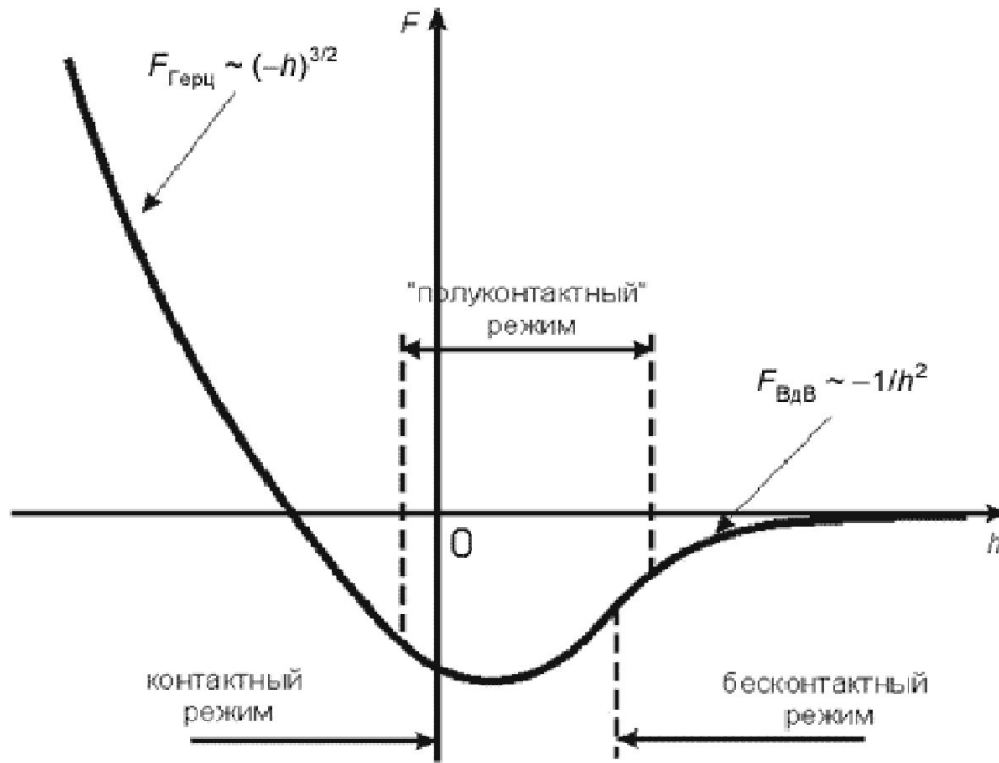




**ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И  
ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-  
СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

# Физические основы метода АСМ



Потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{LD}(h) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{h_0}{h} \right)^6 + \left( \frac{h_0}{h} \right)^{12} \right\}$$

$U_0$  — значение энергии в минимуме,  
 $h_0$  — равновесное расстояние между атомами

Энергия взаимодействия

$$W_{PS} = \int_{V_P} \int_{V_S} U_{LD}(h-h') n_P(h') n_S(h) dV dV'$$

$n_S(h)$  и  $n_P(h')$  — плотности атомов в материале образца и зонда

Сила зонд - образец

$$\bar{F}_{PS} = -\text{grad}(W_{PS})$$

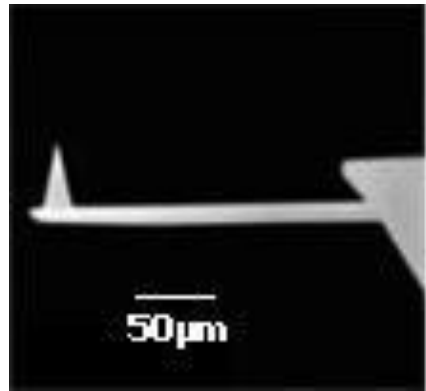


# Атомно-силовой микроскоп NTEGRA

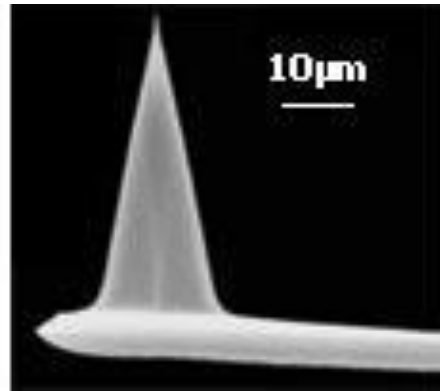
Фирма NT-MDT, Зеленоград

Производства 2005 года

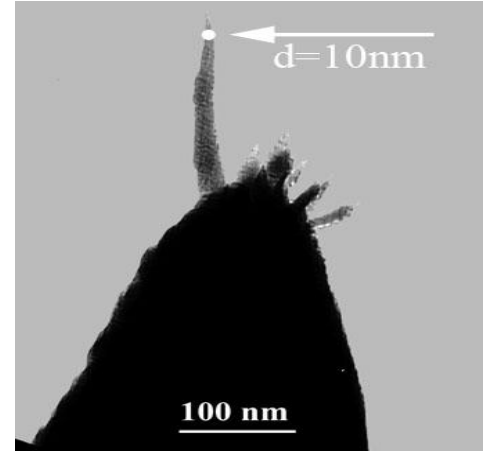
# Кантилеверы



Базовый кантилевер NSG10  
 $R \approx 10$  нм.

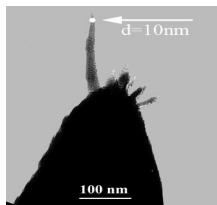


“Вискерный”  
кантилевер  
NSC05/5  
 $R \approx 1-2.5$  нм

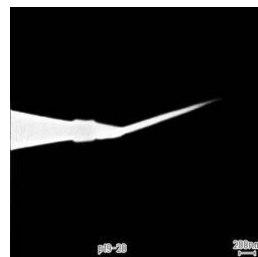


“Вискерный”  
кантилевер  
NSG01\_DLC/10  
 $R \approx 1$  нм

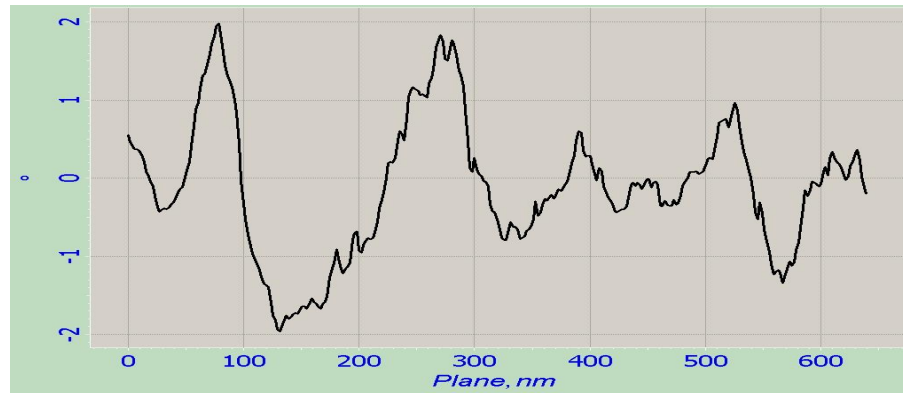
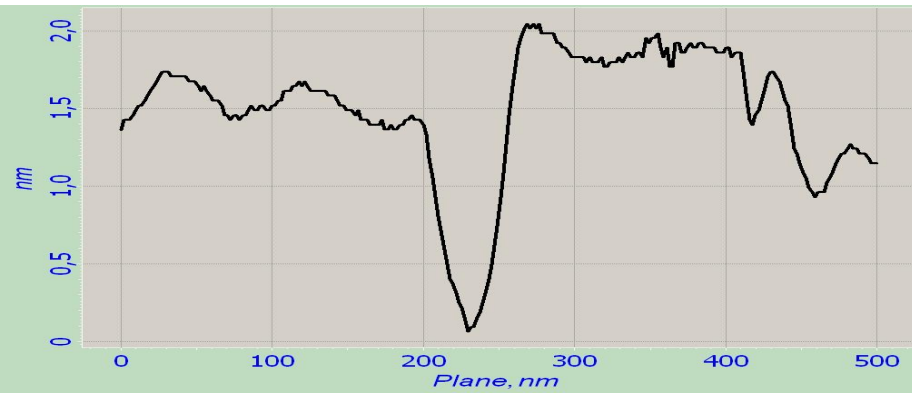
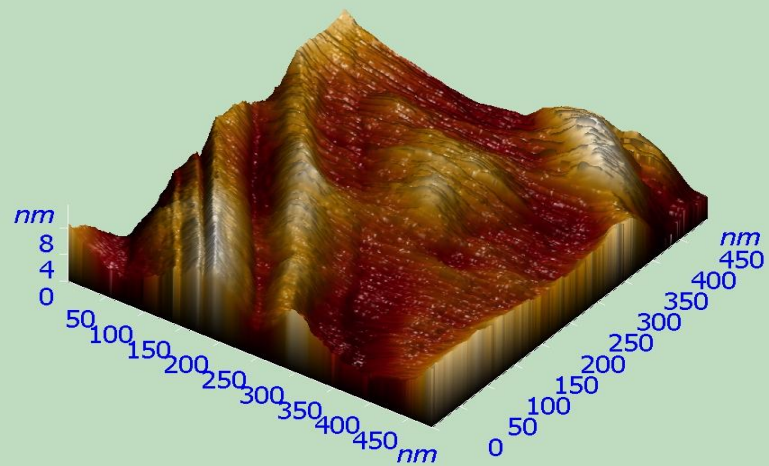
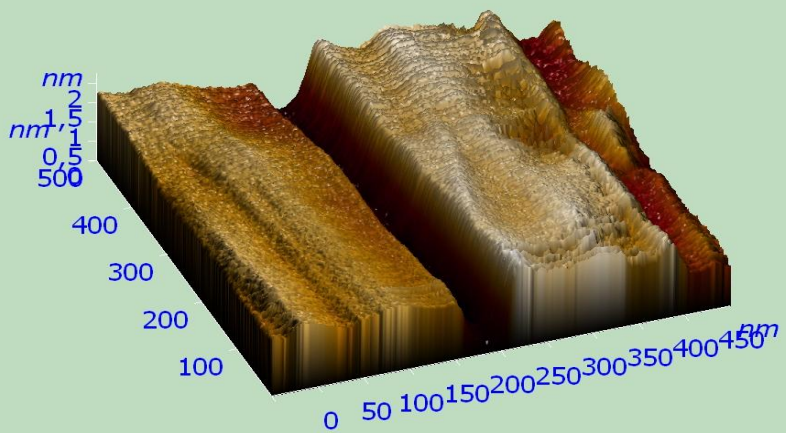
# Высокоориентированный графит НОРГ



“Вискерный”  
кантилевер  
NSG01\_DLC/10  
 $R \approx 1 \text{ нм}$



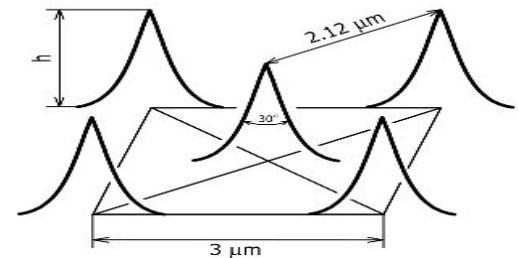
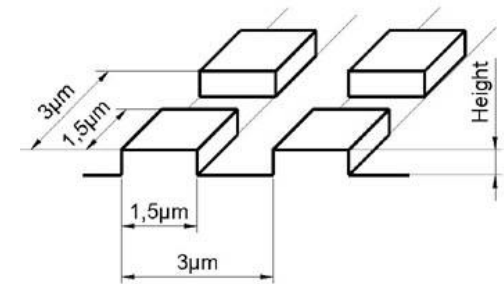
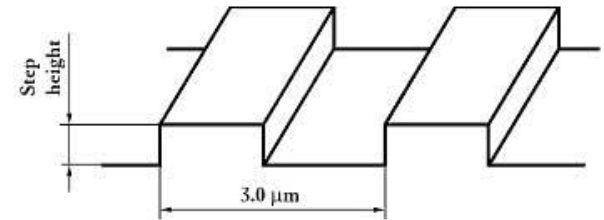
“Вискерный”  
кантилевер  
NSC05/5  
 $R \approx 1-2.5 \text{ нм}$



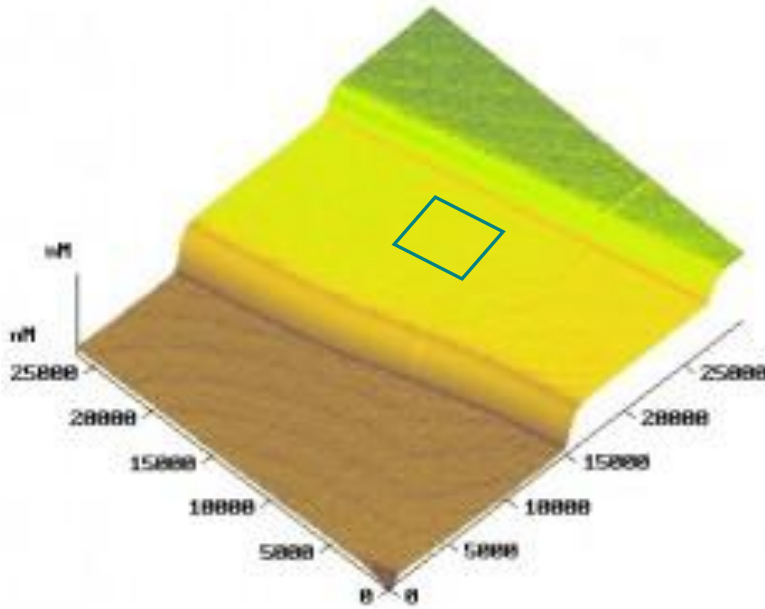
# Достоверность результатов контролировалась эталонными решетками:

- TGZ1, TGZ2, TGZ3 – прямоугольные профили,  $h = 23, 112, 545$  нм, соответственно;
- TGQ1 – квадратные выступы,  $h = 19.5$  нм;
- TGT1 – конические пики,  $h = 400$  нм, угол при вершине  $30^\circ$

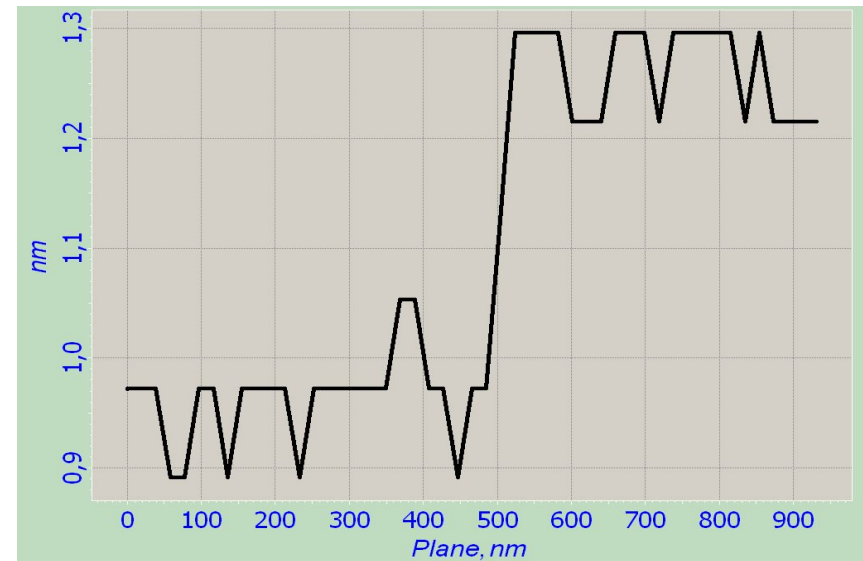
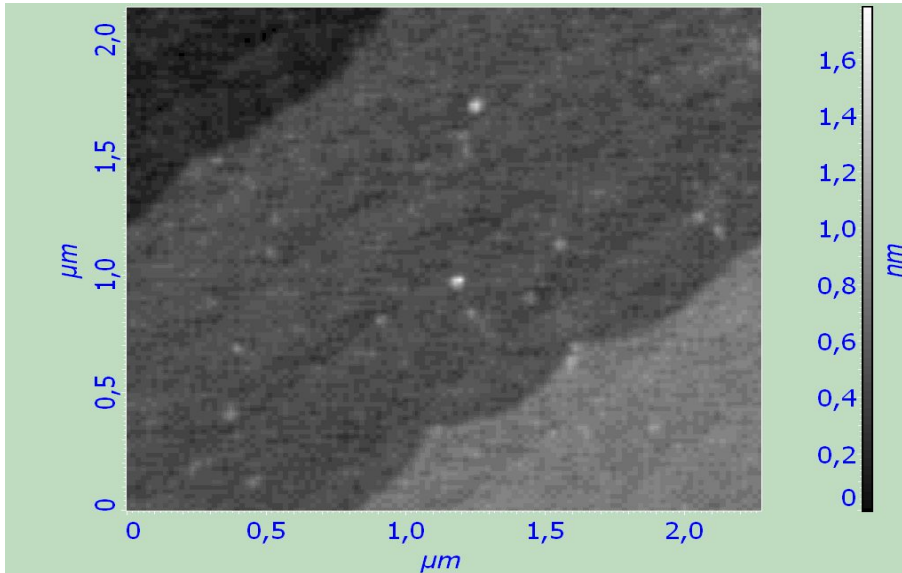
## Эталонные решетки



# Монокристалл кремния СТЕРР

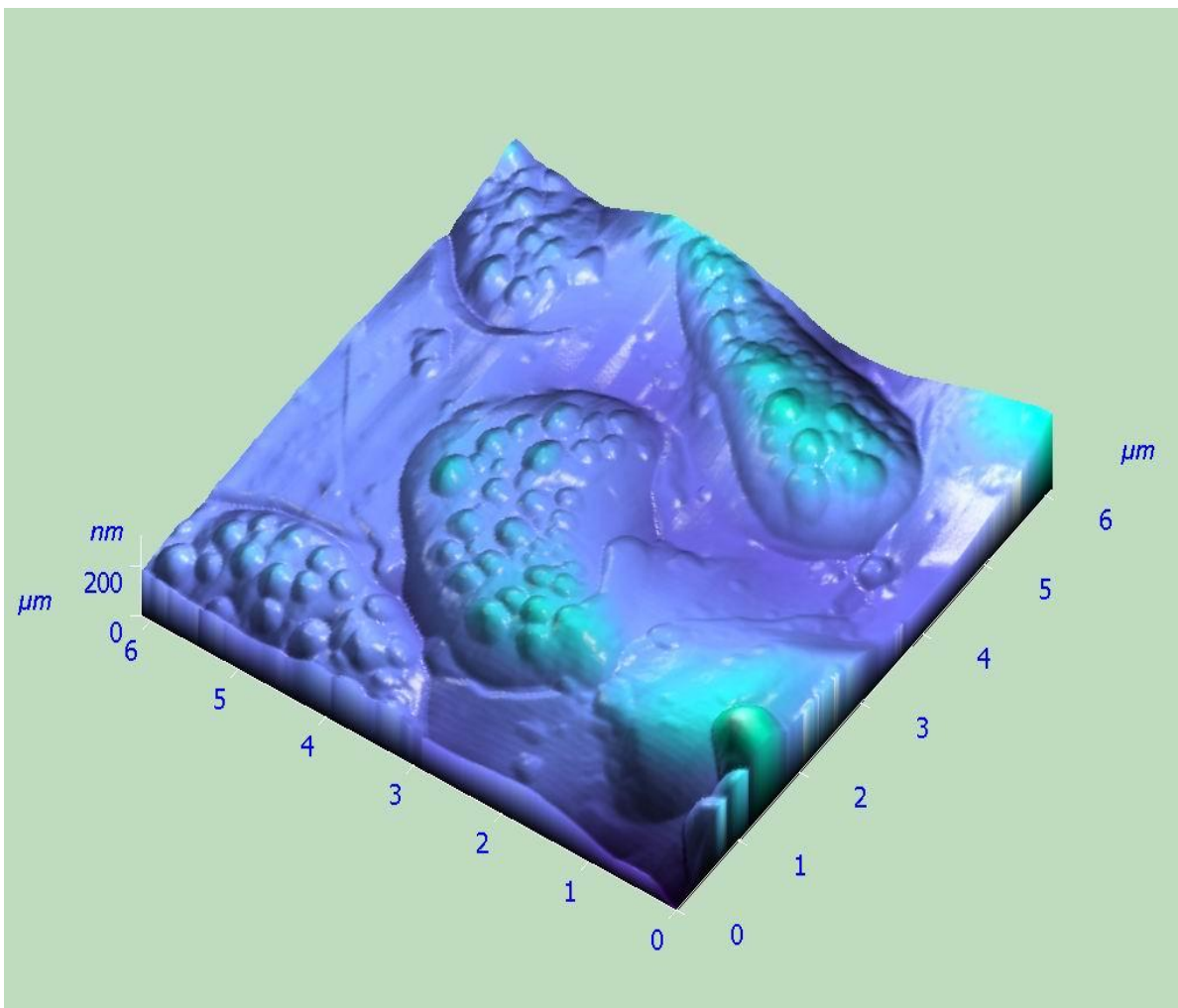


- Высота одноатомной ступени 0,314 нм
- Средняя шероховатость площади без одноатомных ступеней – 0,06 нм
- Эталон является предельным для метода
- Требуется совместная юстировка кантилевера, сканера и эталона
- Фирма NT-MDT дала заключение – предельное разрешение получено



Разрешение межплоскостных ступенек 0,31 нм

# Защитные покрытия на углеродные материалы



Обеспечивается защита  
углеродных  
материалов в  
экстремальных  
условиях при  
температурах выше  
1400 °С

Авиакосмическая техника,  
цветная и черная  
металлургия



# Буран



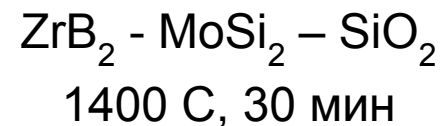
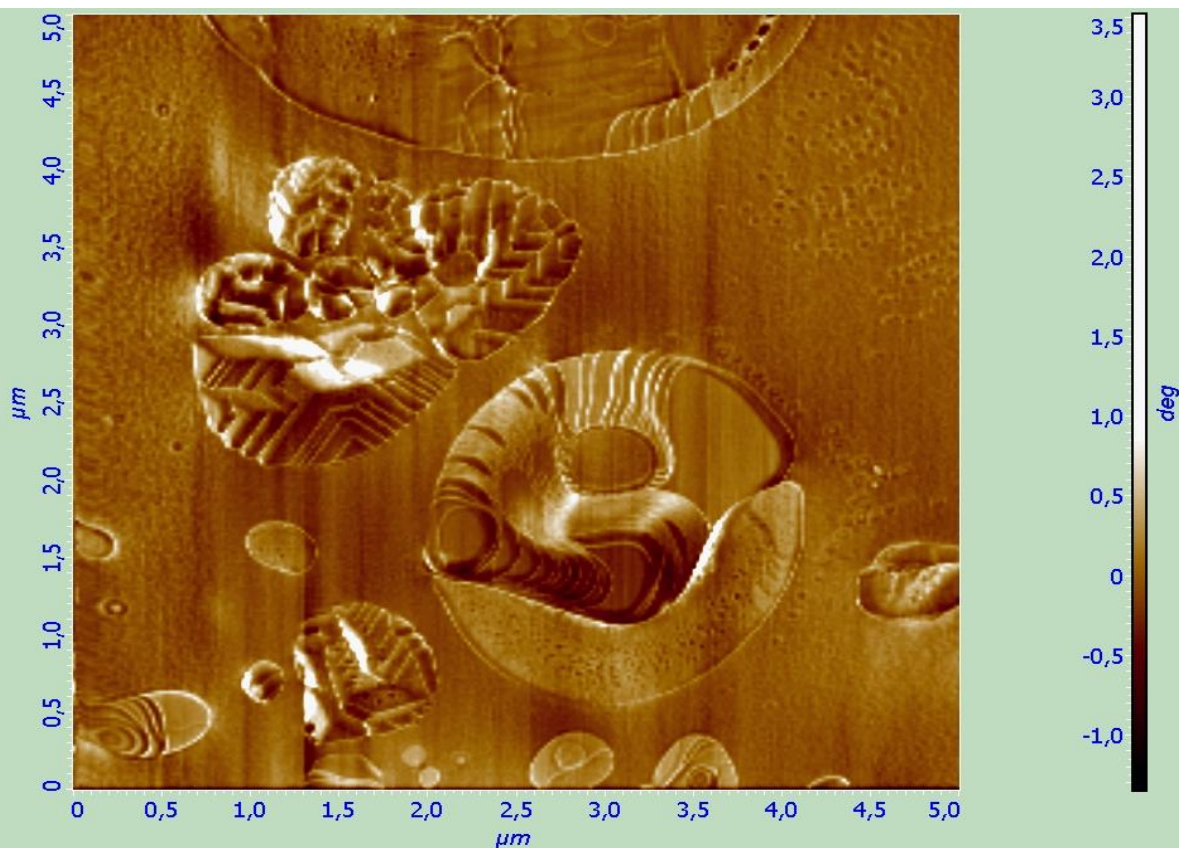
**Состояние  
теплозащиты  
после приземления**



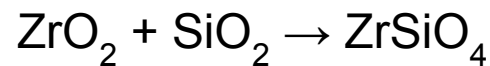
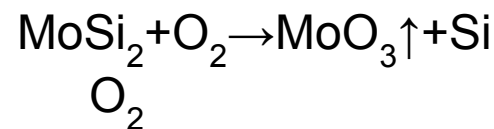
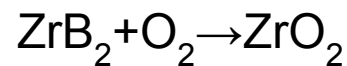
# Защитные покрытия на углеродные материалы

## НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Формирование покрытий в процессе входа изделия в эксплуатацию  
(реакционный синтез)

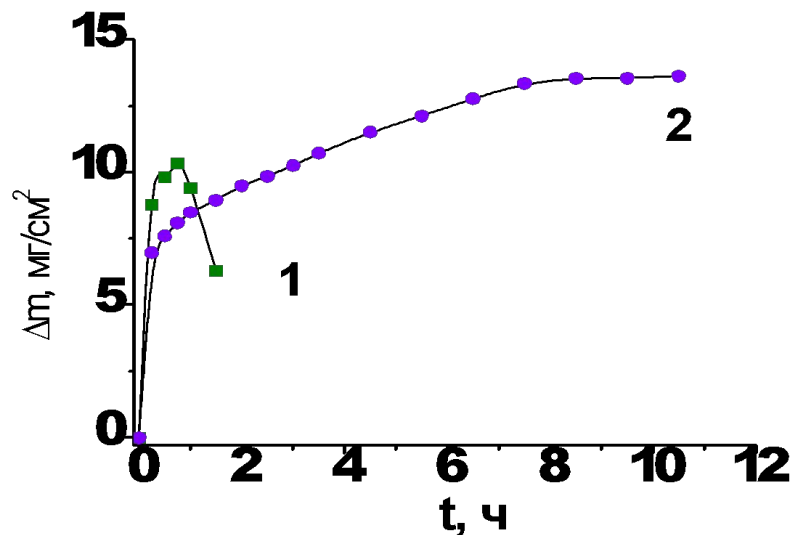


Зарождение и рост  
кристаллов

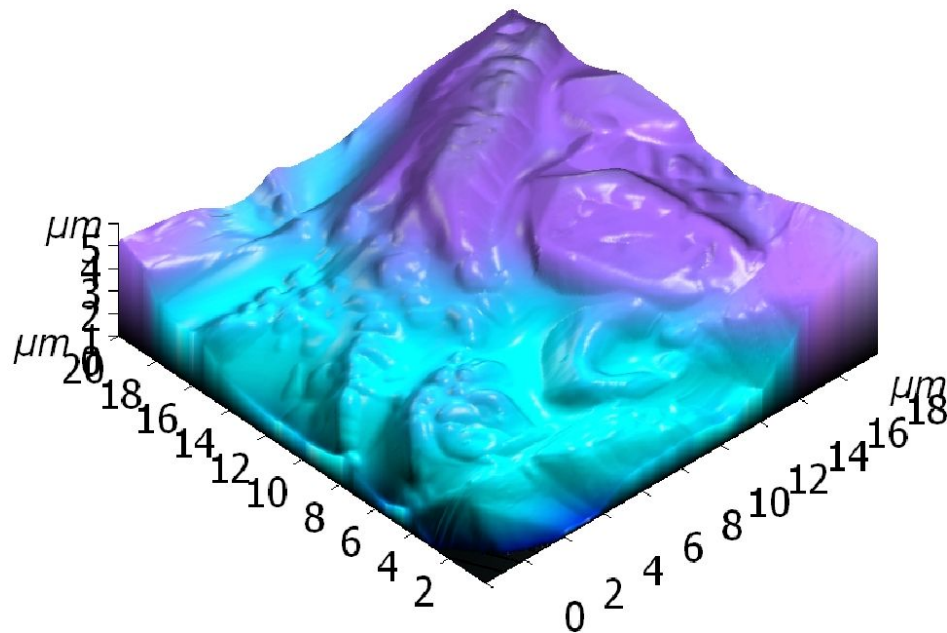


# Газонепроницаемые стеклокерамические покрытия $ZrB_2-MoSi_2-SiO_2$

Установлено, что использование наночастиц  $SiO_2$  позволяет снизить температуру синтеза с 1400 до 1100°C



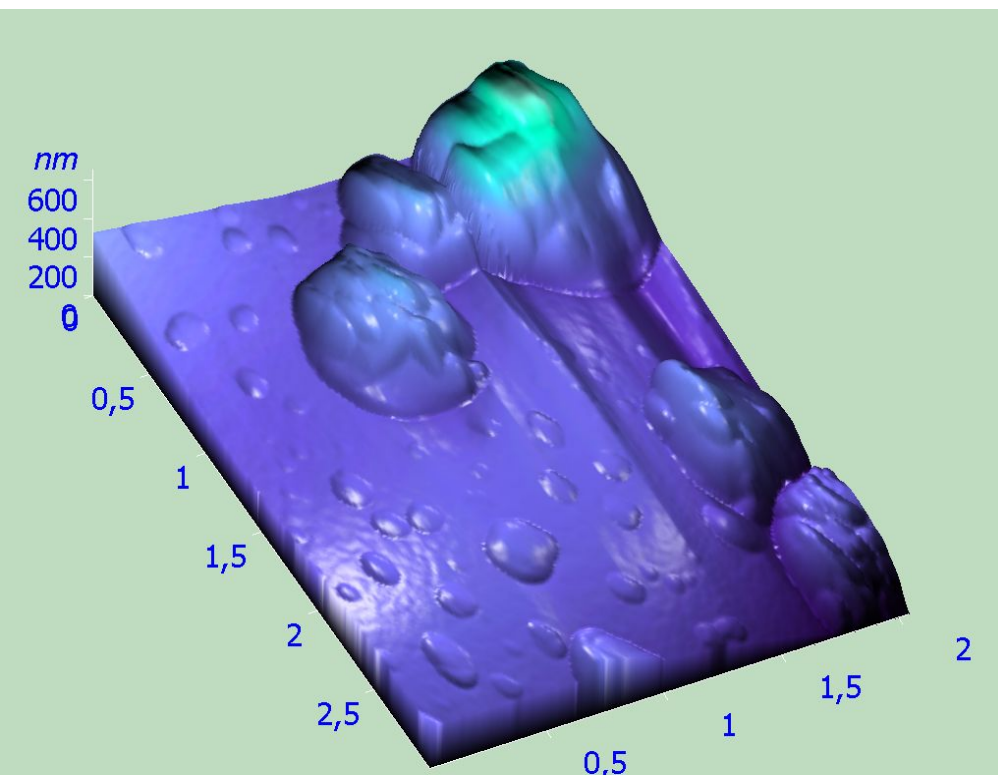
1 - кварцевое стекло; 2 -  $SiO_2$   
Кинетические кривые изменения массы при 1100°C



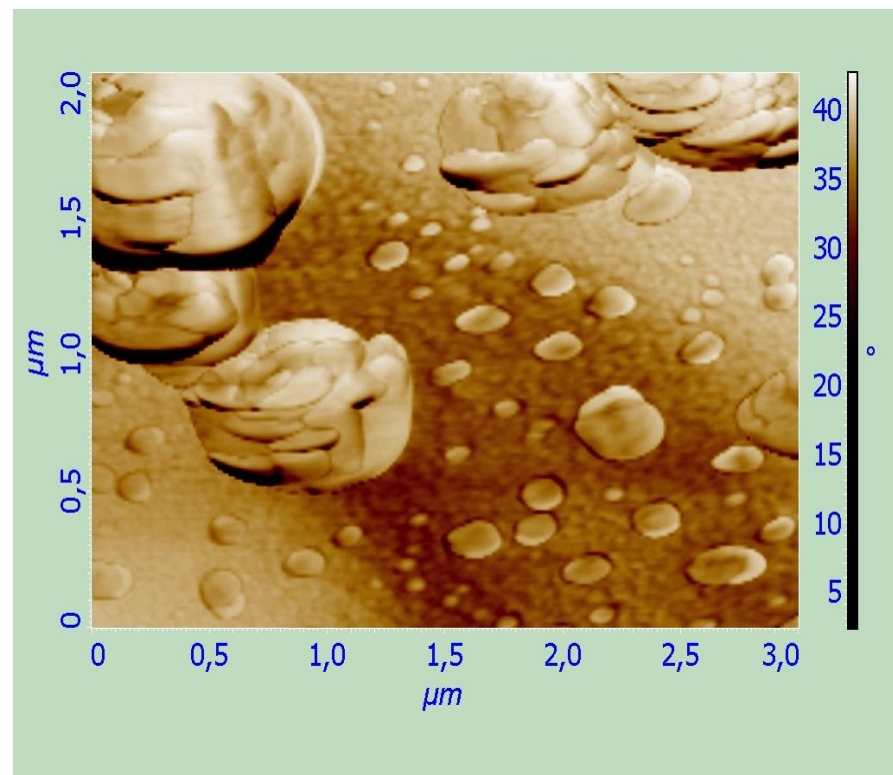
Остеклованная поверхность покрытия 70ZrB<sub>2</sub>-30MoSi<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученного при температуре 1100°C

# Покрyтия для защиты углеродных материалов системы $\text{TiB}_2\text{-MoSi}_2$

## Газонепроницаемые стеклокристаллические слои



Топография в 3D-формате

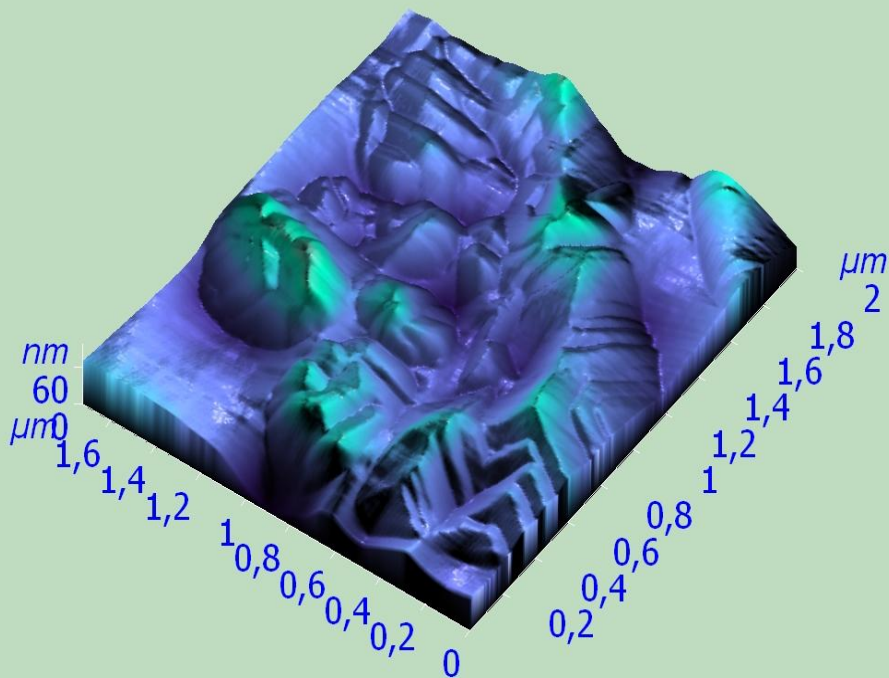


В режиме фазового контраста

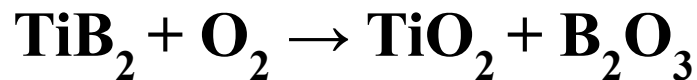
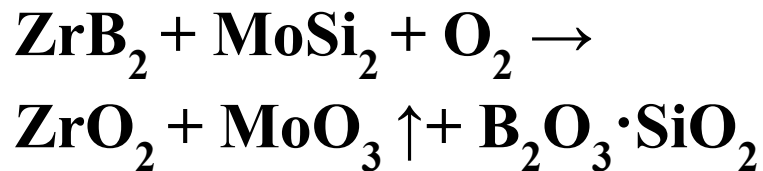
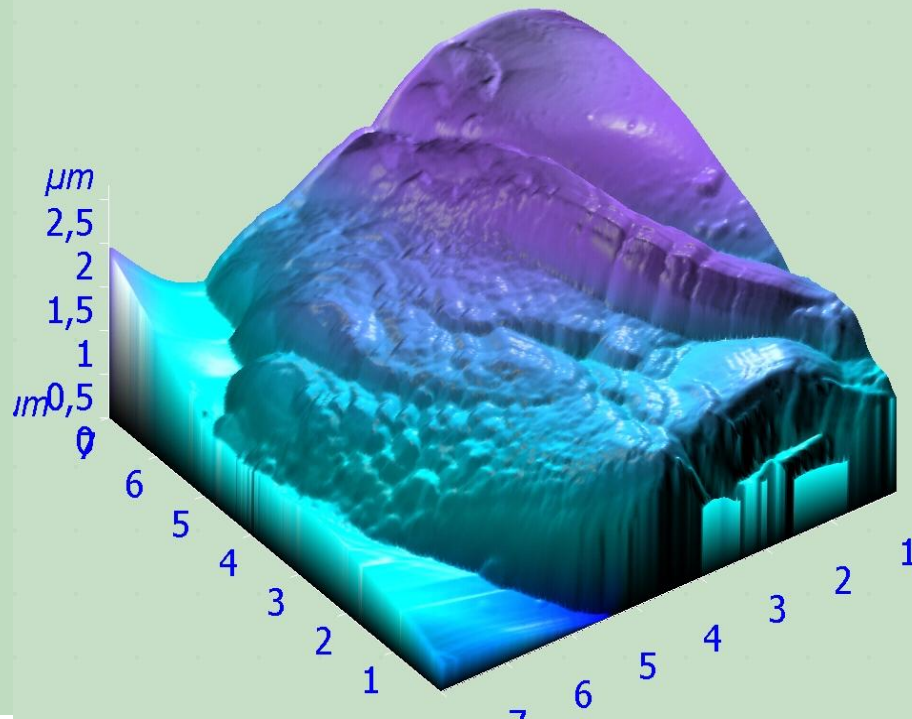


# Структура реакционно-образовавшихся кристаллов в стекломатрице

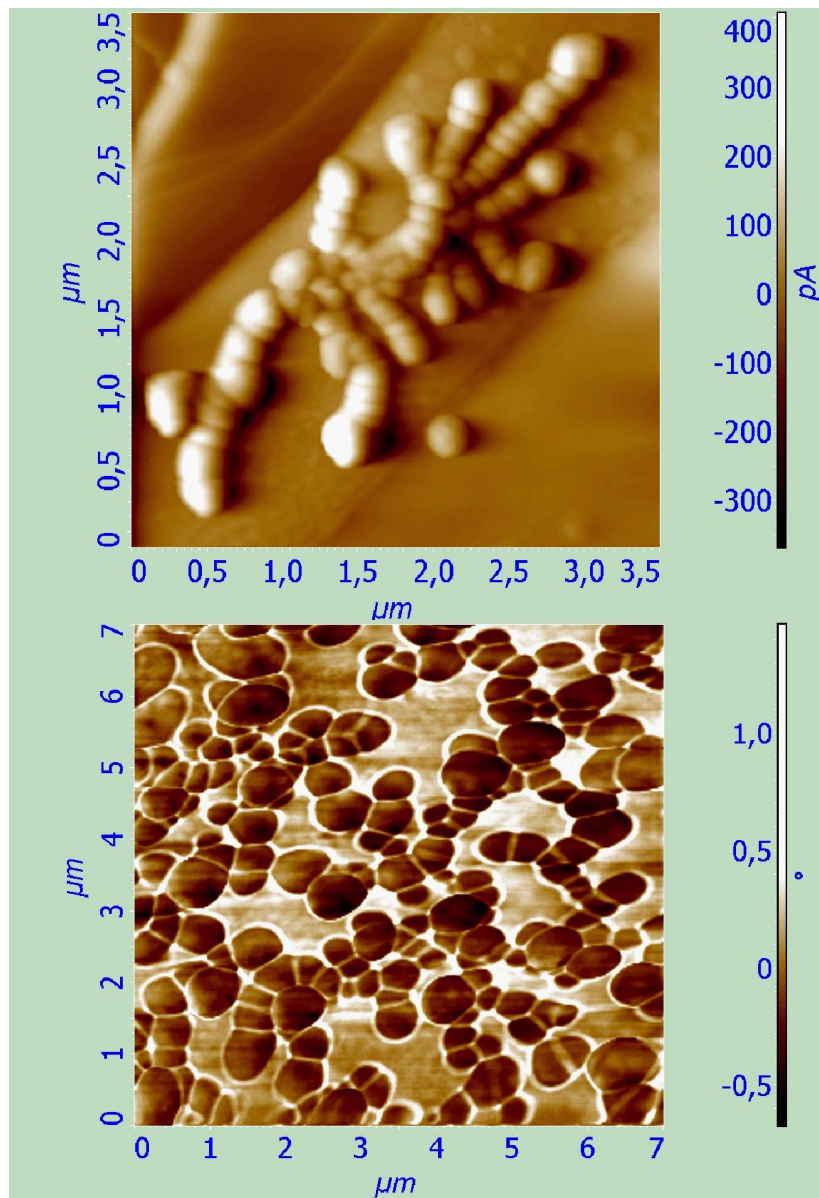
## ZrO<sub>2</sub>



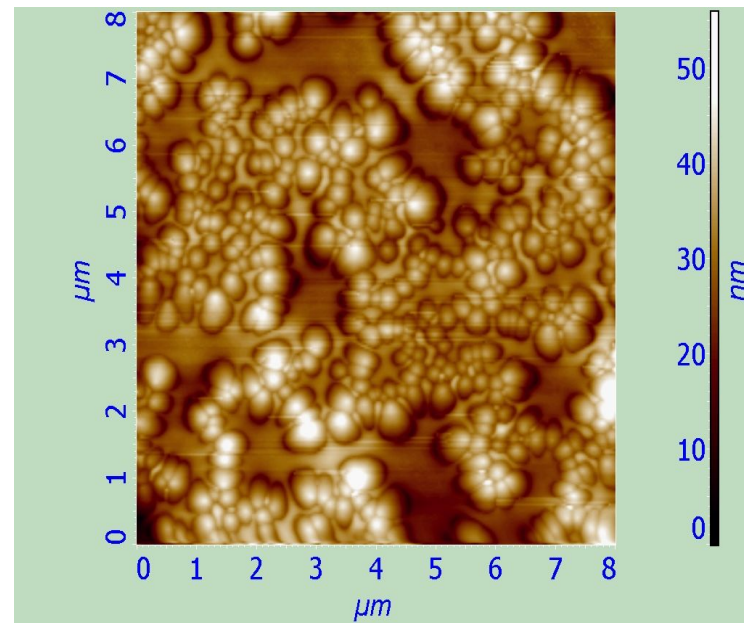
## TiO<sub>2</sub>



# Последовательное формирование зеренной поверхности тонкого слоя стекломатрицы



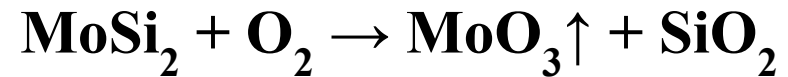
## Фрактальность



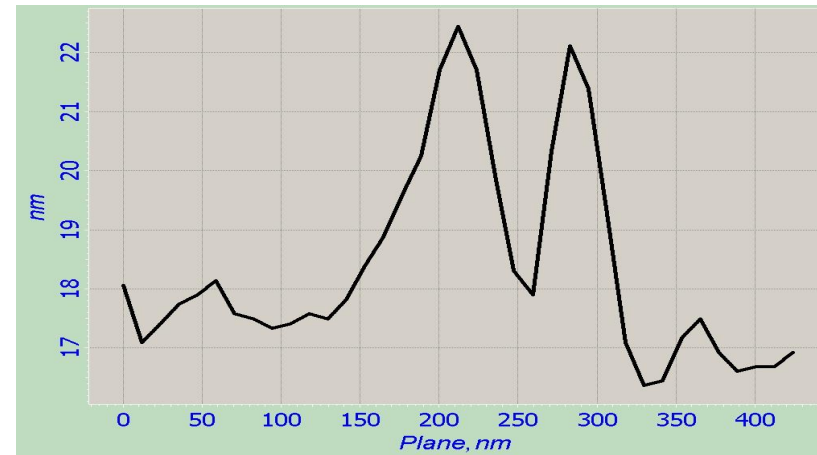
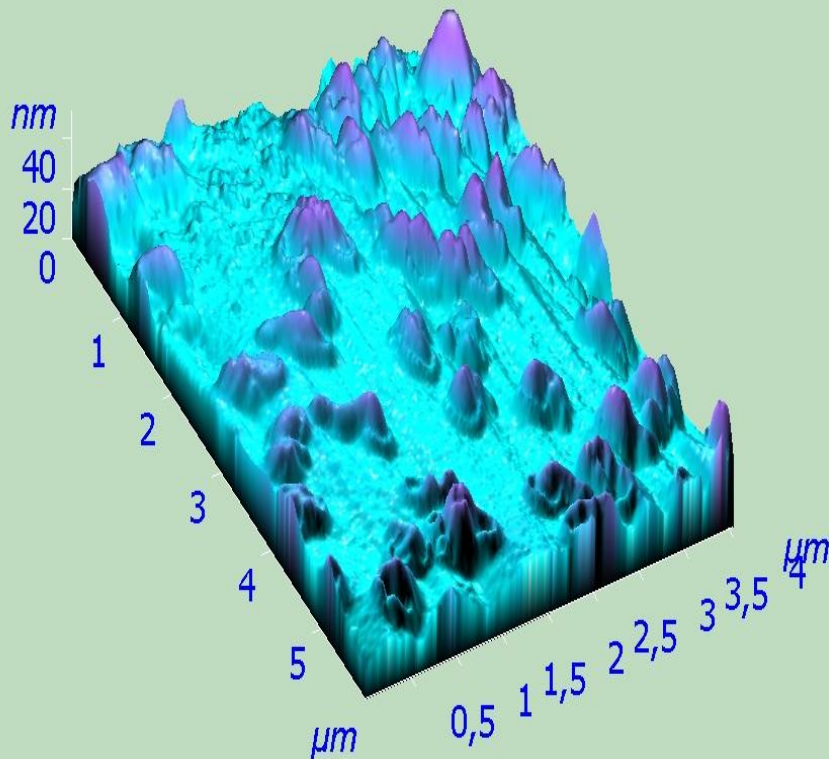
**Цепочечные структуры, замыкающиеся в кольца, с последующим заполнением внутренних областей.  
Толщина слоя 30-50 мкм**

# Окисление $\text{MoSi}_2$ на воздухе

1400°C, 1 ч

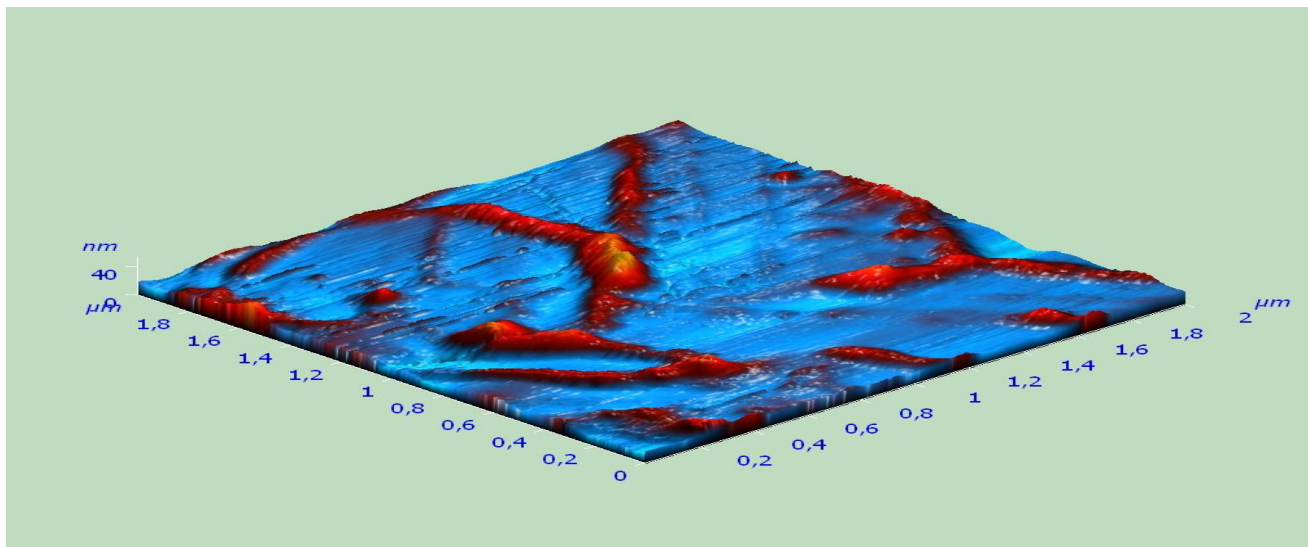


Образование  
газонепроницаемой защитной  
силикатной пленки

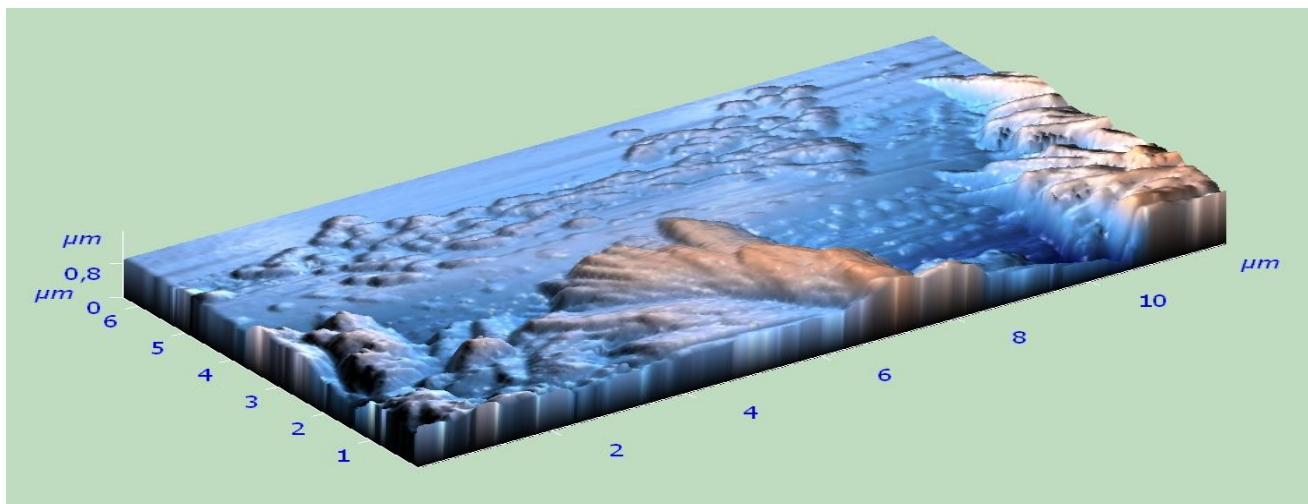


**Кратеры газовыделения**

# Исследование причин обрыва стекловолокна



- качественное ВОЛОКНО
- (свилы)

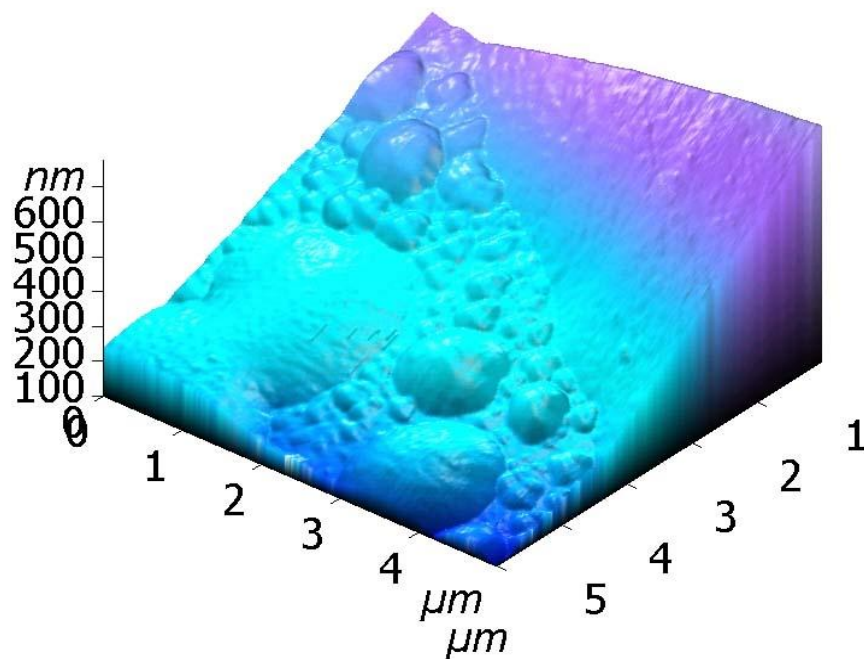
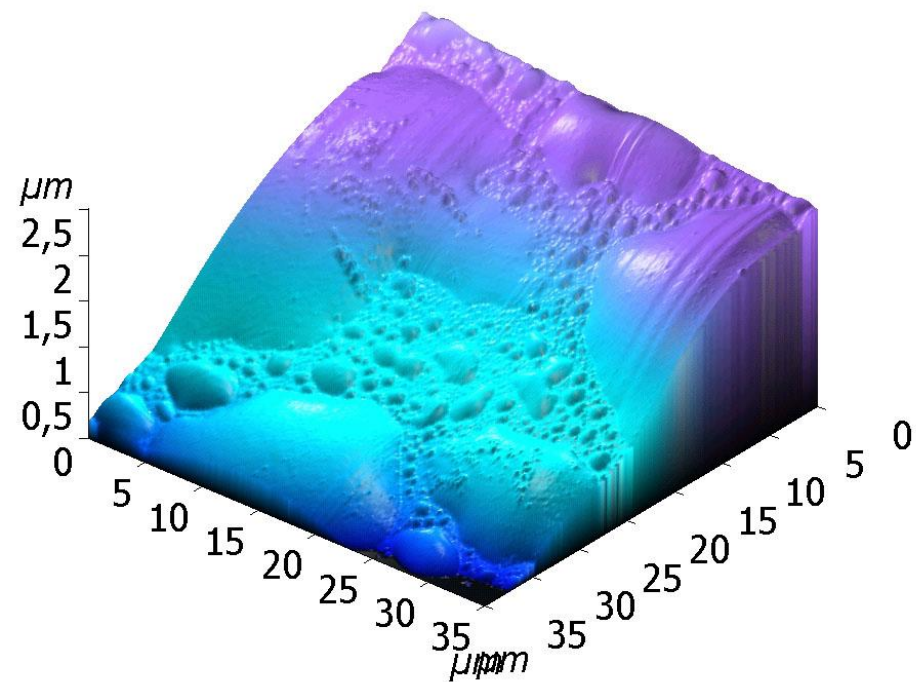


- некачественное ВОЛОКНО,  
рвущееся  
вследствие  
кристаллизации  
(друзы кристаллов)

- Диаметр ВОЛОКОН
- ~ 50 мкм

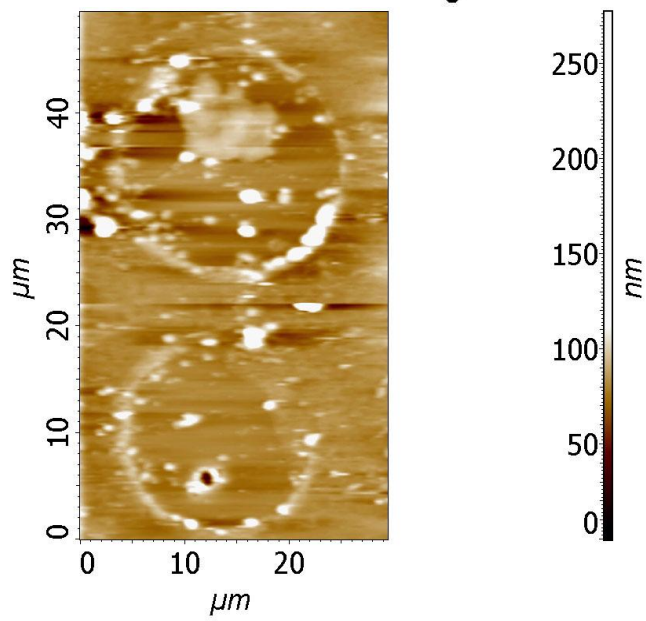
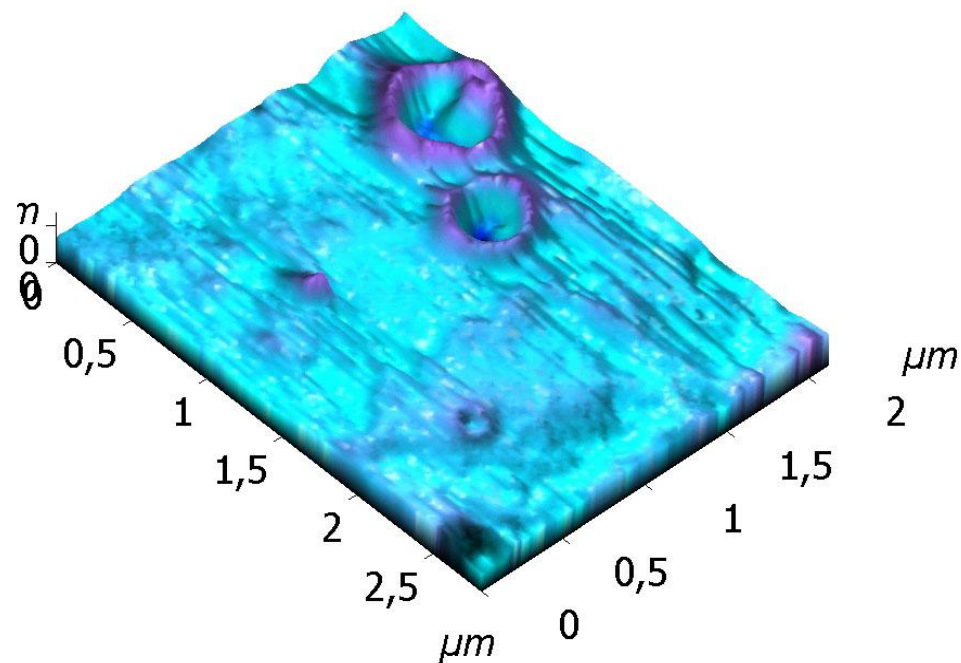
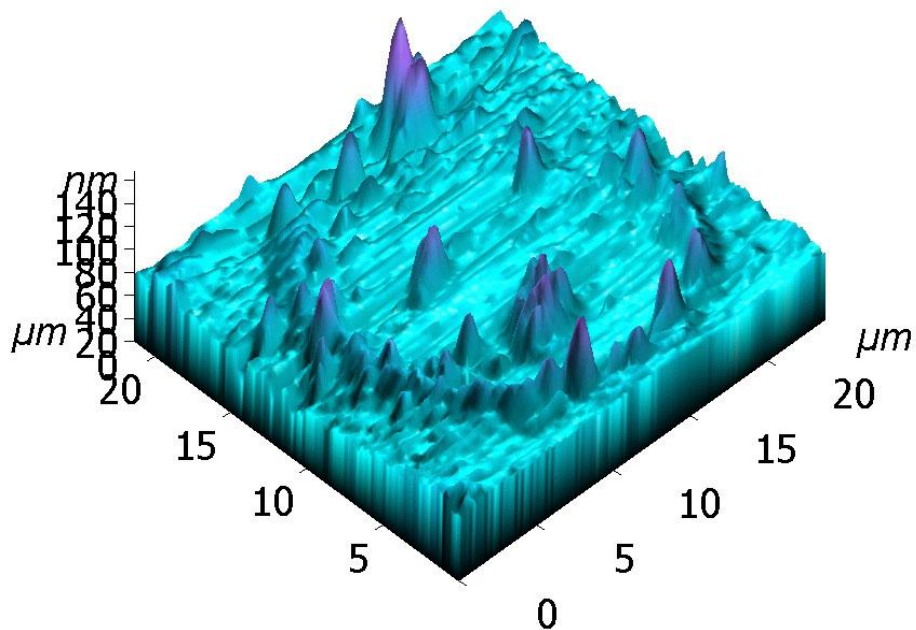


## Покрyтия на основе силиката натрия (жидкие стекла)



Пузырение как результат газовыделения (дегидратации)

# Покрyтия на основе силиката натрия (жидкие стекла)



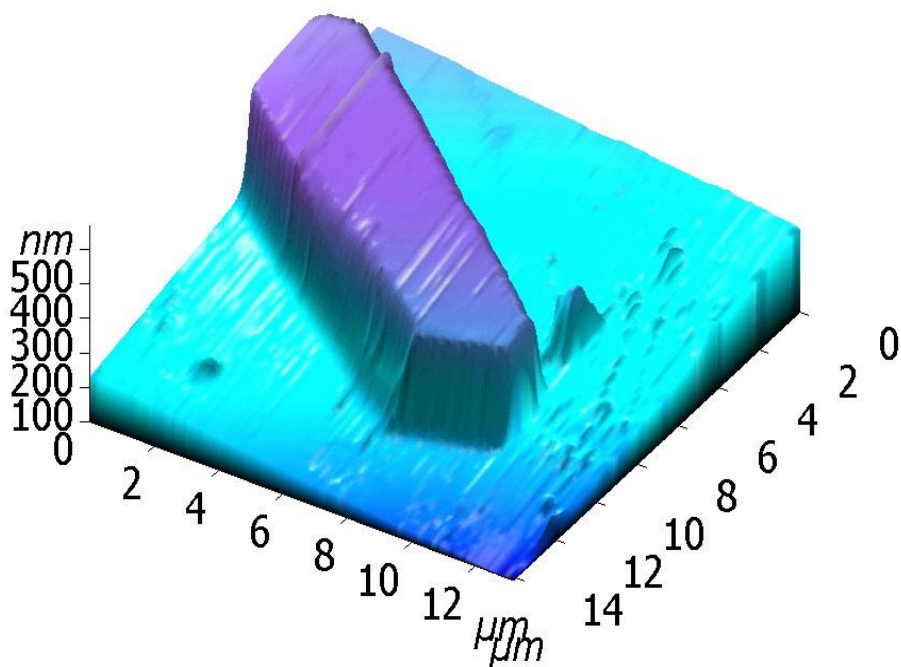
**Кратеры газовыделения (дегидратация)**

**Правильная сферическая форма пузырей**

# Покрyтия на основе силиката натрия (жидкие стекла)

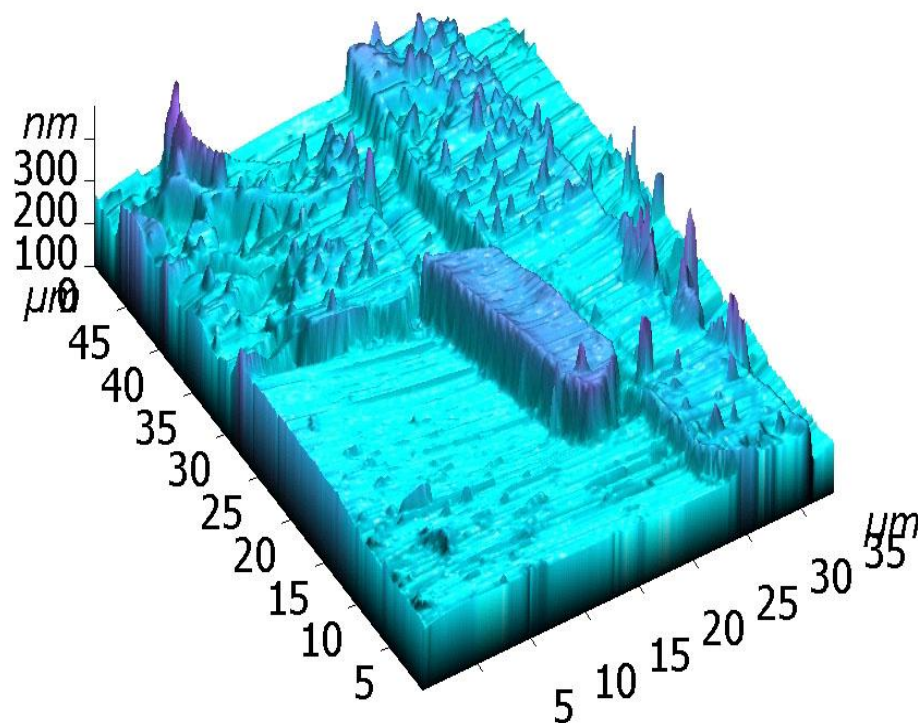
## Поверхностая кристаллизация при разных температурах

100°C



Кристаллы гидрокарбонатов

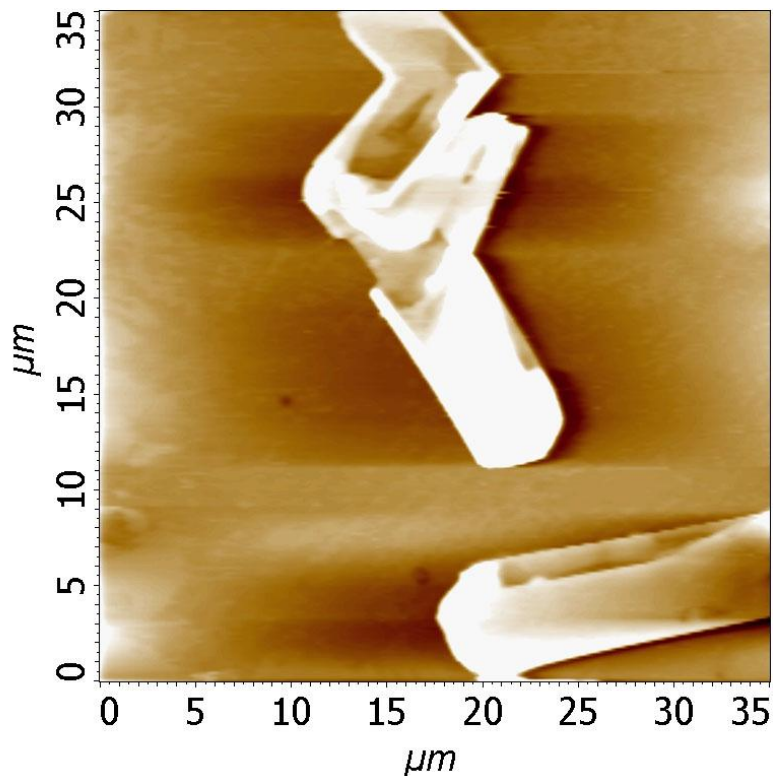
180°C



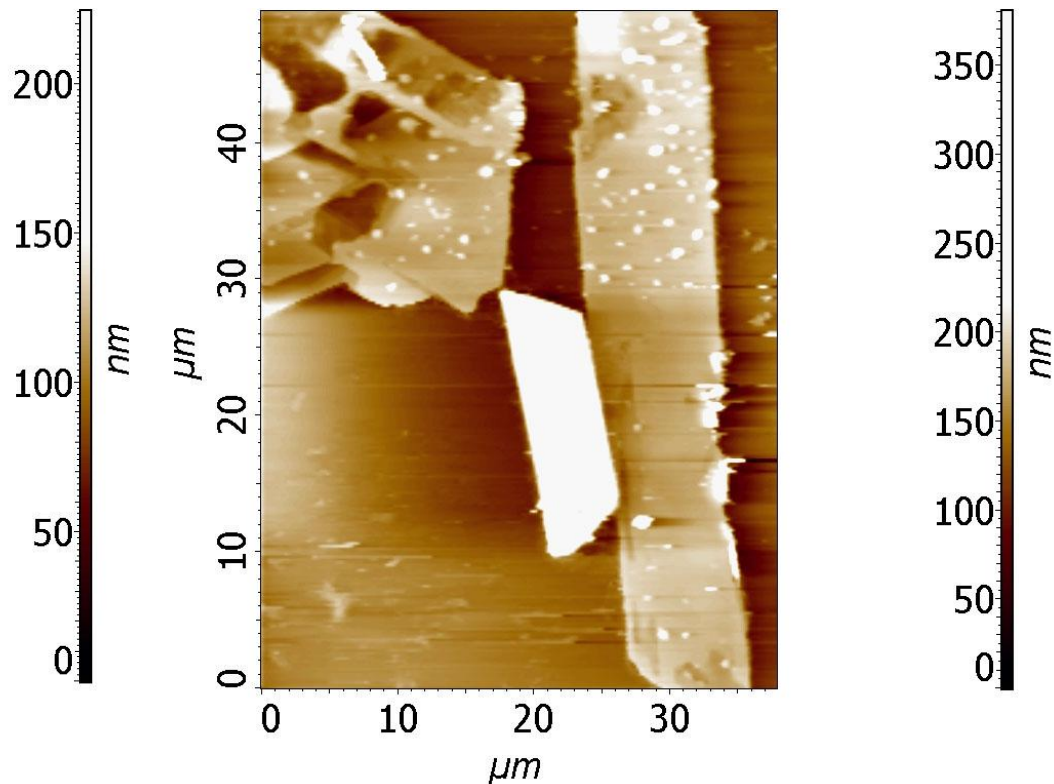
Кристаллы гидрокарбонатов  
и карбонаты

# Покрyтия на основе силиката натрия (жидкие стекла)

## Поверхностная кристаллизация



Кристаллы гидрокарбонатов



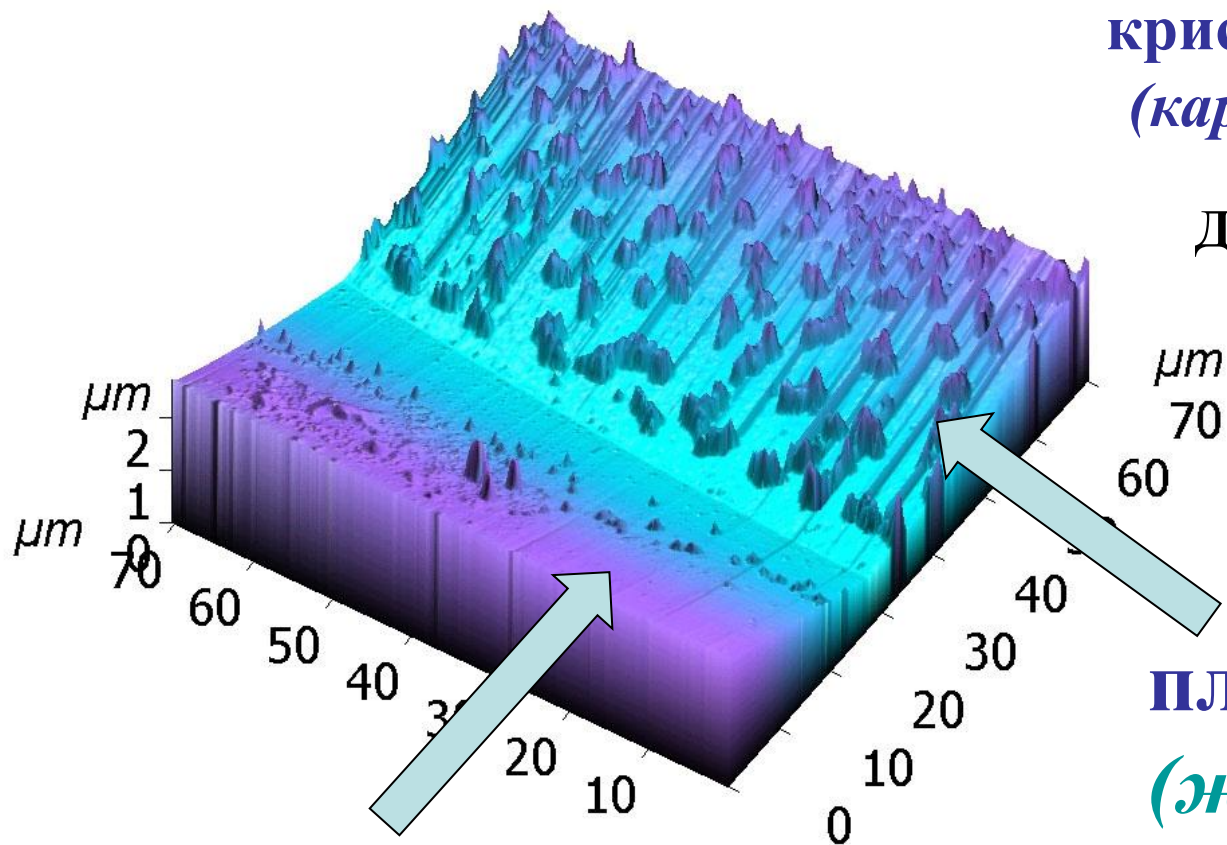
Кристаллы гидрокарбоната и карбонатов

Изображения в 3D-формате

# Покрyтия на основе силиката натрия (жидкие стекла)

Поверхностная  
кристаллизация  
(карбонизация)

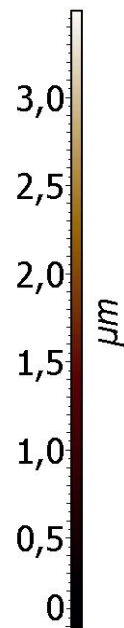
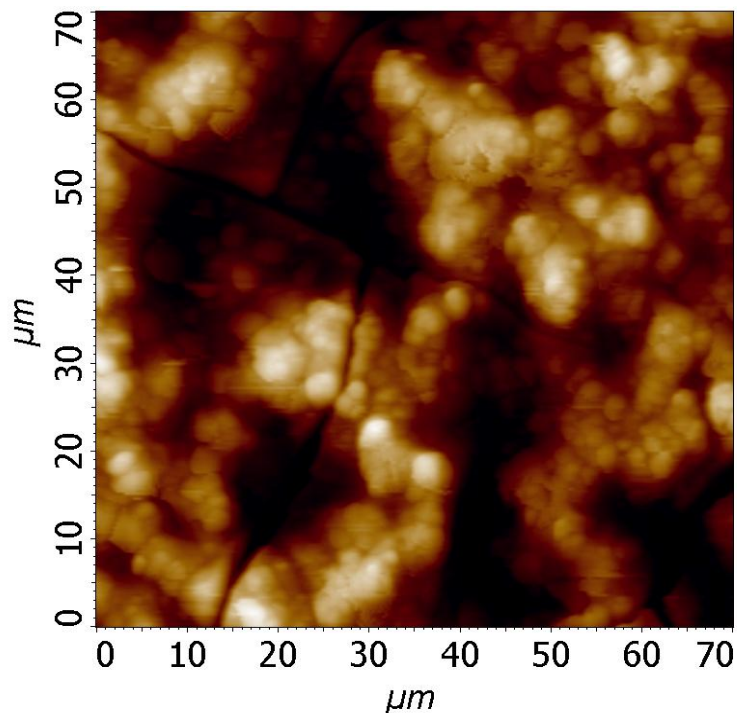
Дегидратация при 180°C



пленка  
(жидкое стекло)

ПОДЛОЖКА  
(боросиликатное стекло)

# Высокоотражающие оптические покрытия для лазерной техники на основе щелочных силикатов

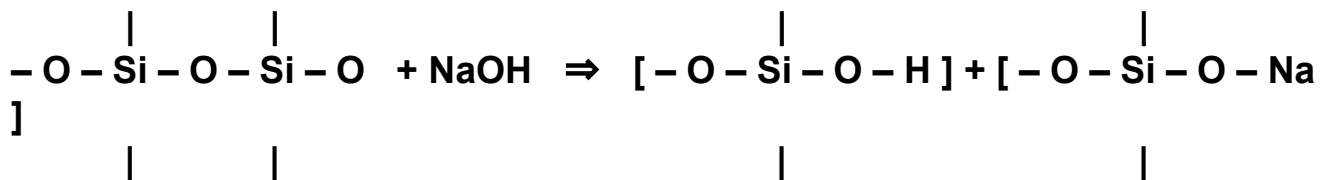


Высокие отражательные свойства при температурах до 1000°C, воздействии электромагнитных излучений и радиационных нагрузках.

Золь-гель метод. Для низкотемпературного синтеза покрытий (150-250°C) используются гелеобразующие золи щелочных силикатов  $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}=3\div 4$ .

Синтезированные растворы  $\text{R}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$

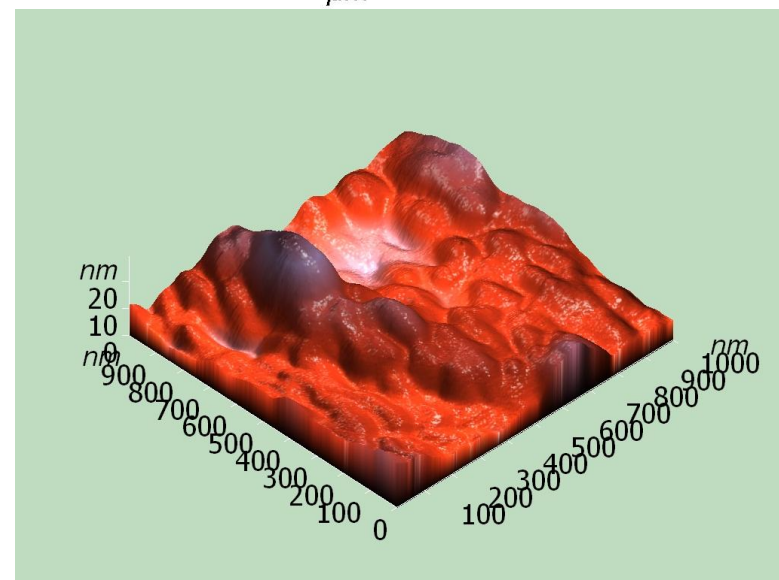
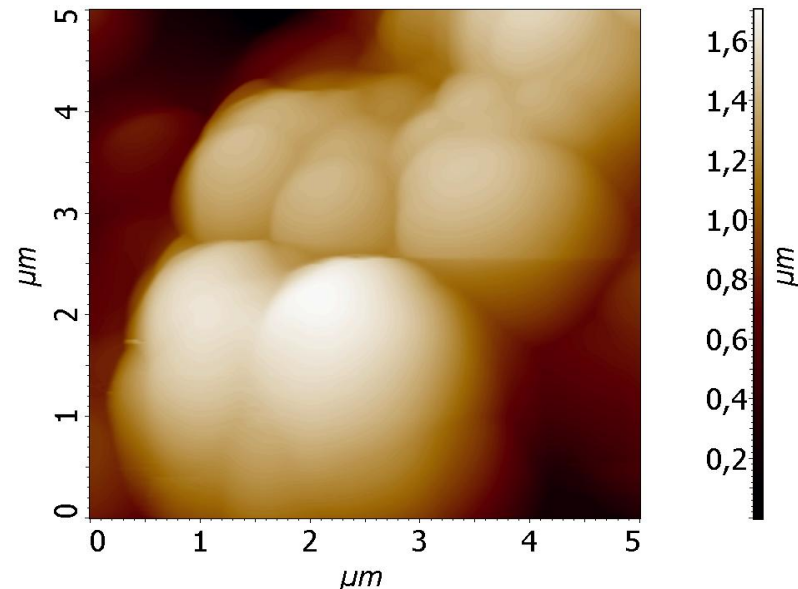
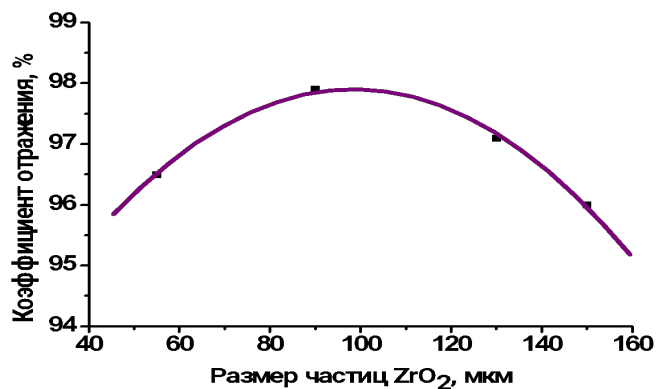
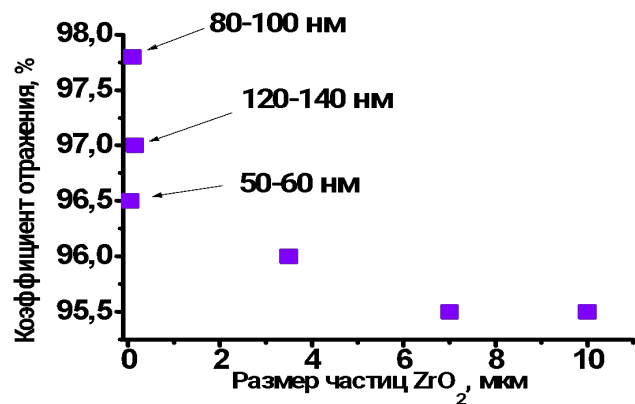
Гетерогенная структура – частицы высокодисперсного оксидного наполнителя ( $\text{MgO}, \text{ZrO}_2, \text{ZnO}$ ) распределены в матрице силикатного стекла.



# Влияние дисперсности частиц наполнителя на оптические свойства

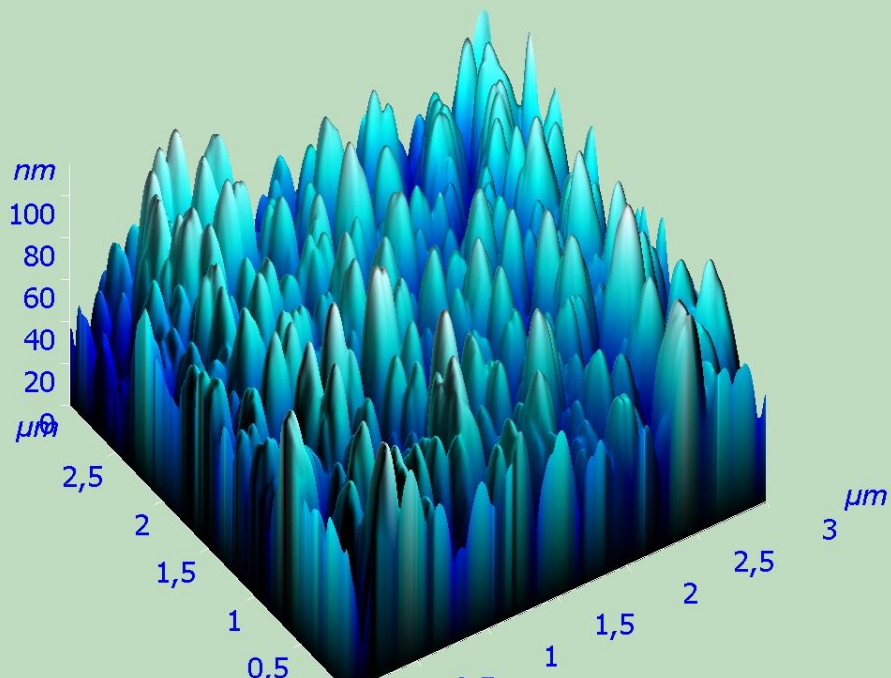
## Синтез наночастиц $ZrO_2$

Температура разложения оксихлорида циркония, °C	Размер частиц $ZrO_2$ , нм
600-650	50-60
750-800	80-100
900-1000	120-140

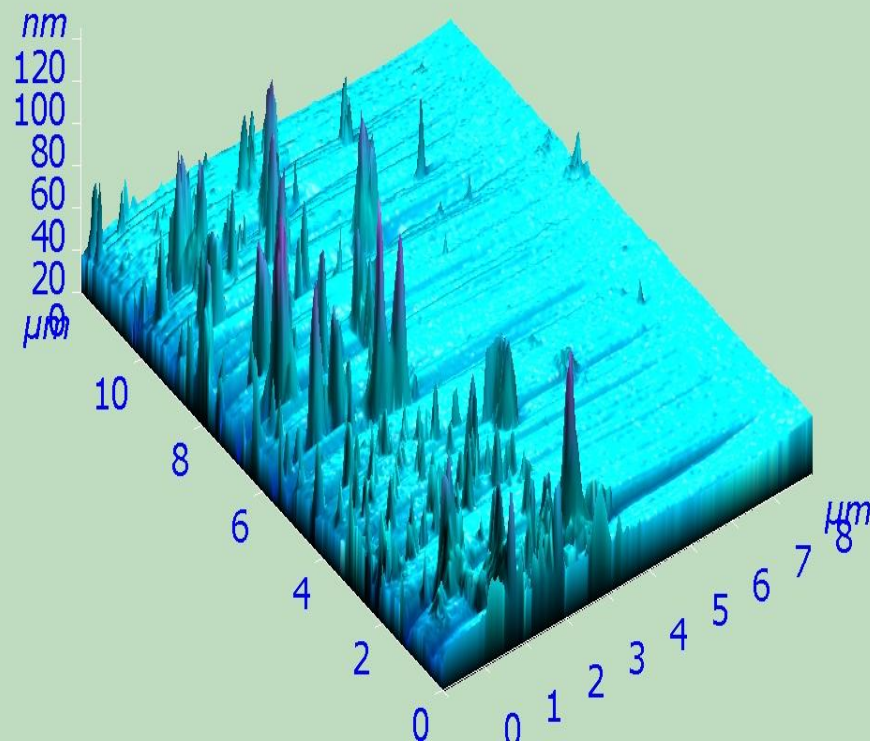


Ультра- и нанодисперсные частицы  $ZnO$  и  $ZrO_2$  в матрице  $Na_2O \cdot 3SiO_2$

# Кристаллизация аморфных металлических сплавов



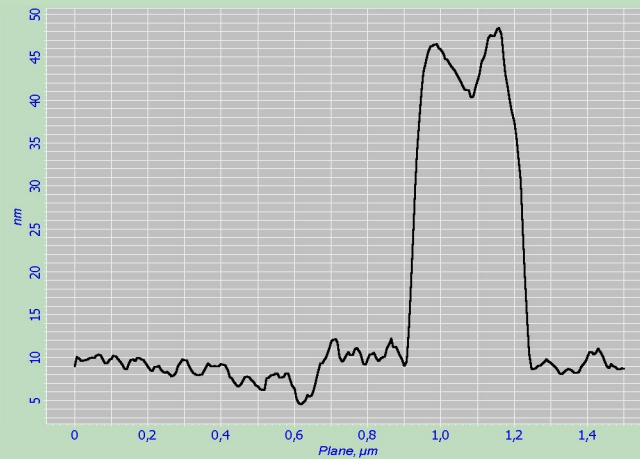
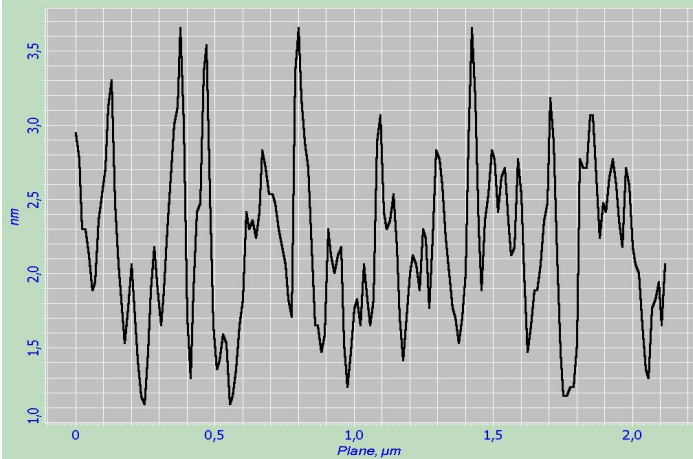
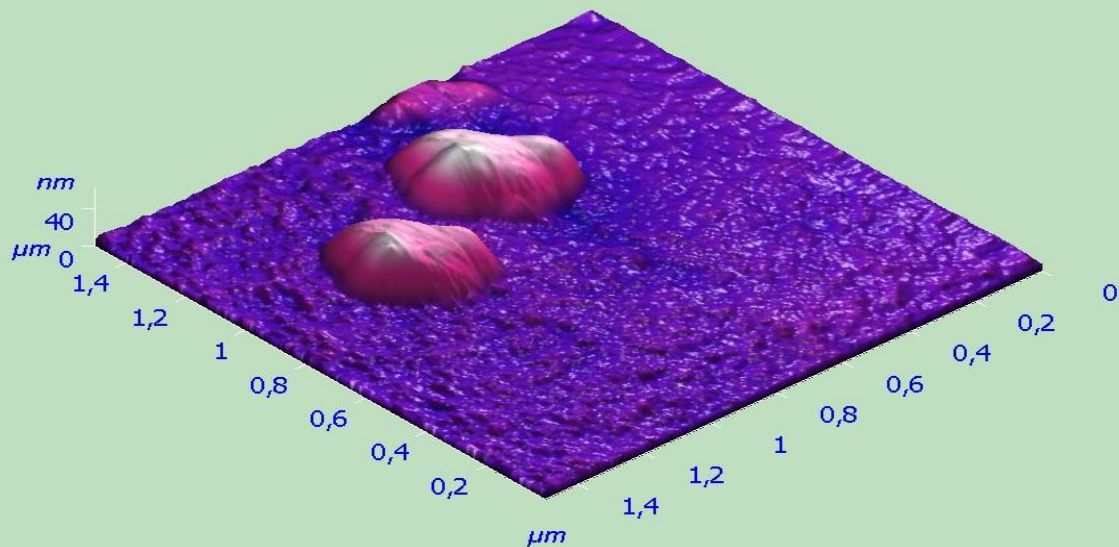
Полная кристаллизация,  
Отжиг 400°C, 1 ч



Зарождение и рост кристаллитов,  
Выдержка в течение 20 лет при  
комнатной температуре

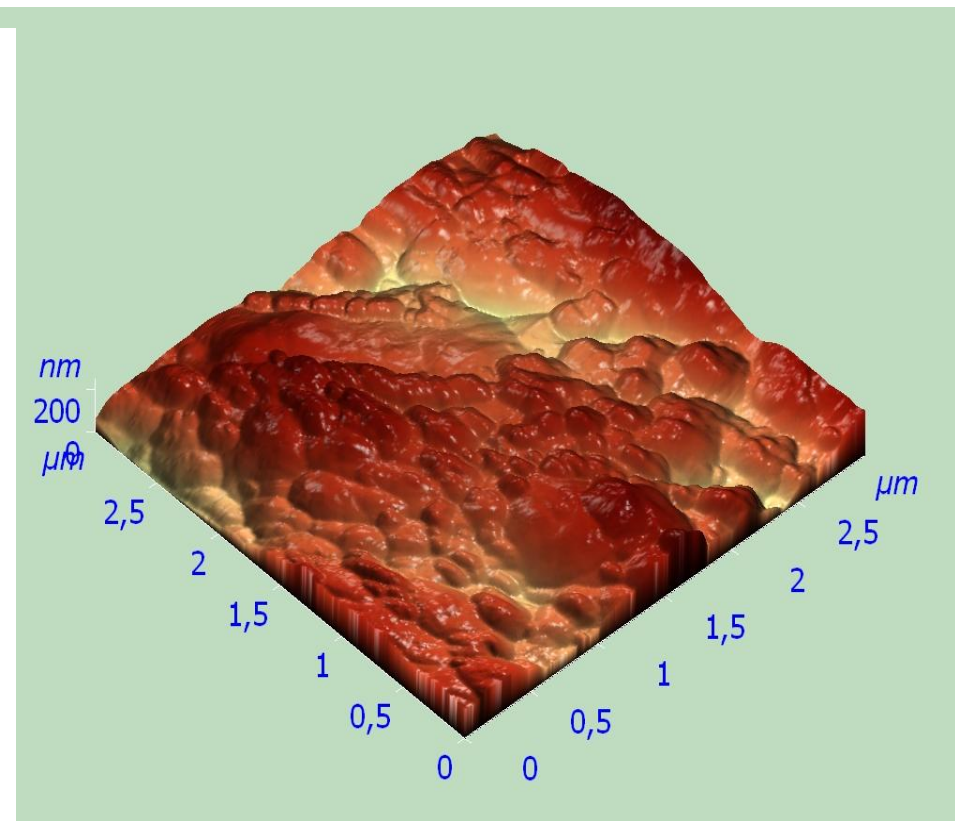
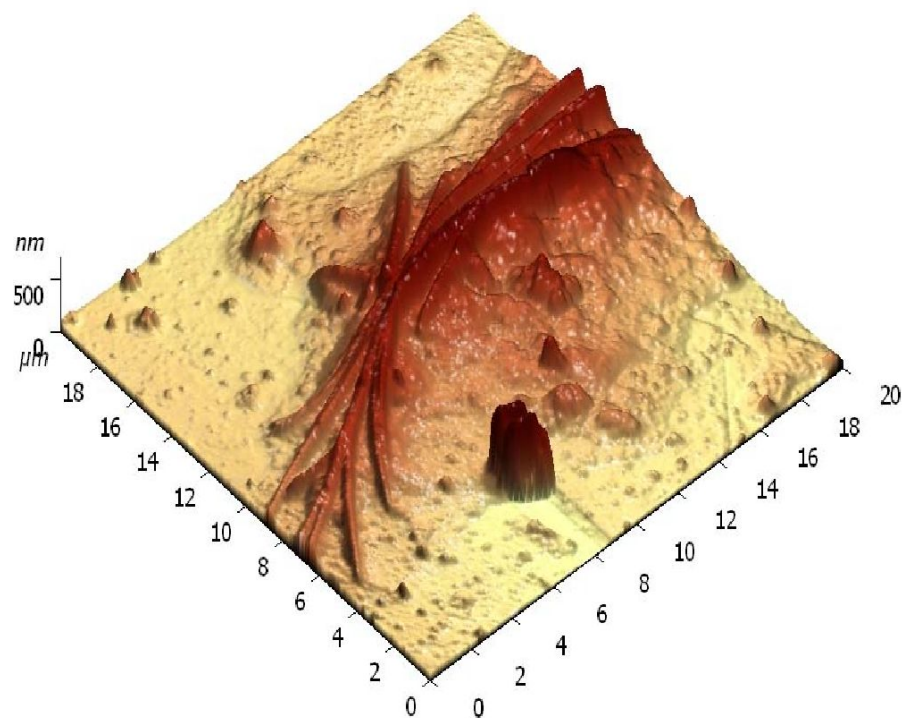


# Аморфно-кристаллические пленки $ZrO_2$



- Мембраны для топливных элементов водородной энергетики
- Электронно-лучевое напыление
- Порошки  $ZrO_2$  получены гидротермальным методом

# Огненно-полированная поверхность стекла

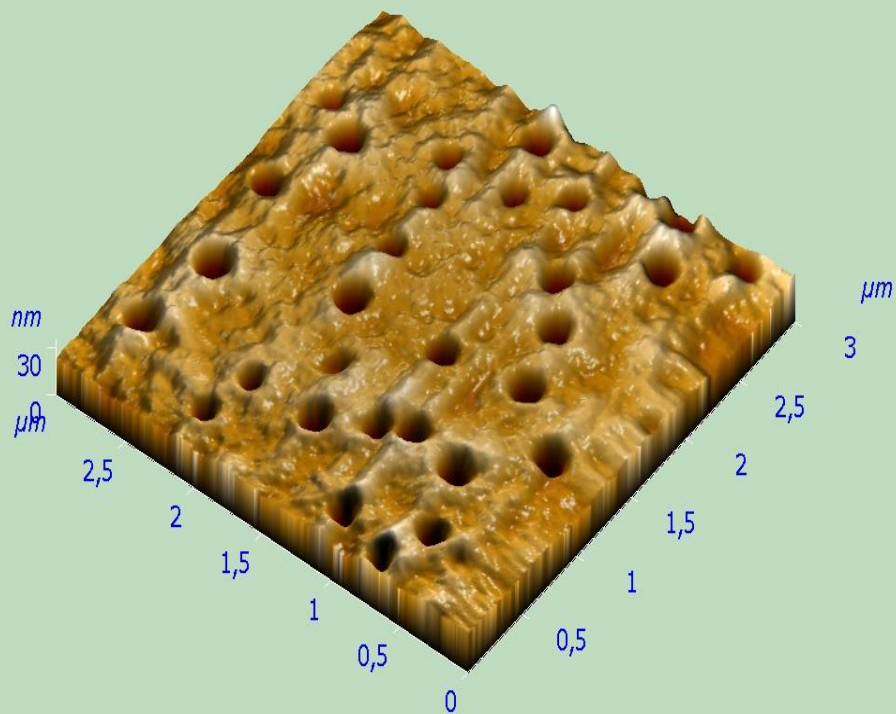


Характерные участки огненно-полированной поверхности  
боросиликатных стекол

**Структуры, образовавшиеся в результате примесной  
кристаллизации высотой в сотни нанометров**

# Золь-гель пленки – источники диффузии бора в полупроводниковые материалы

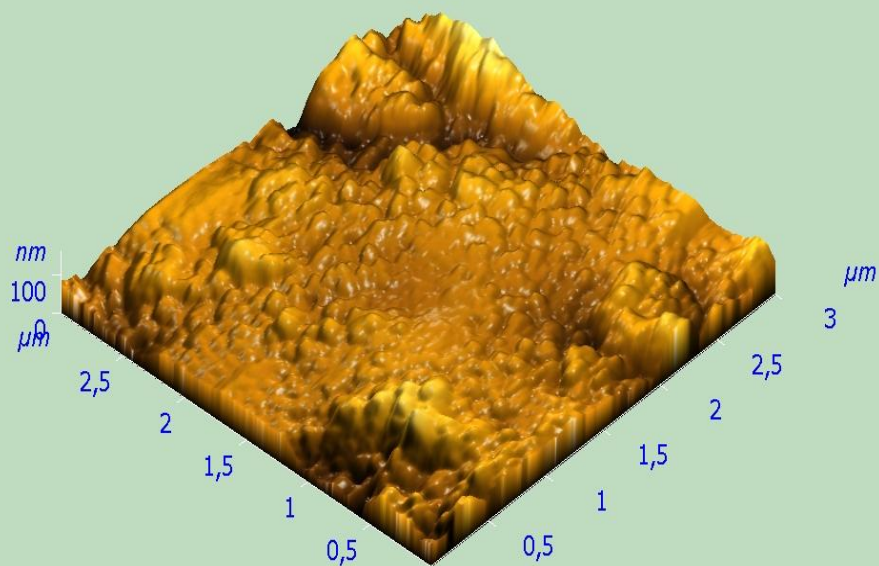
## Мезопористая боросиликатная пленка



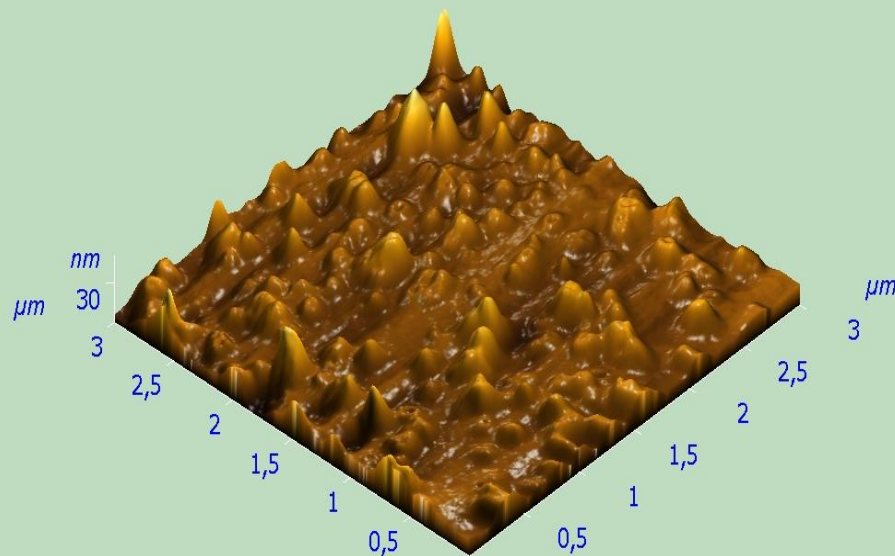
*Введение органических модификаторов в золи способствует изменению толщины и морфологии поверхности пленок.*

# Золь-гель пленки – источники диффузии редкоземельных элементов в полупроводниковые материалы

Без термообработки

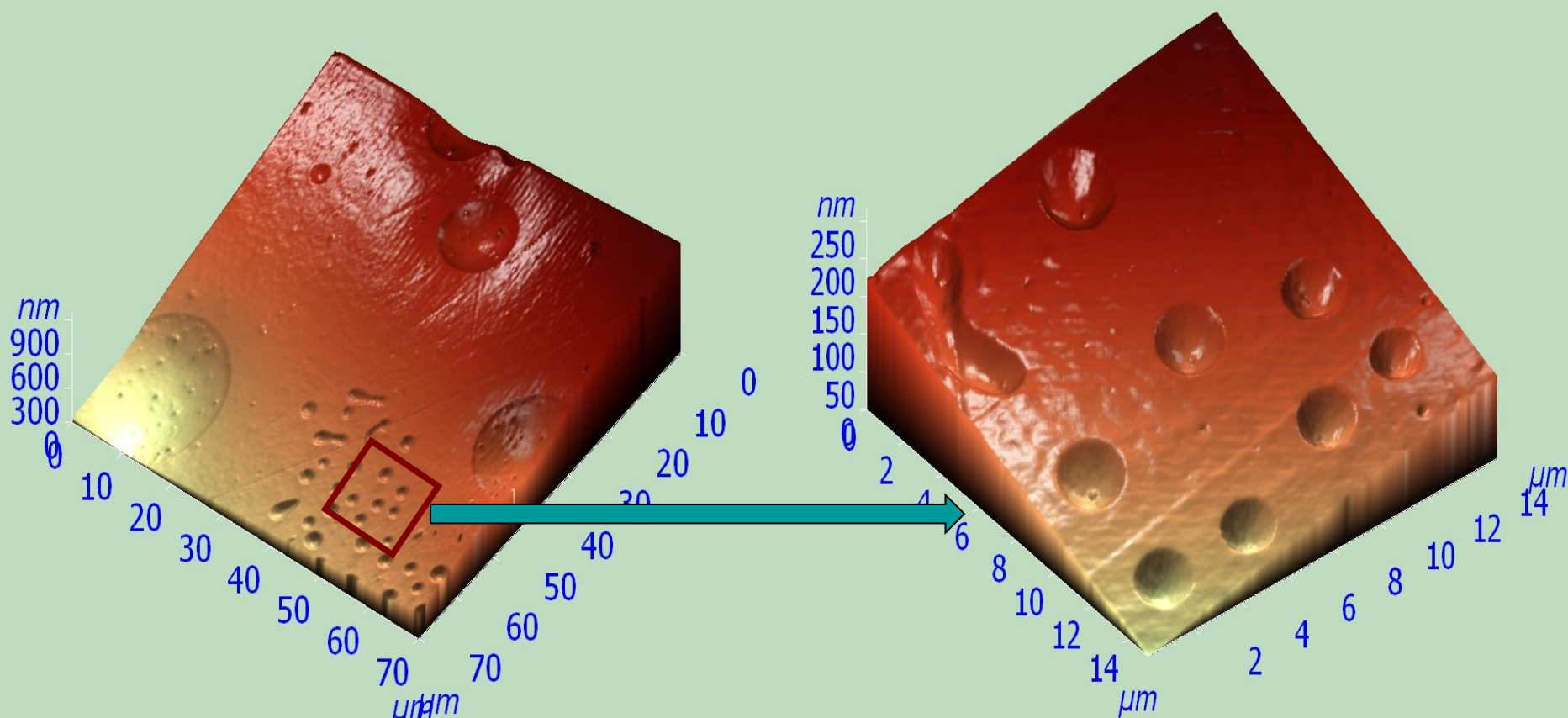


Термообработка при 500°C



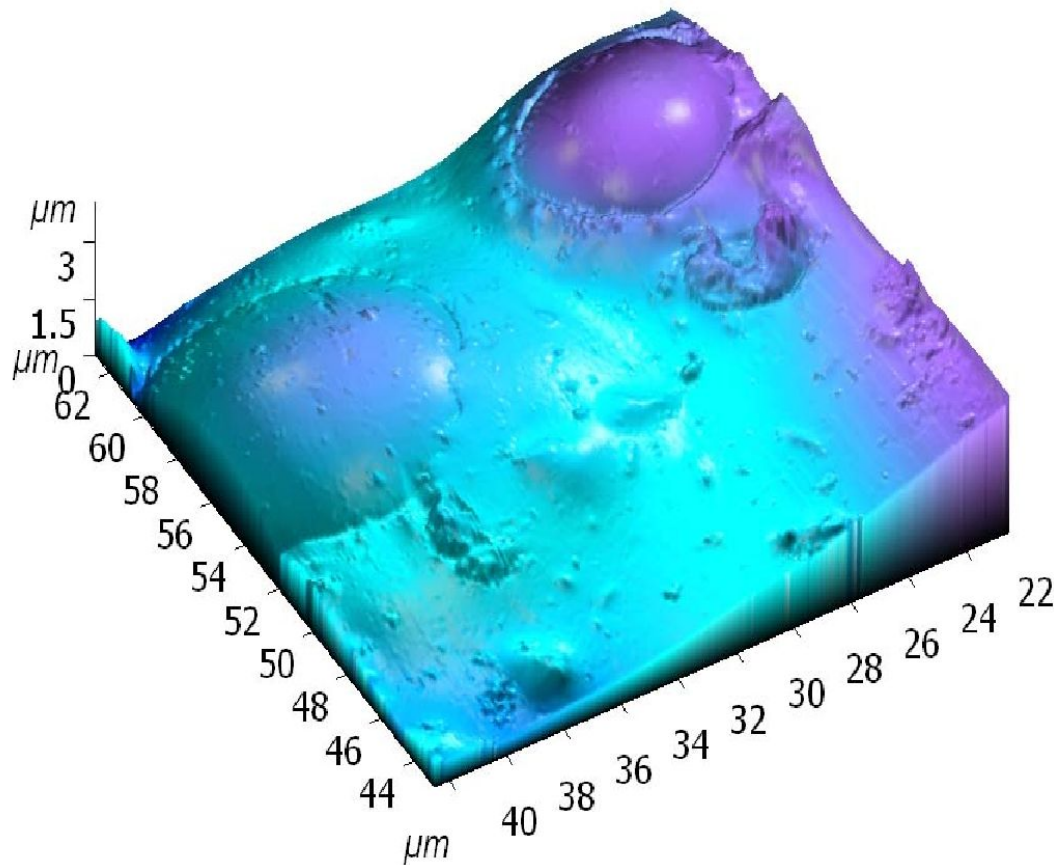
Разрыхление силикатной пленки, допированной гадолинием, в результате термообработки

# Введение углеродных нановолокон в золь-гель покрытия без использования поверхностно-активных веществ и У/З обработки



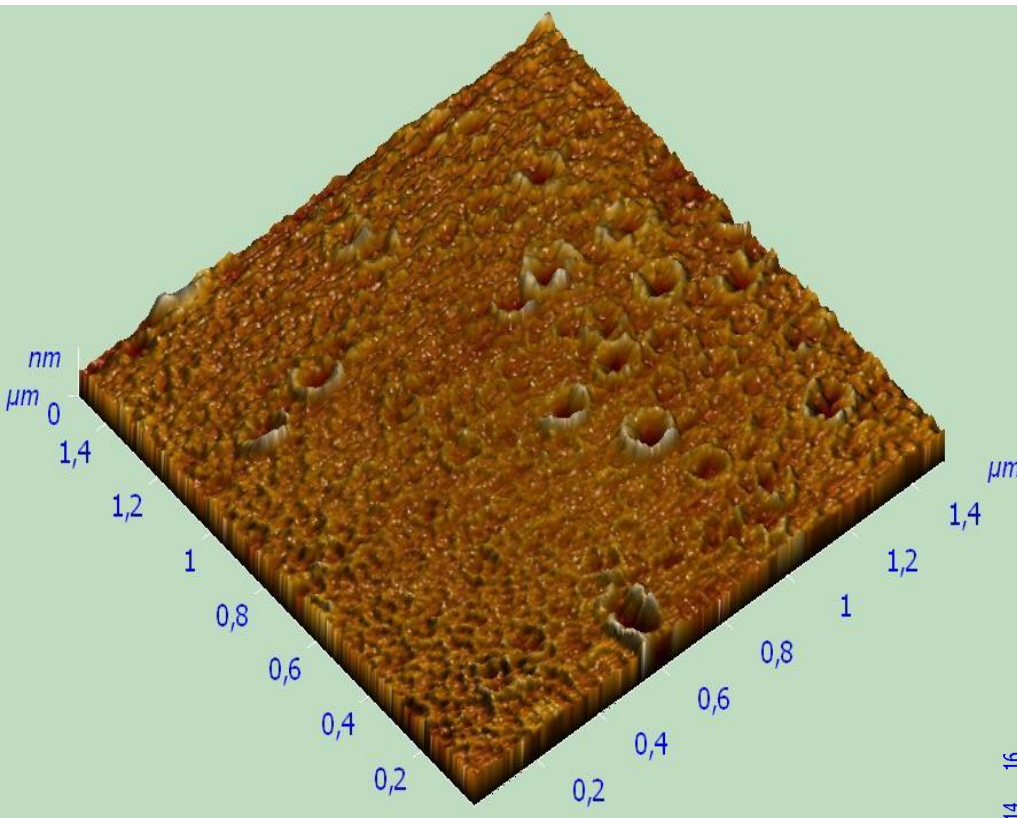
Шарообразные углубления, оставшиеся после клубков нановолокон

## Морфология органо-неорганического материала (стеклосферы в полимерной матрице)



**Алюмоборосиликатные стеклосферы возвышаются над поверхностью материала и покрыты органической связкой. Показано хорошее смачивание стеклосфер полимерной матрицей.**

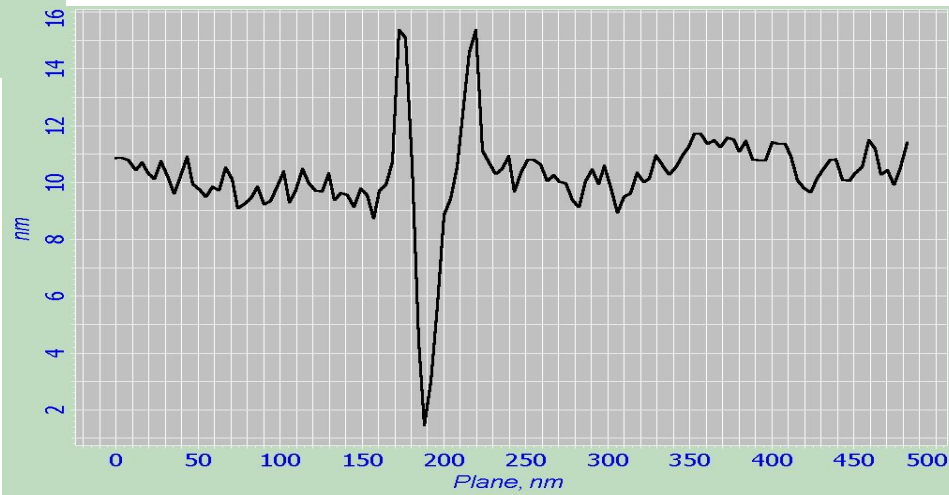
# Электретные пленки оксида тантала



Магнетронное реактивное  
напыление.

Биоимплантаты

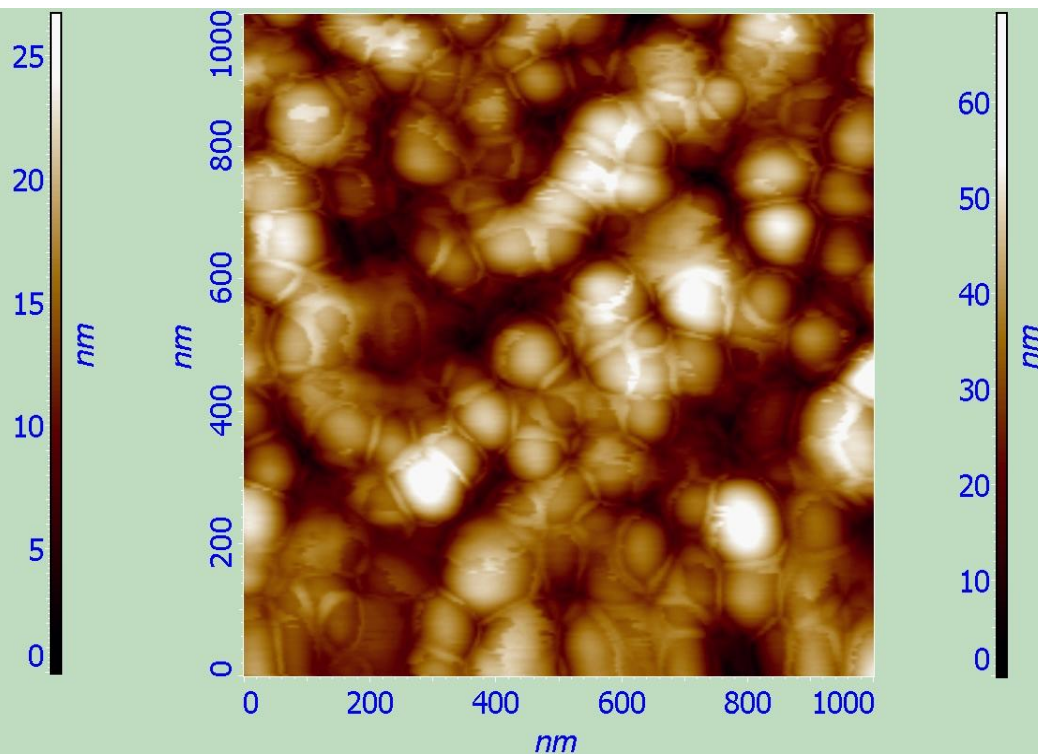
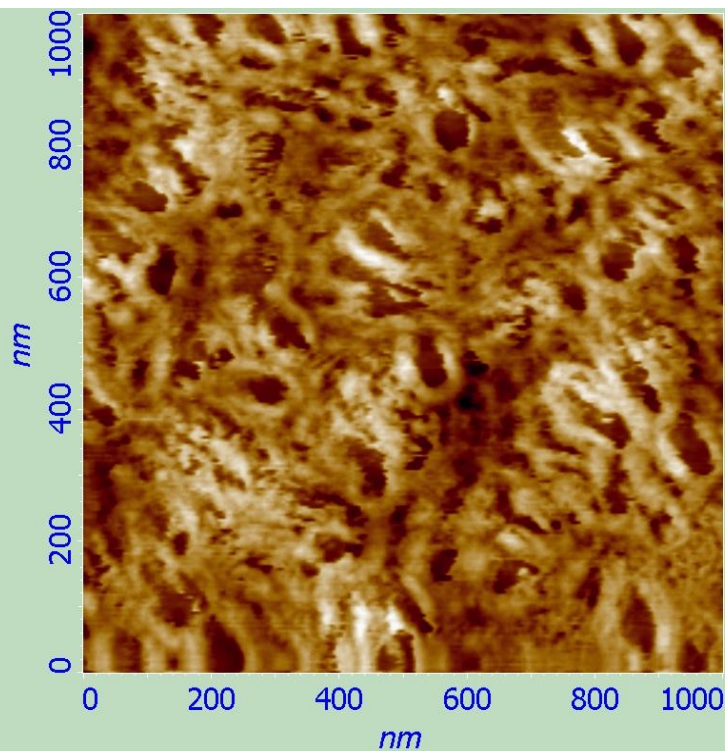
Кратеры в результате  
бомбардировки  
высокоэнергетичными  
ионами аргона



# Многослойные пленочные структуры

Магнетронное напыление  
Электретные свойства  
Биоимплантаты

Влияние подслоя на топографию пленки

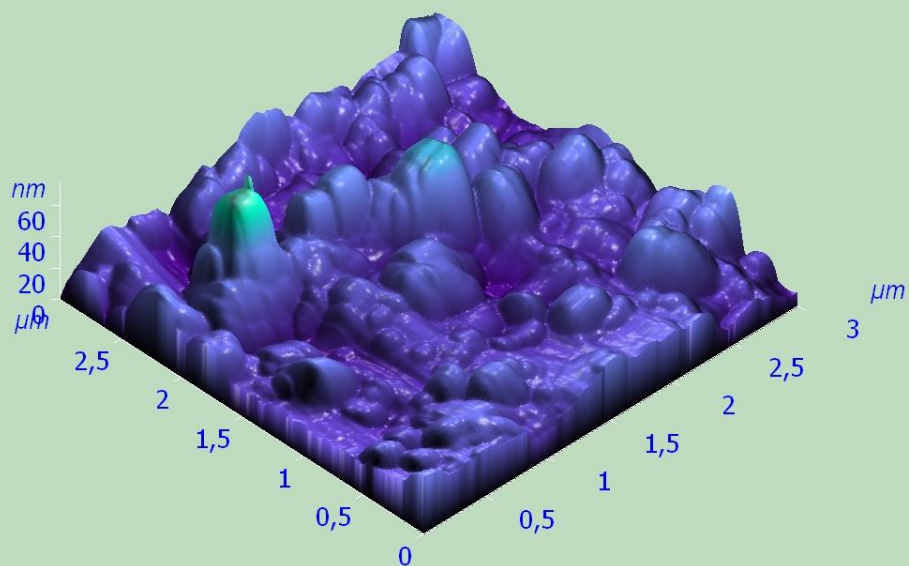


**Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ta / Si**

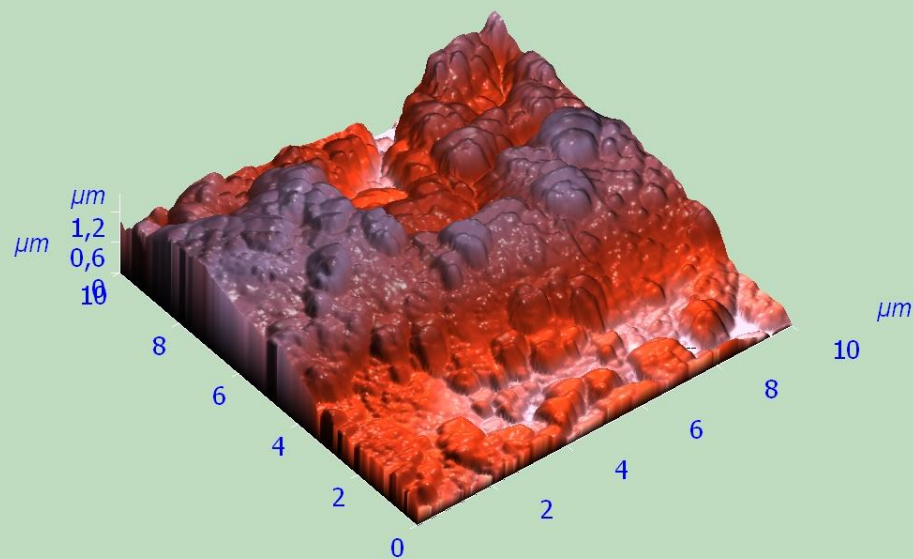
**Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ti / Si**



# Пленочные газовые сенсоры



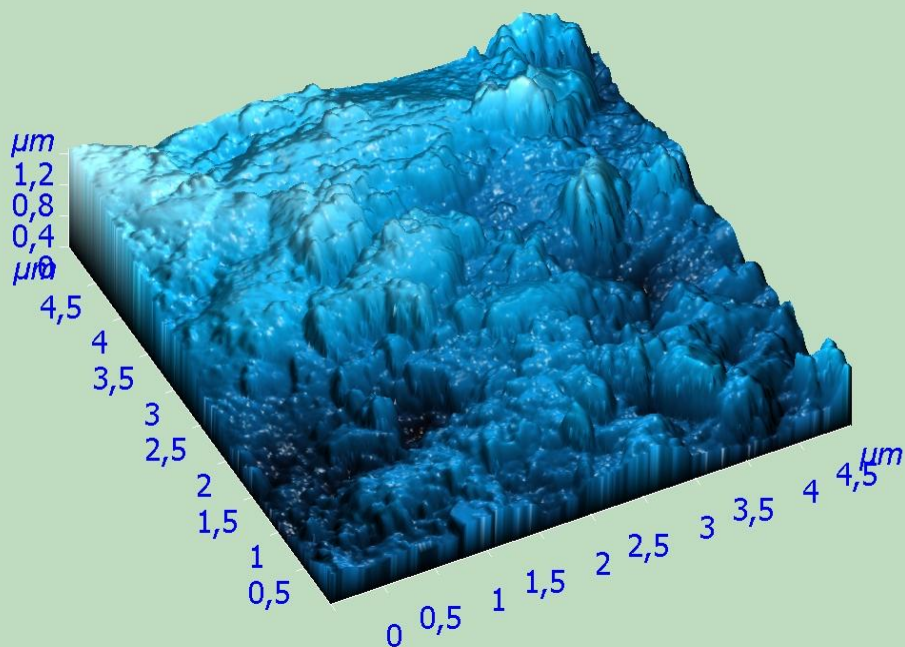
На основе PrO<sub>x</sub>



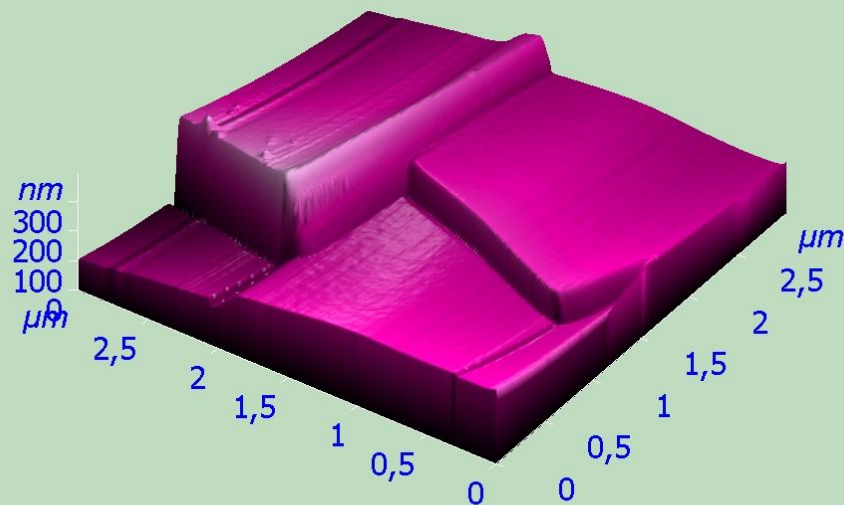
На основе CoO<sub>x</sub>

- Проблема “электронного носа”

# Кристаллы фианитов



Грань поликристалла  $\text{HfO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

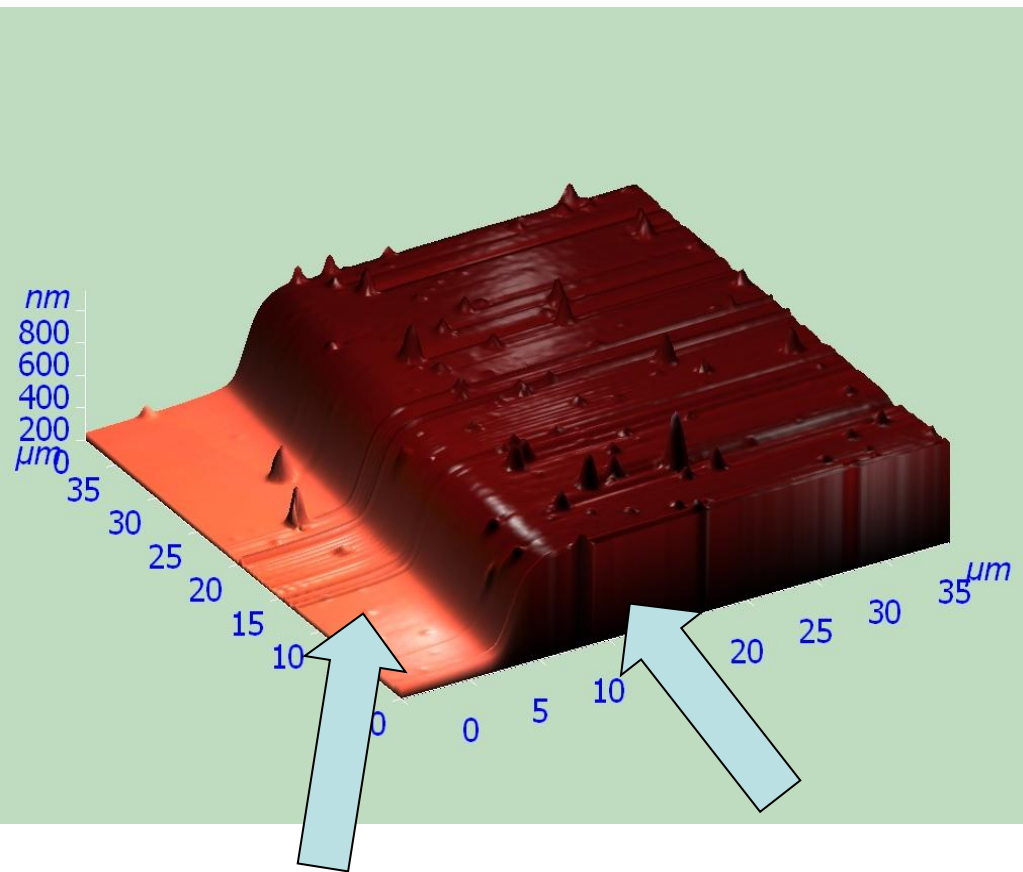


Кристаллические блоки  
фианита  $\text{CeO}_x(\text{Y}_2\text{O}_3)$

# Пленки $Zr_2Ln_2O_{7\pm x}$ , $Ln=Nb,Pr,La$

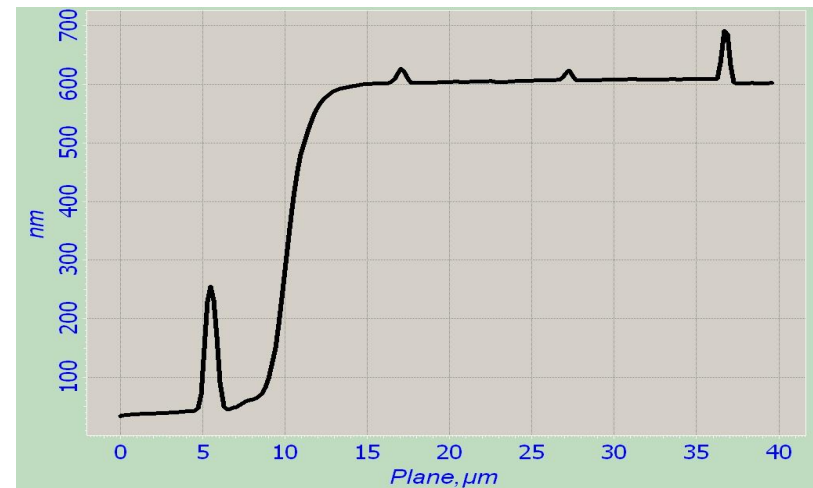
Электронно-лучевое напыление

Проводящие покрытия с  
электронной и протонной  
проводимостью,  
катализаторы

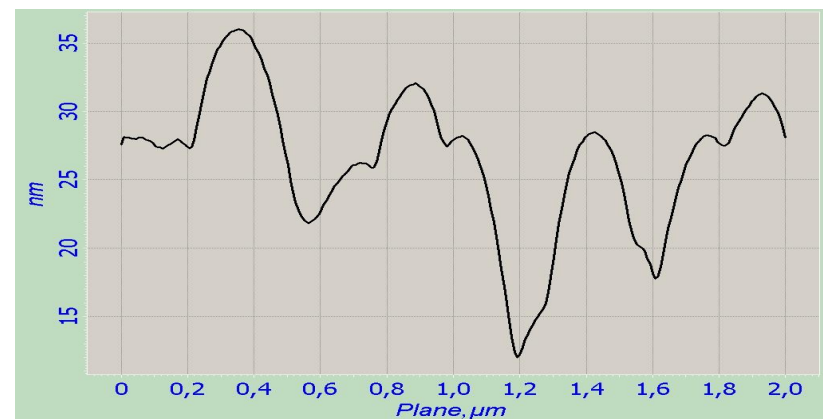
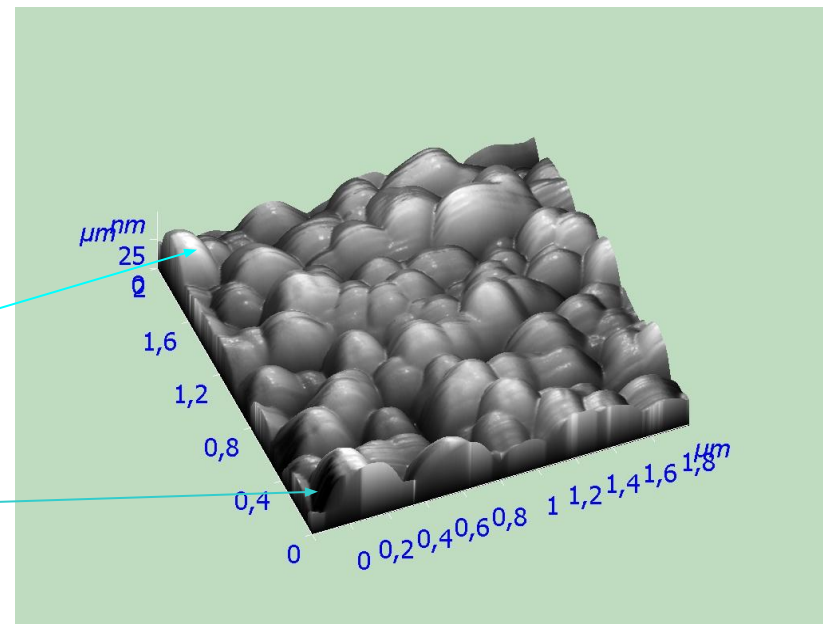
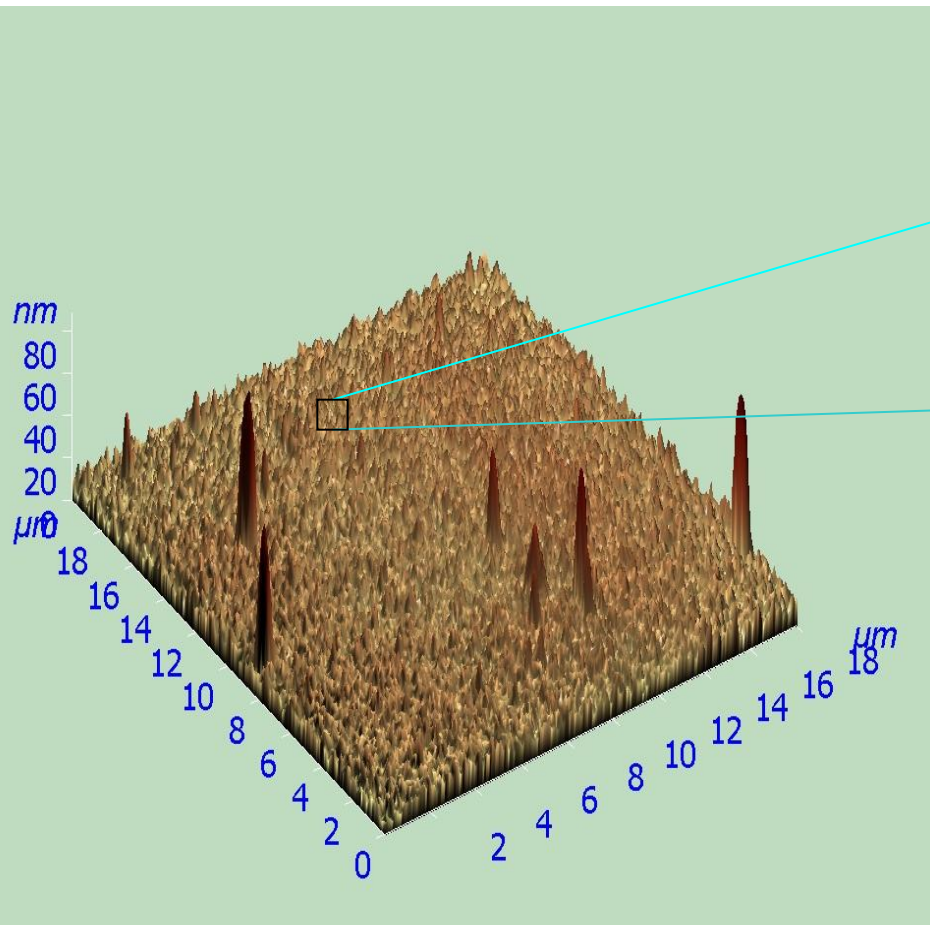


**Si-подложка**

**пленка**



# Пленки $Zr_2Ln_2O_{7\pm x}$ , Ln=Nb,Pr,La

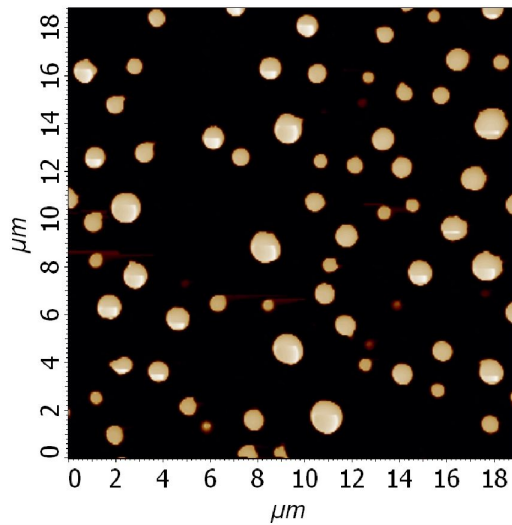


Видны отдельные частицы исходного материала  $H \approx 70-100\text{nm}$ ,  $D \approx 300-400\text{nm}$

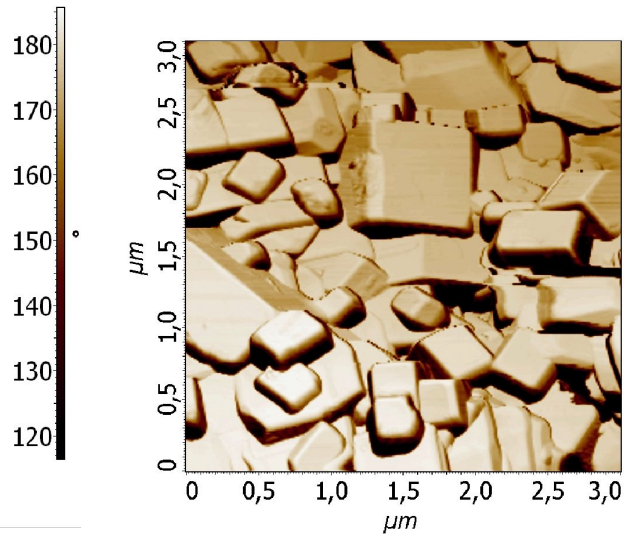
Структура аморфной пленки.  
Зерна  $H \approx 15-20\text{nm}$ ,  $D \approx 100-300\text{nm}$

# Частицы $\text{BaTiO}_3$ в силикатной связке

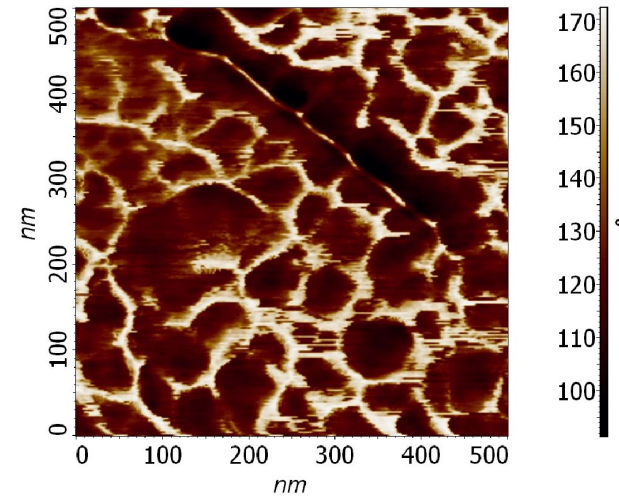
*Синтез в расплавах солей*



Микро-

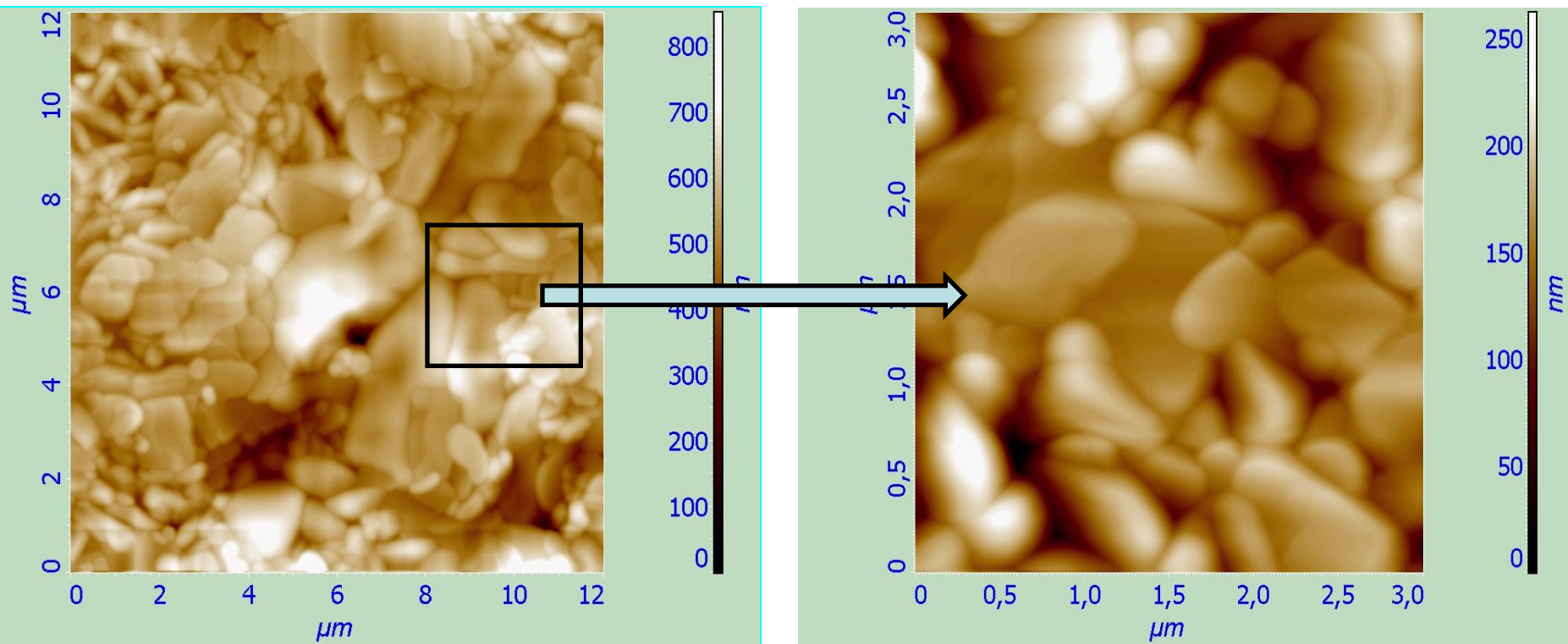


Ультра-



Нано-

# Спекание порошков титаната висмута (нагрев с печью, отжиг 1000°C, 15 мин)

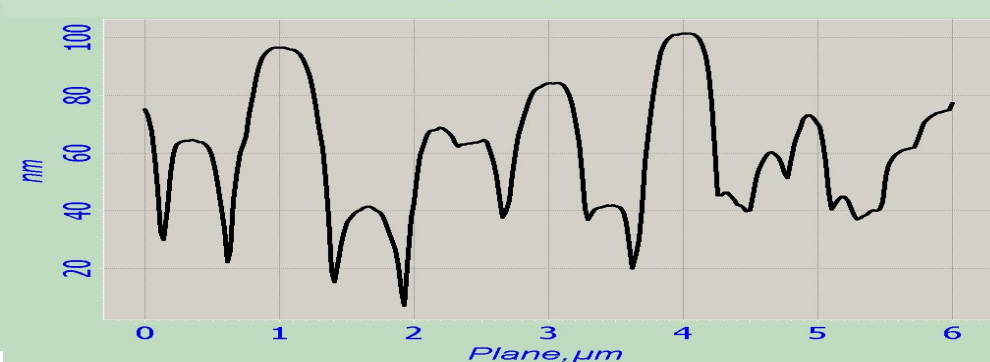
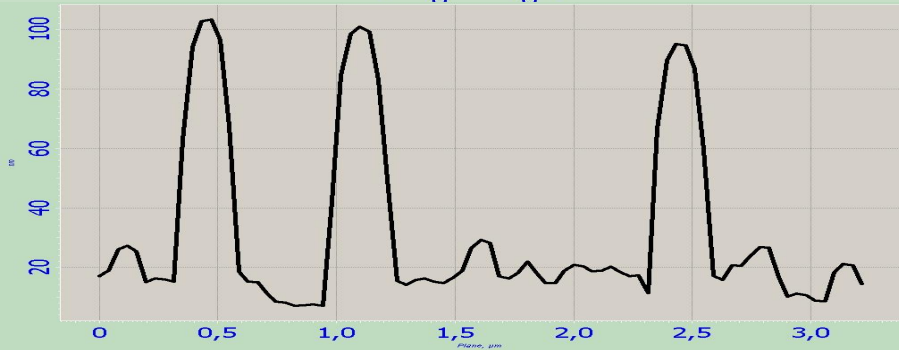
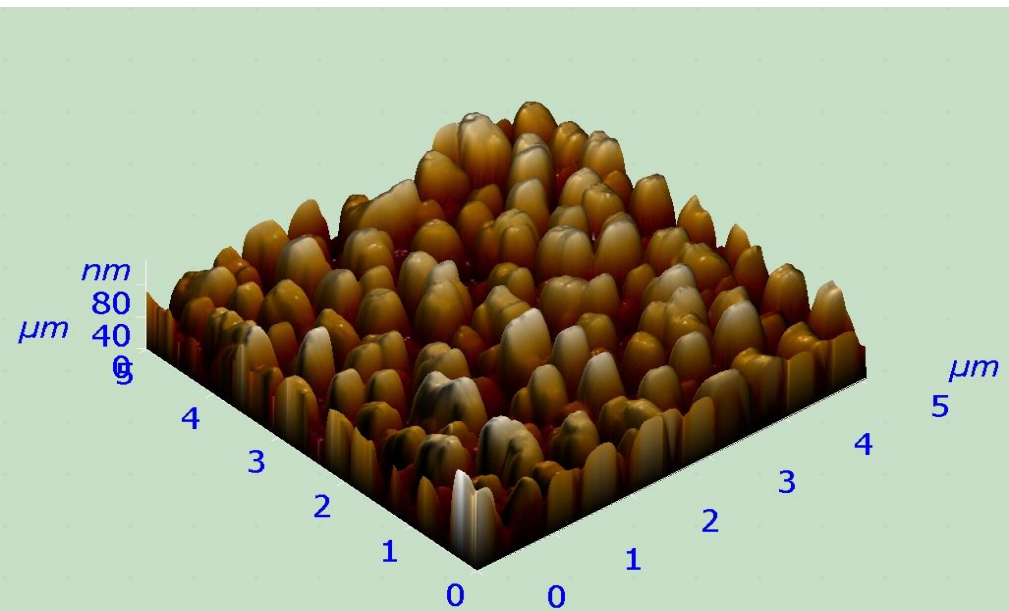
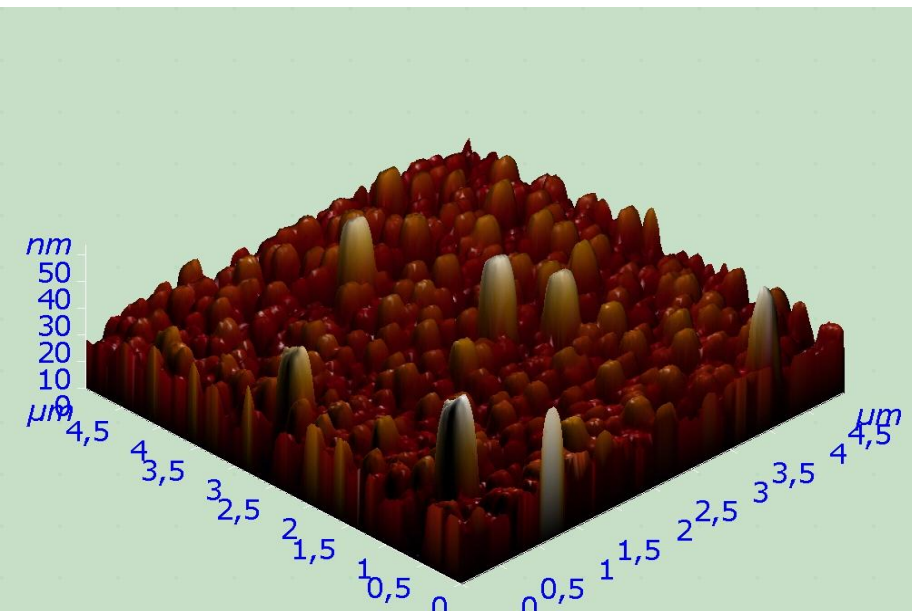


Укрупнение частиц в результате отжига от 100-200 нм до 2-3 мкм

# Влияние СВЧ обработки на топологию покрытия

Без СВЧ обработки

С использованием СВЧ обработки

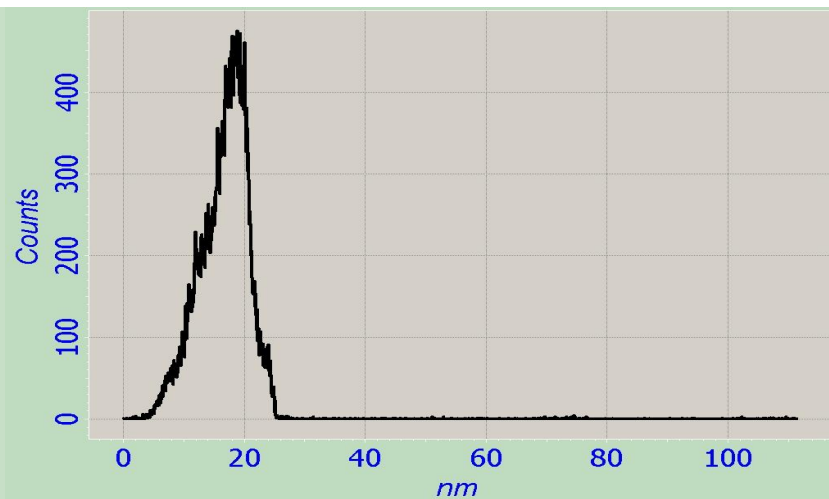
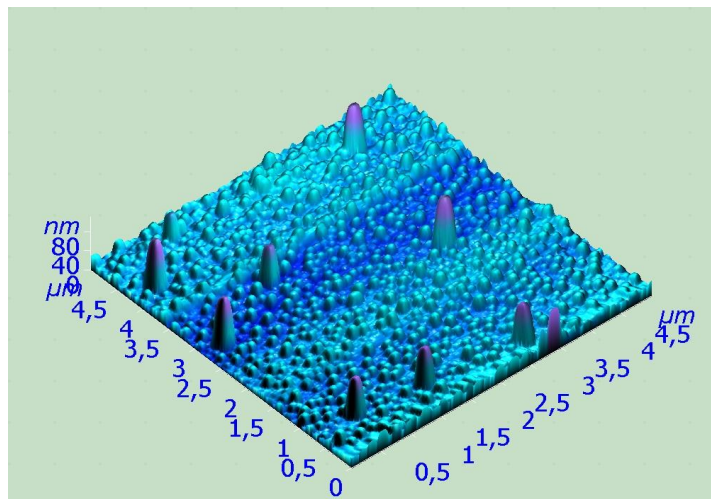


СВЧ обработка понижает общую шероховатость поверхности покрытия

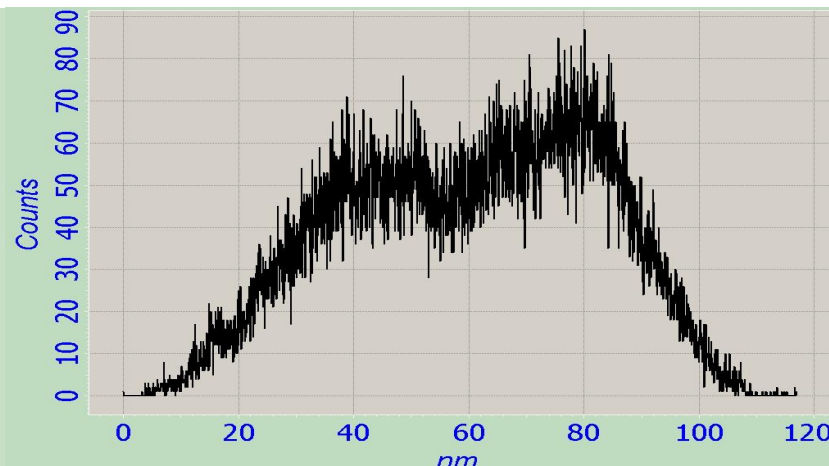
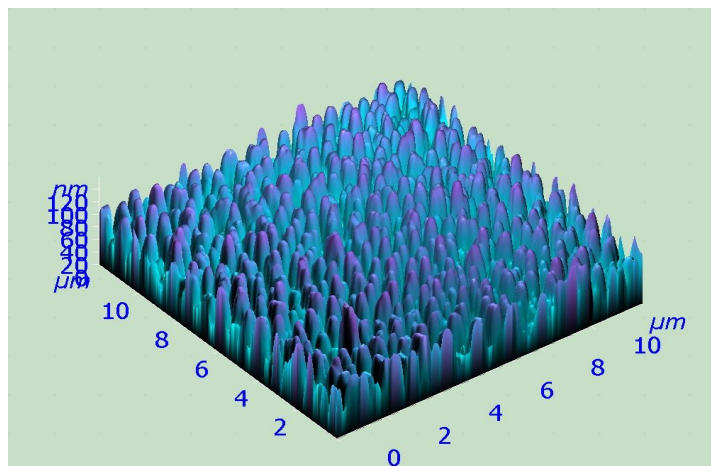
# Количественная характеристика шероховатости

## Влияние СВЧ обработки на шероховатость покрытий

Обработки  
нет



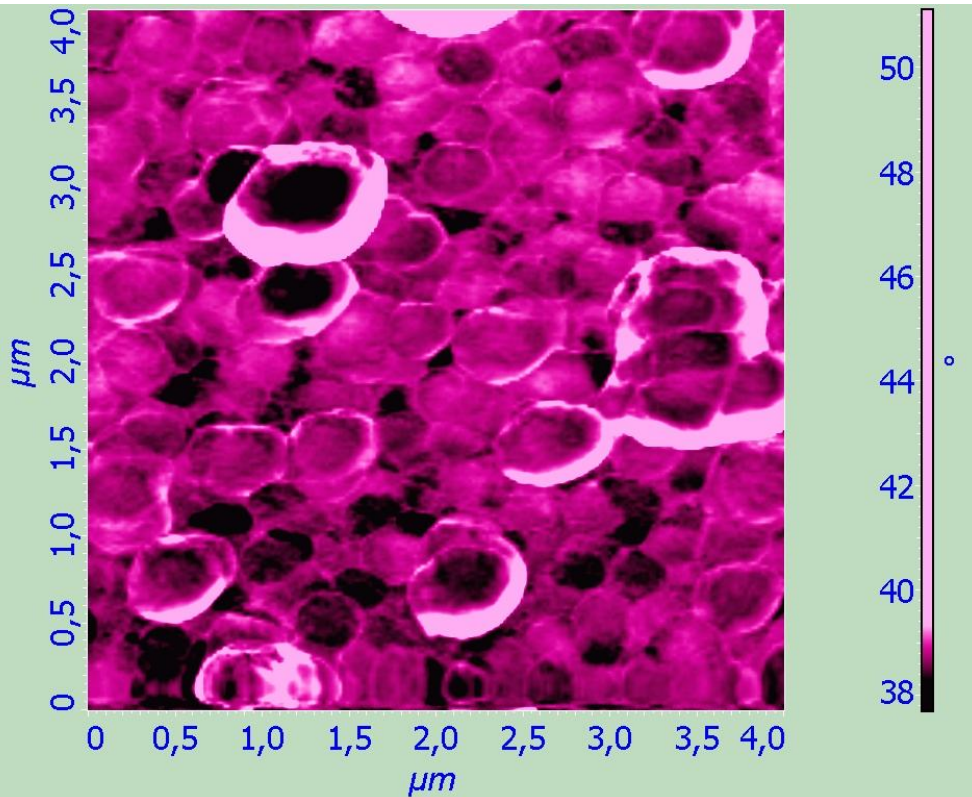
Обработка  
есть





# Частицы $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в силикатной матрице

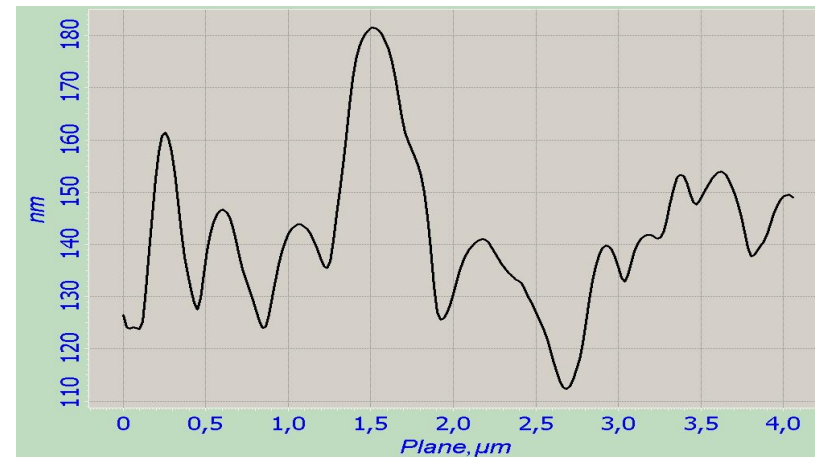
Степень защиты денежных знаков и ценных бумаг



Магнитные и оптические свойства

Размер частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

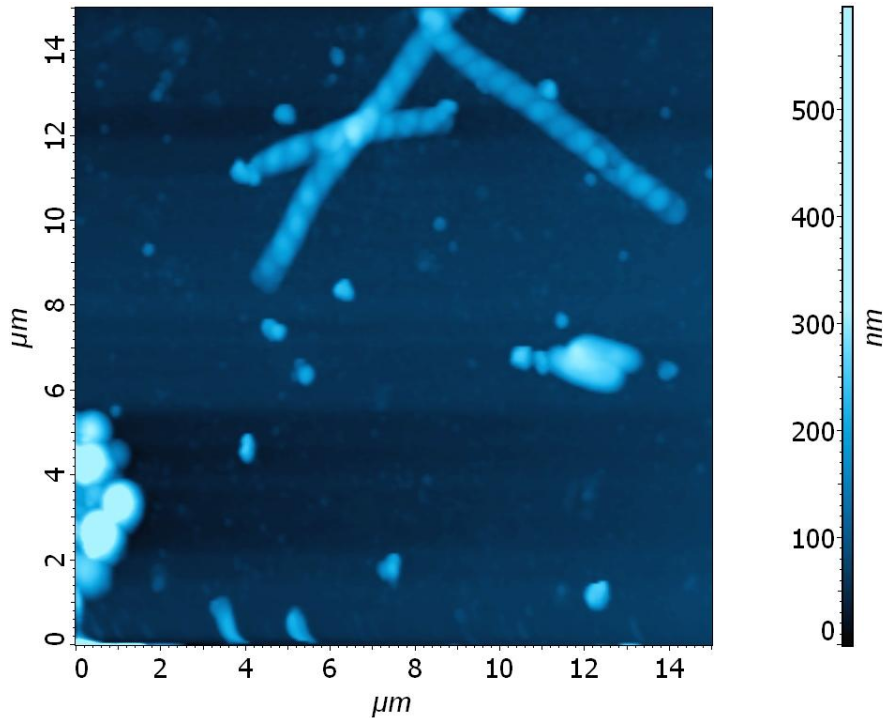
$D = 0.3-0.4 \text{ мкм}$ ;  $h = 70 \text{ нм}$



Плотная упаковка частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , низкая шероховатость поверхности  
Частицы прочно закреплены связкой, треки отсутствуют

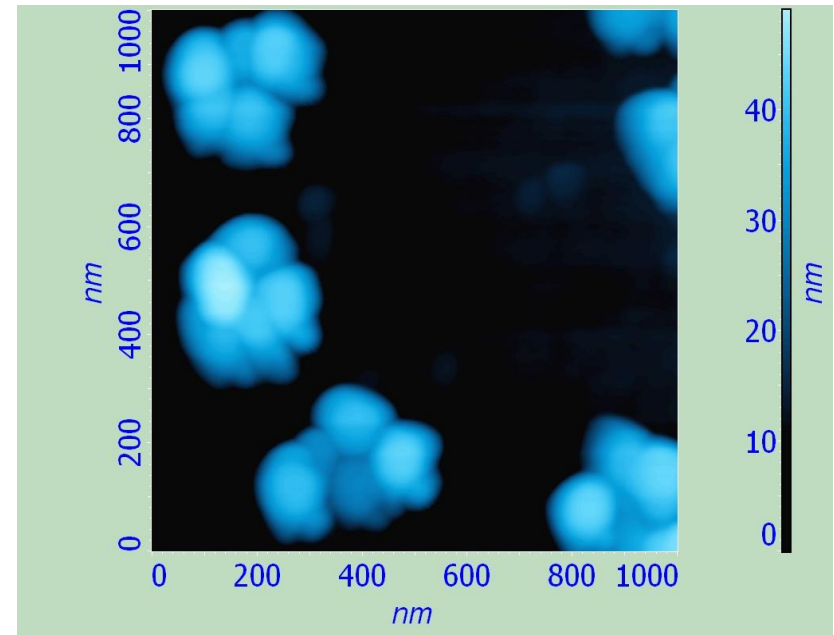
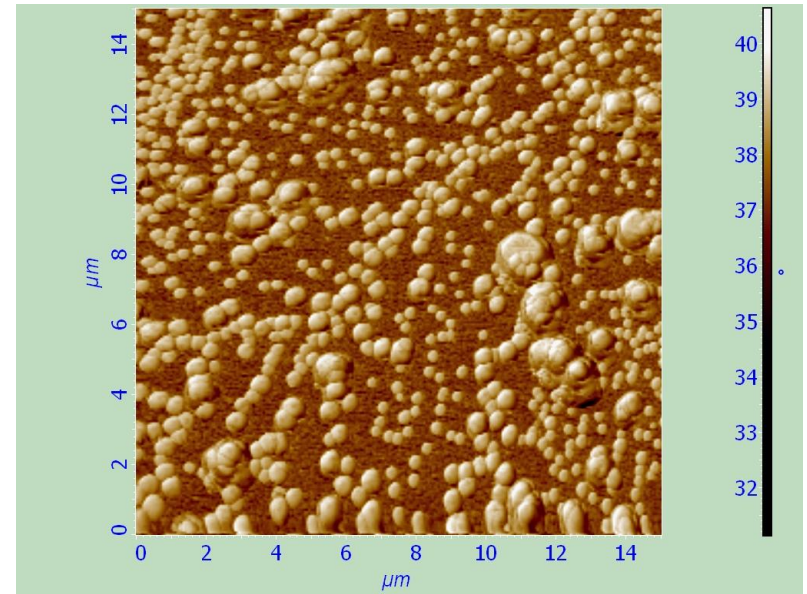
# Частицы $ZrO_2$ в силикатной матрице

## Агломерация наночастиц



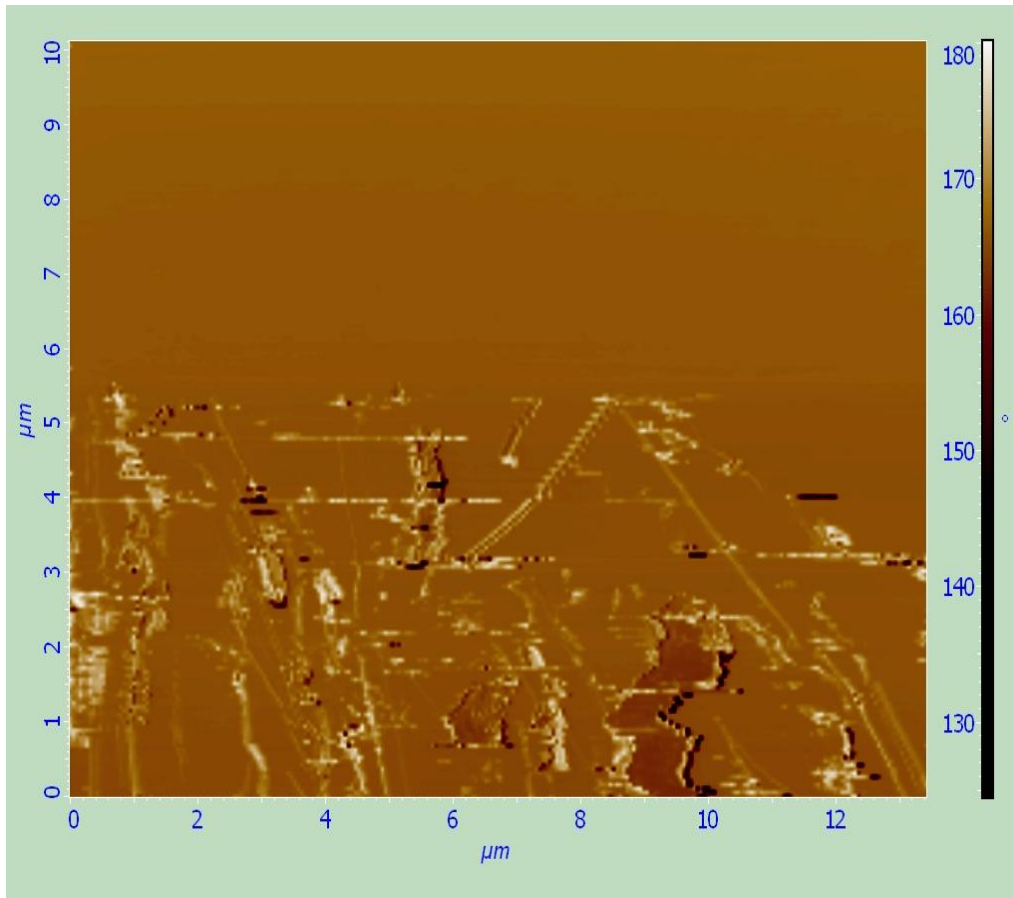
Цепочечные, ветвистые структуры из отдельных частиц и агломератов

Размер частиц  $ZrO_2 \sim 75$  нм

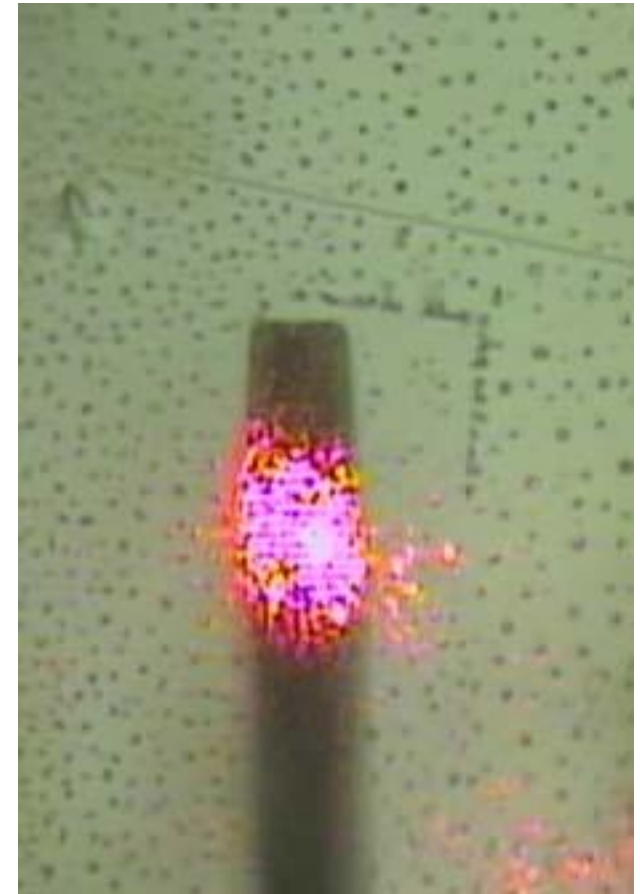


# Треки слабо закрепленных частиц

## *Проблема фиксации частиц*



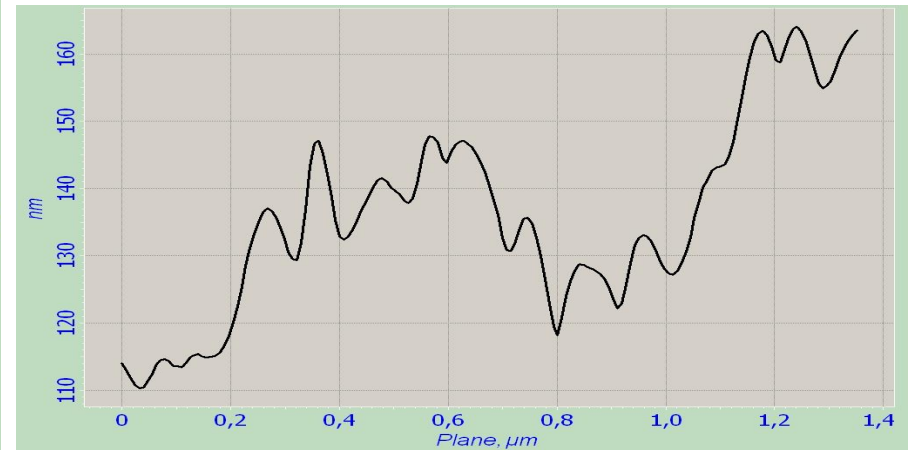
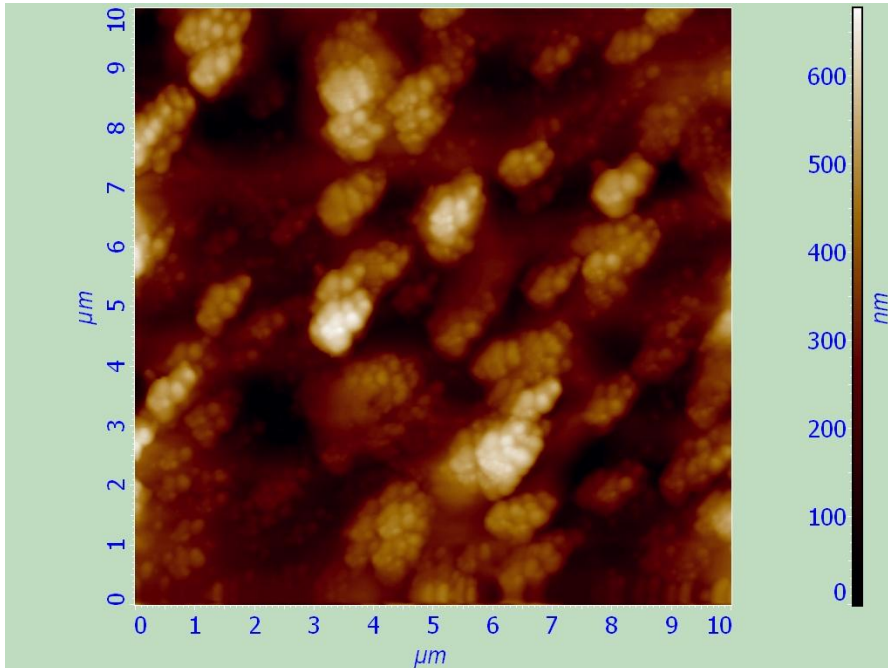
**АСМ изображения треков**



**Оптическое изображение скана с кантилевером**

# Характеризация порошковых наноматериалов

## *Проблема фиксации частиц*



**Частицы ZrO<sub>2</sub> закреплены силикатным золев**

**Размер частиц ZrO<sub>2</sub> ~ 75 нм**

**Размер частиц SiO<sub>2</sub> ~ 7 нм**



# Институт химии силикатов РАН

*Благодарим за внимание*

