

УДК 543.456+52-17

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ПО ИЗОБРАЖЕНИЯМ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ

И.В. Кухтевич, А.А. Евстапов

Получены изображения наноструктурированных пористых стекол методом конфокальной сканирующей лазерной микроскопии. Изображения свидетельствуют о наличии неоднородной структуры с разными оптическими свойствами. Осуществлена фильтрация изображений и построены гистограммы распределения интенсивности по оттенкам серого для отфильтрованных изображений. Проведен анализ зависимости высоты максимума гистограмм от времени термообработки стекол. Обсуждаются процессы, происходящие в стеклах при термической обработке.

Ключевые слова: наноструктуры, пористые стекла, конфокальная сканирующая лазерная микроскопия, фильтрация.

Введение

Перспективность применения наноструктурированных пористых стекол (НПС) в качестве функциональных элементов микрофлюидных устройств в аналитическом приборостроении [1, 2] вызывает необходимость оптимизации их состава и параметров структуры порового пространства.

Известно, что создание НПС базируется на явлении жидкостного фазового разделения (ликвации) в стеклообразующих оксидных щелочноборосиликатных (ЩБС) системах и процессе химического травления стекол с двухкаркасной структурой (двухфазных стекол), в результате которого получают высококремнеземные НПС со сквозными наноразмерными порами [3].

Для получения информации о характеристиках НПС, способствующей созданию стекол с оптимальным составом и требуемой структурой, применен метод конфокальной сканирующей лазерной микроскопии (КСЛМ). Этот метод является неразрушающим методом измерений, что дает возможность проводить многократные исследования на одних и тех же образцах НПС, а так же изучать пространственную структуру оптически прозрачных образцов (структуру в приповерхностном объеме) [4]. Разрешение метода КСЛМ составляет 0,2 мкм, что не позволяет непосредственно исследовать тонкую структуру НПС, но позволяет наблюдать отражение и рассеяние от структурных неоднородностей (т.е. изучать оптические свойства образцов) [5]. В работе показано, что подобный подход может быть использован для характеристики структуры НПС и изучения процессов, происходящих в стеклах при термической обработке.

В работе исследовались НПС НФФ-МАП, изготовленные из двухфазных стекол на основе стекла 8/70 (состав (мол. %) 7,6 Na₂O – 20,4 В₂O₃ – 71,9 SiO₂ – 0,1 Al₂O₃), модифицированного путем добавки оксида фосфора и фторид-ионов, прошедших тепловую обработку при 550°C в течение разного времени [6].

Экспериментальные исследования: получение КСЛМ изображений

На микроскопе Leica TCS SL (Leica, Germany) были получены изображения приповерхностного слоя образцов НПС НФФ-МАП с разным временем термообработки (выдержки образцов исходных двухфазных стекол при температуре 550°C), которые представлены на рис. 1. На изображениях не визуализируется непосредственно структура образца, а наблюдается картина, связанная с эффектами отражения и рассеяния на структурных неоднородностях. Отчетливо прослеживается изменение оптических свойств образцов в зависимости от времени термообработки исходного двухфазного стекла. По данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, термическая обработка стекол приводит к укрупнению фазовых неоднородностей структуры [6]. Полученные результаты подтверждают эти данные.

Построение гистограмм КСЛМ изображений

Чтобы охарактеризовать полученные изображения НПС НФФ-МАП, было решено построить гистограммы распределения пикселей на изображениях по оттенкам серого. Для построения гистограмм изображений, первоначально была проведена фильтрация методом свертки [7], т.е. усреднение каждой точки изображения по окрестности при помощи ядра свертки с целью удаления случайных шумов на

изображениях, и как следствие, для устранения резких пиков (выбросов) на получаемых гистограммах. В данном случае применялось ядро свертки вида $[010; 101; 010]$. Затем были построены гистограммы отфильтрованных изображений и произведена их отцентровка по максимумам, т.е. градация серого, обладающая самой большой интенсивностью (числом пикселей), устанавливалась в нуль по оси абсцисс (производилось смещение всей гистограммы на разность между нулевой градацией и градацией с максимальной интенсивностью). После проведения этих процедур были получены гистограммы, представленные на рис. 2.

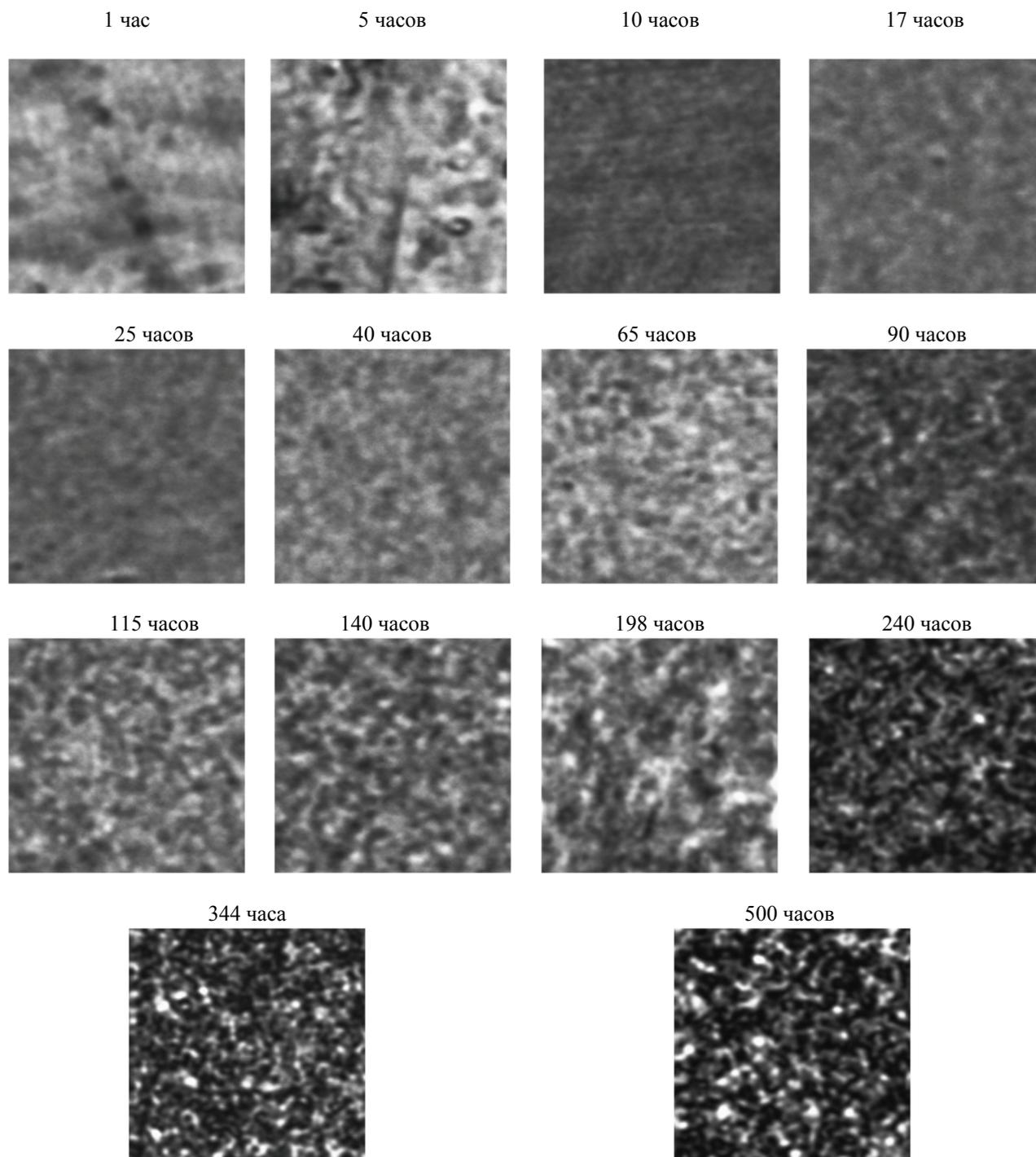
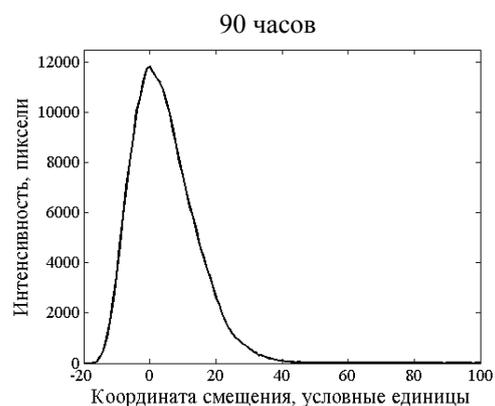
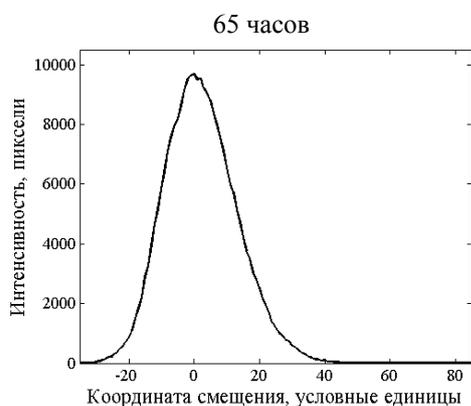
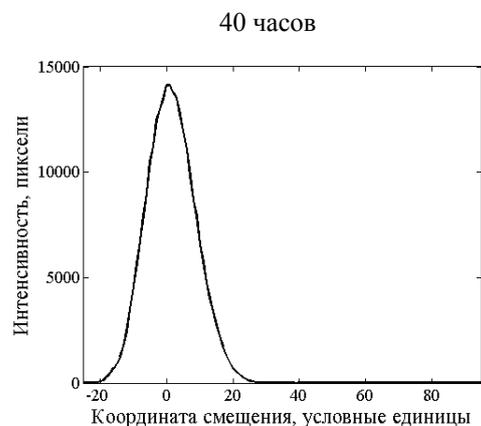
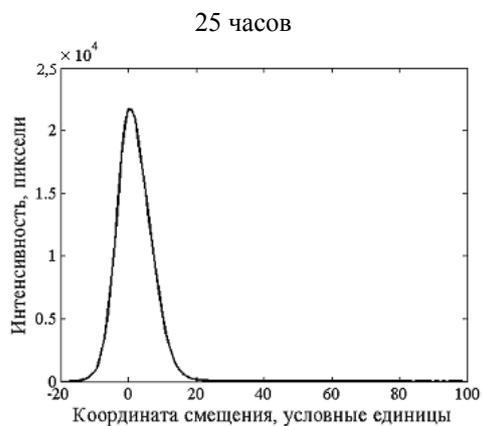
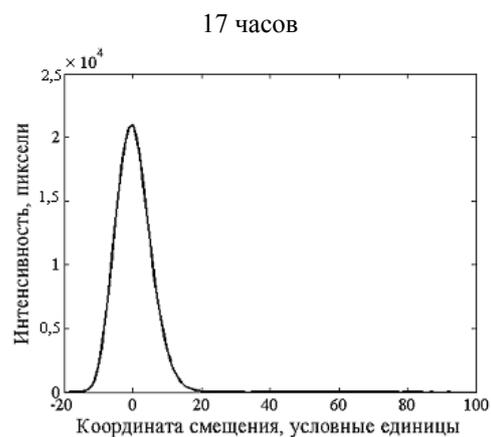
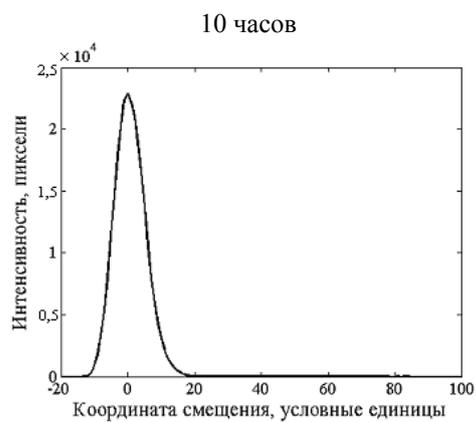
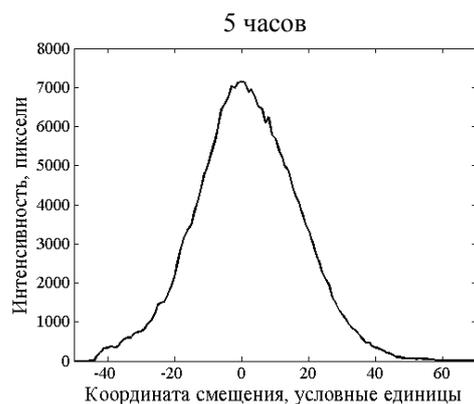
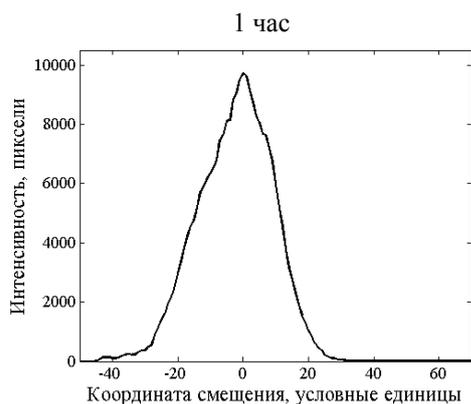


Рис. 1. Изображения НПС НФФ-МАП для разных времен тепловой обработки при 550°C, полученные на КСЛМ Leica TCS SL. Изображения имеют размер 15×15 мкм и разрешение 512×512 пикселей



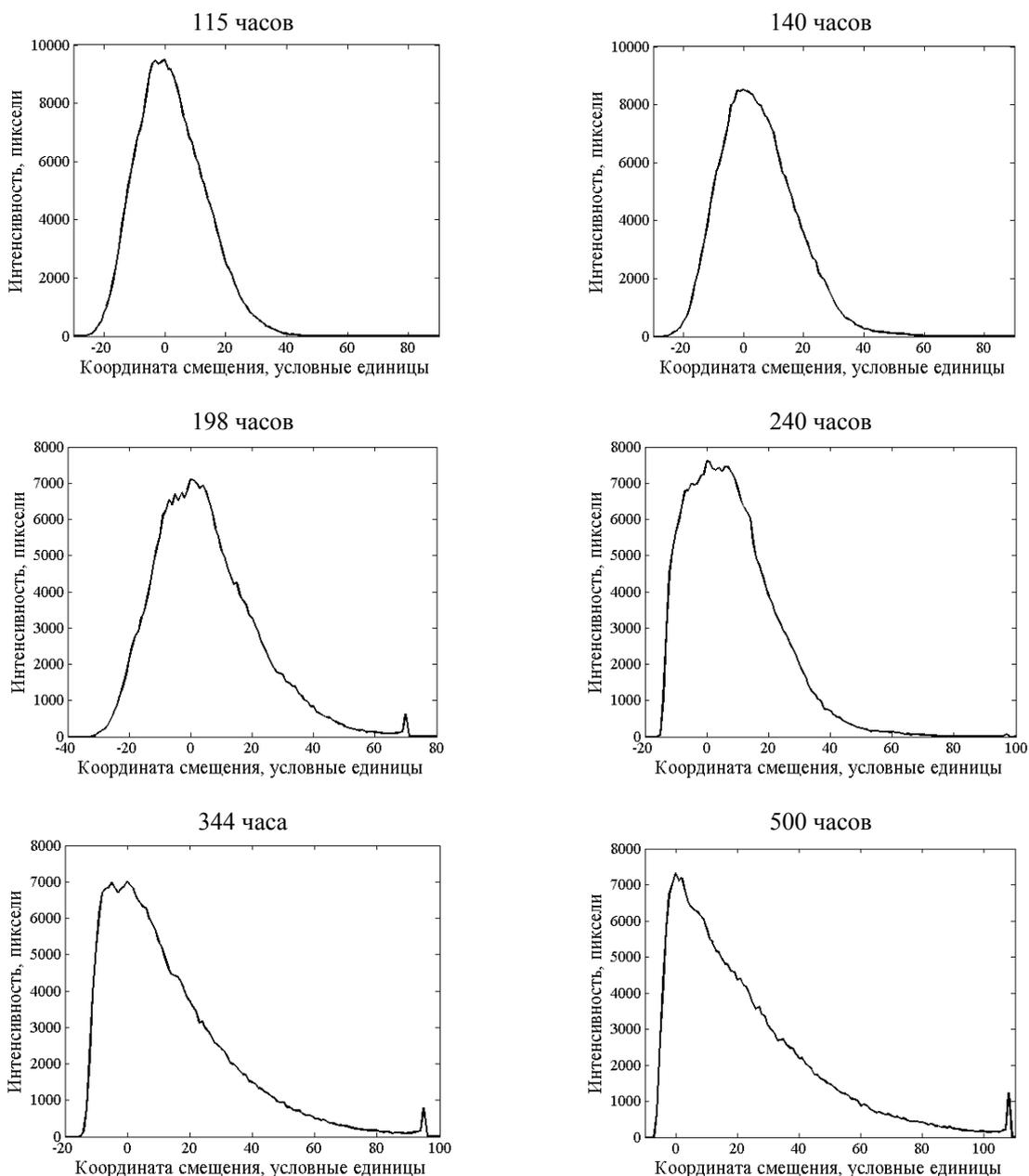


Рис. 2. Гистограммы отфильтрованных КСЛМ изображений НПС НФФ-МАП для разных времен тепловой обработки при 550°C. У всех гистограмм максимум находится в нуле по оси абсцисс (ось в условных единицах, так как было произведено смещение гистограммы по градациям серого). По оси ординат откладывается интенсивность (количество пикселей)

Отметим, что маленькие пики интенсивности, расположенные справа от максимума (в интервале от 60 до 110 по оси абсцисс) на гистограммах для отфильтрованных изображений НПС НФФ-МАП с временем термообработки 198, 240, 344 и 500 часов, свидетельствуют о том, что на изображениях имеются небольшие области засветки, вероятно, образованные вследствие сильного светорассеяния образцов.

Зависимость интенсивности максимума гистограмм от времени термообработки

При анализе гистограмм отфильтрованных КСЛМ изображений НПС НФФ-МАП, было обнаружено, что с изменением времени термообработки значительно изменяется интенсивность их максимумов. На рис. 3 приведена зависимость максимумов интенсивности гистограмм от времени термообработки образцов, на которой наблюдается максимум в интервале 10–25 часов термообработки, в области 65 часов – минимум, затем в районе 90 часов термообработки наблюдается еще один максимум, а со 198 часов термообработки наблюдается плавный переход на постоянный уровень.

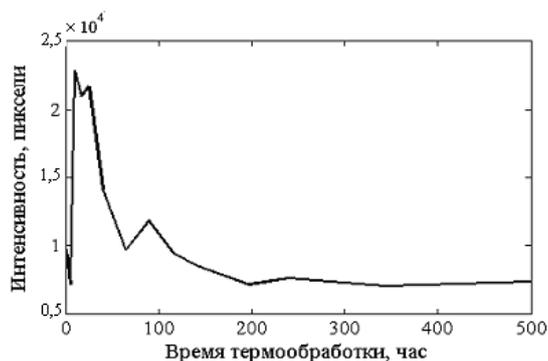


Рис. 3. Зависимость максимумов гистограмм отфильтрованных КСЛМ изображений НПС НФФ-МАП от времени термообработки

Заключение

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы и предположения.

1. Изображения НПС НФФ-МАП, полученные методом КСЛМ, показывают наличие изменений, которые происходят со структурой стекла при изменении времени термообработки (изображения НПС на рис. 1 претерпевают изменения от нечетких изображений до изображений с ярко выраженной пространственно-объемной структурой, что свидетельствует об изменении оптических свойств, происходящих вследствие структурных изменений).
2. Можно предположить, что максимумы и минимумы зависимости на рис. 3 свидетельствуют о фазовых трансформациях, происходящих при термической обработке в НПС [6]. Так, по-видимому, в районе 65 часов термообработки исходного двухфазного стекла наблюдается переход между двумя процессами: процессом фазового разделения (образование зародышей новой фазы, формирование двухкаркасной структуры) и процессом переконденсации, т.е. укрупнением фаз [8]. Об этом также можно судить по изображениям на рис. 1, на которых видно, как происходит формирование и укрупнение своеобразной структуры, а также по гистограммам (рис. 2), на которых после 65 часов термообработки проявляются отклонения от нормального закона распределения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-08-00733а) и отделения химии и наук о материалах РАН (проект ПФИ ОХНМ-02 РАН).

Авторы благодарят научного сотрудника лаборатории физической химии стекла Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН И.Н. Анфимову за изготовление образцов стекол.

Литература

1. Yao S., Santiago J.G. Porous glass electroosmotic pumps: theory // J. Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 268. – № 2. – P. 133–142.
2. Евстрапов А.А., Есикова Н.А., Рудницкая Г.Е., Антропова Т.В. Application of porous glasses in microfluidic devices // Optica Applicata. – 2008. – V. 38. – № 1. – P. 31–38.
3. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. – Л.: Наука, 1991. – С. 222–227.
4. Кларк Эшли Р., Эберхардт Колин Н. Микроскопические методы исследования материалов. – М.: Техносфера, 2007. – С. 211–218.
5. Евстрапов А.А., Есикова Н.А., Клоков М. В., Кухтевич И.В., Антропова Т.В. Исследование пористых стекол методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и оптической микроскопии ближнего поля // Научное приборостроение. – 2009. – Т. 19. – № 2. – С. 52–65.
6. Antropona Tatiana, Drozdova Irina, Kukhtevich Igor, Evstrapov Anatolii, Esikova Nadia. Application of high resolution microscopy and optical spectroscopy for study of phase separation in phosphorus- and fluorine-containing sodium borosilicate glasses // Optica Applicata. – 2010. – V. 40. – № 2.
7. Кларк Эшли Р., Эберхардт Колин Н. Микроскопические методы исследования материалов. – М.: Техносфера. – 2007. – С. 134–143.
8. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. – Л.: Наука, 1991. – С. 29–36.

Кухтевич Игорь Владимирович

– Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, инженер, ba@inbox.ru

Евстрапов Анатолий Александрович

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, an_evs@mail.ru