

ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№5 дәріс: Наноматериалдарды сипаттау құралдары: Жетілдірілген микроскопия

Дәріс мақсаты: Наноматериалдарды бейнелеуде қолданылатын сканерлеуші электронды және сканерлеуші зондтық микроскоптар сияқты озық микроскопиялық әдістерді, олардың сипаттамасын және жұмыстың негізгі принциптерін түсіндіру.

Наноматериалдар үшін қолданылатын микроскопиялық бейнелеу әдістері

Наноғылым мен нанотехнологияның негіздері осы қасиеттерде жатыр материалдың өлшемі наноөлшем диапазонына дейін азайған кезде күрт өзгереді. Сусымалы материалдармен салыстырғанда, наноматериалдар өзгерген немесе қосымша қасиеттерді көрсетуі мүмкін, олар, мысалы, олардың ұлғайған бет-көлем қатынасына немесе кванттық физикалық әсерлерге негізделген. Бұл өзгерту қасиеттерімен күресу үшін, меніңше наноматериалдарды келесі параметрлер бойынша сипаттау орынды:

- Пішін, бастапқы бөлшектердің өлшемі, арақатынасы
- Агрегация және агломерация дәрежесі
- Өлшемді бөлу
- Арнайы бет
- Беттік химия (беттік заряд, функционалдық топтар, каталитикалық белсенділік)
- Кристалл құрылымы
- Беттік модификация (химиялық құрамы, модификация түрі)

Наноөлшемдегі материалдарды бақылау наноғылым мен нанотехнологиядағы ғылыми-зерттеу және тәжірибелік-конструкторлық жұмыстар үшін өте маңызды. Сипаттама және бейнелеу наноөлшемді материалдардың зерттелуі ғалымдар үшін жаңа және күрделі сала болып табылады технологтар. Нанотехнология күрделі наносипаттаудың өнертабыстары мен инновациялары бойынша ғылыми-зерттеу және тәжірибелік-конструкторлық қызметтердің өсуіне түрткі болды. наносарғышта. Наноқұрылымды материалдар химиялық және физикалық талдаулардың барлық дерлік түрлеріне ұшырайды. Олардың шағын өлшемдеріне байланысты кеңістіктік ажыратымдылығы жоғары құралдарға үлкен назар аударылады. Шын мәнінде, наноғылым мен нанотехнологияның табысының несиесі негізінен атомдық масштабтағы объектілерді көруге мүмкіндік беретін әртүрлі озық құралдардың дамуына байланысты. 1980 жылдардың ортасындағы революциялық құралдардың, атап айтқанда, сканерлеуші туннельдік микроскоптың (STM) және атомдық күш микроскопының (AFM) өнертабысы ғалымдар наноөлшемді нысандарды бақылап, талдауға, олардың мінез-құлқын түсінуге және жаңа жолдарды елестетуге мүмкіндік алған кезде наноөлшемге есік ашты. наноматериалдарды манипуляциялау. Наноматериалдарды сипаттау пәнаралық салалардан алынған әртүрлі әртүрлі әдістерді қолдану арқылы жүзеге асырылады.

Физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттерді наноөлшем деңгейінде сипаттау наноматериалдарды коммерцияландыру және тәуекелді бағалау және наноматериалдардың

эртүрлі химиялық және физикалық жағдайларда қалай әрекет ететінін зерттеу үшін маңызды алғышарт болып табылады; олардың су, топырақ және ауа сияқты қоршаған ортаның эртүрлі бөліктерінде қалай қозғалатынын және таралатынын; және олардың биосферамен және адам ағзасымен әрекеттесуі. Бұл тарауда нанокұрылымды материалдардың физикалық және химиялық қасиеттерін сипаттаудағы маңызды аналитикалық бейнелеу және спектроскопиялық әдістердің қысқаша есебі берілген, атап айтқанда нанобөлшектердің, нанокеукті материалдардың, нанокұрылымдық беттердің және т.б. наноөлшем режимінде кем дегенде бір өлшемі бар (1). –100 нм).

ЭЛЕКТРОНДЫ МИКРОСКОПИЯ АРҚЫЛЫ СУРЕТ АЛУ

Оптикалық микроскопия - беттердің физикалық табиғаты туралы толық ақпаратты алудың классикалық әдісі. Оптикалық микроскопияның ажыратымдылығы жарықтың толқын ұзындығына дифракциялық әсерлермен шектеледі. Оптикалық микроскоп кішкентай үлгілердің кескіндерін үлкейту үшін көрінетін жарықты (яғни электромагниттік сәулеленуді) және линзалар жүйесін пайдаланады [1]. Осы себепті оны жарық микроскопы деп те атайды. Оптикалық микроскоптар микроскоптардың ішіндегі ең көне және қарапайым болып табылады. Ажыратымдылық, яғни бір-біріне жақын орналасқан екі объектіні ажырату мүмкіндігі кез келген микроскоптың маңызды аспектісі болып табылады. Оптикалық микроскоптың ажыратымдылық шегі көрінетін жарықтың толқын ұзындығымен белгіленеді. Жалпы ереже ретінде ажыратымдылық өлшеу кезінде қолданылатын толқын ұзындығының жартысына жуығын құрайды. Көрінетін жарықтың толқын ұзындығы 400 мен 700 нм аралығында болады. Оптикалық микроскоптың ажырату қабілеті шамамен 0,2 мкм немесе 200 нм. Осылайша, екі нысанды ажырату үшін оларды кем дегенде 200 нм бөлу керек. Бұл шектен кіші жалғыз объектілерді ажырату мүмкін емес; олар «бұлыңғыр нысандар» ретінде қарастырылады. Бұл көрінетін жарықтың «дифракция шегі» ретінде белгілі. Көрінетін жарықтың дифракция шегімен белгіленген шектеулерді еңсеру үшін жарықтан гөрі басқа сәулелерді пайдаланатын басқа микроскоптар әзірленді; олар үлгіні жарықтандыру үшін электронды сәулелерді пайдаланады. Электрондардың толқын ұзындығы пикометрлік диапазонда, электронды микроскоптың (ЭМ) пикометр тәртібіне қарай рұқсатын күту заңды. Бірақ бұлай емес, өйткені электромагниттік линзалардың да абerrациялары бар, оның үстіне когерентті электрон сәулесін алу мүмкін емес. Көрінетін жарықтың орнына электрондарды қолданып бейнелеудің шектеулері, ең алдымен, электронды сәулені көре алмайды, екіншіден, электрондар ауада еркін қозғалмайды, өйткені ауада электронды сәулені оңай сіңіру үшін жеткілікті молекулалар бар. Сондықтан электрон көзі, линзалар және үлгі вакуумда сақталуы керек. Тағы бір шектеу: электрондар электрлік зарядталғандықтан, үлгі осы зарядты тарату үшін жеткілікті өткізгіш болуы керек. Электрондық ынталандырылған микроскопиялық бейнелеу әдістері екі санатқа бөлінеді: электронды микроскопия және сканерлеуші зонд микроскопиясы (SPM). Электрондық микроскоп (ЭМ) үлгіні жарықтандыру көзі ретінде соңғы фокусталған электрондар шоғын пайдаланады және кескінді алу үшін электронның толқындық табиғатын пайдаланады. SPM-де нанометрлік өлшемдердің зонды беткі материалдың үстіне сканерленеді және әдістер оптикалық микроскоп пен ЭМ-ге қарағанда беттің бөлшектерін атомдық деңгейге дейін шешуге және 3D бөлшектерін ашуға қабілетті.

1. Сканерлеуші электронды микроскоп (SEM): SEM микрокеңістіктің (1 мкм = 10^{-6} м) және нанокеңістіктің (1 нм = 10^{-9} м) басқаша көрінбейтін әлемін көруге арналған құрал. Фокусталған жоғары энергиялы электрондар шоғын пайдалану арқылы SEM жарық микроскопиясы арқылы қол жетпейтін бөлшектер мен күрделілік деңгейлерін көрсетеді. SEMs объектіні шамамен 10 еседен 300 000 есеге дейін үлкейте алады. SEM кескінінде жиі масштабтау жолағы беріледі; осыдан құрылымдардың нақты мөлшері

суретте есептеуге болады. Суреттер жарық толқындарысыз жасалғандықтан, олар ақ-қара болып табылады. Өлшемдері 1–5 нм болатын өте жоғары ажыратымдылықтағы кескіндерді алуға болады. Полимерлі композиттердің бетінің құрылымын, сыну беттерін, наноталшықтардың нанобөлшектерін және наножабындарды SEM арқылы үлкен айқындықпен бейнелеуге болады. Тіндік инженерияда SEM кескіндері көру, жасуша дамуы мен өсуі, тірек құрылысы және т.б. үшін негізгі сипаттама әдісі болып табылады. SEM құзыретті пайдаланушыға үш негізгі бағытта жарық микроскопынан (LM) артықшылық береді:

- Жоғары үлкейтудегі ажыратымдылық. Ажыратымдылықты екі қарама-қарсы нүктелер арасындағы ең аз қашықтық ретінде анықтауға болады, бұл кезде олар екі бөлек нысан ретінде танылуы мүмкін. LM-де мүмкін болатын ең жақсы ажыратымдылық шамамен 200 нм, ал әдеттегі SEM рұқсаты 10 нм-ден жоғары (әдетте 5 нм).
- Өріс тереңдігі. Бұл кескін фокусында пайда болатын үлгінің биіктігі – LM-мен салыстырғанда өріс тереңдігінен 300 есе көп. Бұл үлкен топографиялық мәліметтерді алуға болатынын білдіреді. Үлгі кескінінің 3D көрінісі SEM-тің ең құнды ерекшелігі болып табылады. Себебі, мұндай кескіндерді, тіпті төмен үлкейтулерде де үлгі туралы LM көмегімен қол жетімдіге қарағанда әлдеқайда көбірек ақпарат алуға болады.
- Микроталдау. Бұл химиялық құрам туралы ақпаратты қамтитын үлгі құрамын талдау. Сонымен қатар, заманауи аспаптармен кристаллографиялық, магниттік және электрлік сипаттамалар да мүмкін.

2. Энергиялық дисперсиялық рентгендік талдау (EDX): SEM-мен бірге қолданылатын EDX талдауы бетке жақын элементтерді және олардың әртүрлі позициядағы пропорциясын талдау әдісі, осылайша үлгінің жалпы картасын алу.

SEM жағдайында электронды сәуле өткізгіш үлгінің бетіне түскен кезде сәуленің энергиясы (әдетте 10-20 кВ диапазонында) тән рентген сәулелерінің шығарылуын тудырады (3.1 суретті қараңыз). Шығарылатын рентген сәулелерінің энергиясы зерттелетін материалға байланысты. Рентген сәулелері шамамен 2 мкм тереңдіктегі аймақта жасалады, сондықтан EDX шын мәнінде беттік әдіс емес. Электрондық сәулені материал бойынша жылжыту арқылы әрбір элементтің бейнесі

үлгіде алуға болады. 3.8a және b-суретте SEM кескіні және графен шарларының сәйкес EDX спектрлері және 3:1 Au:Ag-тен жасалған нанокеуекті материал, зерттелетін үлгінің сапалық және сандық түсінігін көрсетеді. Ауыр металл иондарының бетінде Au және Ag нанобөлшектері сияқты болуын EDX әдістерін қолдану арқылы оңай анықтауға болады. Төмен атомдық нөмірлі элементтерді EDX арқылы анықтау қиын; дегенмен, FESEM және сәйкес EDX спектрі бұл шектеуді еңсере алады. Қоршаған ортаны қорғау SEM (ESEM) және SEM (FESEM) өрісті эмиссиялық қару сәйкесінше төмен кернеу – жоғары вакуум және төмен вакуум – жоғары кернеу жағдайында жұмыс істейді. Ылғалды, майлы, ұшпа және электр өткізбейтін үлгіні табиғи күйінде зерттеуге болады. Құнды ақпаратты жасыратын өткізгіш жабын қажет емес. ESEM көмегімен қайталама және кері шашыраған электрондарды анықтауға болады. Эверхарт-Торнли детекторын пайдалану мүмкін емес, өйткені сцинтиллятордың жоғары ығысу кернеуі жоғары қысымда электрлік бұзылуды тудыруы мүмкін, оның орнына каскадты күшейтуді пайдаланатын газ фазалы екінші электронды детекторлар қолданылады.

3. Трансмиссиялық электронды микроскоп (TEM): TEM шын мәнінде Knoll және Ruska жасаған алғашқы электронды микроскоп болып табылады.

1930 жылдары электрондар жұқа үлгіге бағытталған және үлгі арқылы жіберілген электрондар анықталған. Жарық микроскопының және ТЭМ негізгі белгілері 3.9a және b-суретте көрсетілген, бұл оның оптикалық микроскопиямен ұқсастығын көрсетеді. Электрондар шоғы ультра жұқа үлгі (<200

нм) арқылы беріледі; берілген электрондардың үлгімен әрекеттесуі кезінде кескін қалыптасады, үлкейтіледі және флуоресценттік экран немесе фотопленка қабаты сияқты кескін құрылғысына немесе камера арқылы анықтауға бағытталған. Үлгіге электрондардың кедергісіз өтуін қамтамасыз ету үшін микроскоп жоғары вакуумда ұсталады. Электрондық сәуле үлгіге электромагниттік линзалар тізбегі арқылы бағытталған. ТЕМ ұсынатын ең үлкен артықшылықтар - жоғары ұлғайту ($\times 1000,000$) және оның бір үлгіден кескін және дифракция туралы ақпаратты беру мүмкіндігі. Үлгі арқылы жіберілген электрондардың өзара әрекеттесуі серпімді (энергия өзгермейді) немесе серпімді емес (энергия өзгерісі) болуы мүмкін шашырауға әкеледі, 3.1-суретті қараңыз. Серпімді шашырау когерентті немесе когерентсіз болуы мүмкін. Кристалдық заттағы жақсы реттелген атомдар когерентті шашырауды тудырады, бұл нүктелік үлгілерді береді. Серпімсіз процестер қосылыс/элементтер/химиялық құрылымға тән сипатты сіңіру немесе эмиссия береді. ТЕМ-де аралық линзаның күшін өзгерту арқылы үлгіні бейнелеу мен оның дифракция үлгісін қарау арасында ауысуға болады.

Сканерлеу зондының микроскопиясы (SPM)

SPMs атомдық деңгейде беттердің бөлшектерін шешуге қабілетті. Микроскоптың осы түрінің бірінші үлгісі, STM 1982 жылы сипатталған. Оптикалық және электронды микроскоптардан айырмашылығы, SPM үлгінің бүйірлік x және y осьтері бойынша ғана емес, сонымен қатар перпендикуляр орналасқан z осі бойынша мәліметтерді ашады. бетіне. SPM ажыратымдылығы x және y осьтерінде $0,1$ нм (1 \AA) дейін төмен болуы мүмкін.

z -өлшемі әдеттегі электронды микроскоптың рұқсатымен салыстырғанда $0,1$ нм-ден де жақсырақ. SPM беттік құрылымдарды бұрын-соңды болмаған рұқсатпен көруге мүмкіндік береді, нәтижесінде жаңа өнімдерді зерттеу мен әзірлеуде жаңа идеялар пайда болады. Электрондық микроскопия (SEM, TEM) және SPM екеуі де маңызды

наносипаттау. SPM зонд арқылы бетті сызық бойынша сканерлеу арқылы беттердің кескіндерін қамтамасыз етеді. Сканерлеу саусағыңызбен қағаздағы бүршіктердің үстінен жылжыту арқылы соқырдың Брайль шрифті жол-жол оқитынына өте ұқсас жұмыс істейді. Екеуі де үлгінің бетін беттік топография бойынша z осі бойымен жоғары және төмен қозғалатын өте өткір ұшы бар растрлық үлгіде сканерлеуге негізделген. Бұл қозғалыс өлшенеді және атомдық өлшем шкаласындағы мәліметтері бар кескінге аударылады. Сканерлеуші туннельдік микроскопия, атомдық күш микроскопиясы, сканерлеуші электрохимиялық микроскоп және осы әдістердің көптеген нұсқалары SPM санатына жатады. Бұл әдістердің барлығы әртүрлі принциптерде жұмыс істейді, бірақ ең маңызды ортақ қасиет - бетінің немесе үлгінің негізгі бөлігінің жоғары үлкейтілген кескінін жасау. Наноғылым мен нанотехнологияда кеңінен қолданылатын SPM екі түрі - STM және AFM. Бұл әдістердің негізгі принципі, әдістемесі және қолданылуы келесі тарауларда сипатталған.

1. Сканерлеуші туннельдік микроскоп (STM): 1981 жылы Биннинг және оның әріптестері [3] туннельдік тоқты өлшеуге негізделген бейнелеудің мүлдем жаңа тұжырымдамасын енгізді және құрылғы STM деп аталды. STM өнертабысы Биннинг пен оның әріптесі Генрих Рорерді (IBM Цюрихте) 1986 жылы физика бойынша Нобель сыйлығын алды. Бұл құрылғы өткізгіш қатты үлгінің бетіндегі атомдық шкаладағы ерекшеліктерді шешуге қабілетті екендігі анықталды. Олар өткізгіш бетінен бір минуттық қашықтықта орналасқан шағын металл ұшты пайдаланды: металл ұшы мен өткізгіш бет бір-біріне өте жақын орналасқанда, бірақ шын мәнінде жанаспағанда, екеуінің арасындағы ығысу электрондардың вакуум арқылы туннель өтуіне мүмкіндік береді. олардың арасында беттегі электрон тығыздығының функциясы болып табылатын туннельдік ток жасайды. Электронның тығыздығы – электронның табылу ықтималдығы

белгілі бір жерде. Молекулалардағы атомдар мен байланыстардың айналасында жоғары электрон тығыздығы бар. Зонд бетінің үстінен өткен кездегі токтың өзгерістері кескінге аударылады. Микроскоптың бұл түрі STM деп аталады.

STM атомдық рұқсаты бар үлгінің егжей-тегжейлі 3D кескіндерін жасай алады. Нақты мағынада ажырату қабілеті соншалықты жоғары ($0,2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-10} \text{ м}$), оның бетіндегі жеке атомдарды көруге және ажыратуға болады. STM nanoғылым мен нанотехнологияда қуатты құрал екенін дәлелдеді және металл және жартылай өткізгіш беттердің атомдық масштабында кескіндерді алу үшін өнеркәсіптік және іргелі зерттеулер үшін пайдаланылады. Ол беттің кедір-бұдырының 3D профилін қамтамасыз етеді; ол беттік ақауларды байқауға және молекулалар мен агрегаттардың өлшемдері мен конформациясын анықтауға мүмкіндік береді. STM-нің тағы бір таңғаларлық қасиеті - оны жеке атомдарды басқару, химиялық реакцияларды іске қосу және электронды спектроскопияны орындау үшін пайдалануға болады. STM құралы өткізгіш қатты дененің бетіндегі атомдық шкала бойынша ерекшеліктерді шешуге қабілетті екені анықталды. STM бүйірлік ажыратымдылығы $0,1 \text{ нм}$, ал тереңдігі $0,01 \text{ нм}$. Осы ажыратымдылықтың көмегімен материалдардағы жеке атомдарды жүйелі түрде кескіндеуге және басқаруға болады. STM тек өте жоғары вакуумда ғана емес, сонымен қатар ауада, суда және басқа да әртүрлі сұйық немесе газ ортада және Кельвиннің нөлге жақынынан бірнеше жүз градус Цельсийге дейінгі температурада қолданылуы мүмкін.