглой и исследуемым объектом, который может быть как проводником, так и изолятором.

Важнейшим узлом этого микроскопа является консоль (рычаг) с иглой, имеющие настолько ультрамалые массу и жесткость, что при взаимодействии кончика иглы с элементами поверхности исследуемого

образца консоль изгибается, и эта деформация точно измеряется датчиками, основанными на токе туннелирования электронов, электрической емкости или оптике. Изгиб измеряется с погрешностью не более $\pm 0,02$ нм, что позволяет измерять силы взаимодействия порядка $0,2 \cdot 10^{-9}$ Н или поверхностное натяжение образца с погрешностью ~ 10 Н/м. Строго контролируемое перемещение образца (или иглы) осуществляется, например, с помощью пьезоэлектрического сканера. По способу движения иглы относительно поверхности можно выделить две основные разновидности сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

- Если зонд движется над поверхностью при постоянной координате Z , то говорят, что сканирование осуществляется по способу постоянной высоты. В этом случае в каждой точке из множества $\{X_i, Y_j\}$ измеряется интенсивность рабочего взаимодействия $F_{ij}|_{Z=const}$. Результатом исследования является массив $\{F_{ij}|_{Z=const}, X_i, Y_j\}$, описывающий зависимость функции двух переменных $F|_{Z=const}(X, Y)$.

- Если же система обратной связи фиксирует в процессе сканирования на заданном уровне величину рабочего взаимодействия $A(X, Y, Z)$ вариацией вертикальной Z координаты зонда, то говорят, что сканирование осуществляется по способу постоянного взаимодействия. Результатом работы СЗМ в этом режиме будет массив $\{Z_{ij}|_{A=const}, X_i, Y_j\}$, коррелирующий с топографией исследуемой поверхности. Помимо "топографического" массива, можно, проводя в каждой точке измерения какого-либо дополнительного параметра (или нескольких), получить зависимости вида $G_{ij}|_{A=const}(X_i, Y_j)$.

Таким образом, результатом СЗМ-исследования является получение функциональных зависимостей двух типов: по способу постоянной высоты: $F|_{Z=const}(X, Y)$ и по способу постоянного взаимодействия: $Z|_{A=const}(X, Y)$ ("топография"), плюс какая-либо дополнительная зависимость $G|_{A=const}(X, Y)$. С помощью компьютерного программного обеспечения можно проводить анализ полученных зависимостей (анализ характерных латеральных и вертикальных размеров поверхностных особенностей, построение сечений, Фурье-анализ, оценка шероховатости и т.п.), отображать полученные зависимости на экране монитора и выводить их на принтер.

Многочисленные модификации микроскопа типа AFM в комбинации с STM обеспечивают одновременные измерения энергетического и геометрического профилей на уровне атомного разрешения, отдельные измерения разных типов взаимодействия (за счет наложения электрического или магнитного поля, измерения взаимодействия в зависимости от расстояния, вибрации консоли с измерением резонансной частоты и т.д.). Такие приборы, выпускаемые рядом фирм США, Японии, Франции, Швейцарии, Германии и т.д., позволяют измерять поверхностное натя-

жение твердой фазы, силы адгезии разных материалов, трение и износ, влияние адсорбции и модификации поверхности на взаимодействие. Существуют модификации, предназначенные для измерений в растворах, при довольно высоком давлении инертного или адсорбирующегося газа и т. д. [6]

Основным потребителем таких приборов пока является микроэлектроника, где они уже широко применяются в разработке и производстве микропроцессоров (микроконтроллеров), микросхем памяти и микроэлектромеханических систем (MEMS). Но их использование и в других направлениях науки и техники, связанных с поверхностными явлениями и дисперсными системами, включая синтез и исследования катализаторов, адсорбентов, многими задачами экологии, биологии и т.д. и т.п., может привести к мощному (даже взрывообразному) развитию этих направлений. Возможности, которые открывает использование такой техники, особенно с учетом крайне интенсивного ее развития (все вышперечисленные приборы созданы за последнее десятилетие), невозможно переоценить, так как в этом случае реальность может превзойти самые буйные фантазии.

В нашем случае интерес представляет изучение адсорбентов. Наличие точных топографических полей поверхности и срезов адсорбента позволяют получить представления об их реальной структуре, а поля поверхностных сил – распределение по поверхности и потенциальную энергию активных центров адсорбции. Вся полученная информация может носить, как чисто теоретический характер, вывод эмпирических (теоретико-эмпирических) уравнений зависимости поверхностных сил от координат ($F(X, Y)$), так и практический, т.е. может быть использована как входные данные для математического моделирования динамики и изотерм адсорбции, например методом вероятностного клеточного автомата (ВКА) [7].

Список литературы:

1. Компания “Shimadzu” //http://www.shimadzu-sng.ru
2. Компания “Аналит” //http://www.analit-spb.ru
3. Научно-исследовательское предприятие “Элемент”
//http://www.element.ur.ru
4. Нижегородский государственный университет / Физический факультет //http://spm.unn.runnet.ru
5. Scanning Probe Microscopy Group page
//http://www.spm.genebee.msu.su
6. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов.// Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002 г., -414 с.