
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2019 г. Е. А. Соснов¹*, Т. С. Трубина¹, Д. А. Курдюков², А. А. Малыгин¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013 Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

*e-mail: Sosnov@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 17.07.18 г.

После доработки 14.02.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

Методами атомно-силовой микроскопии исследована морфология монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема с регулярной структурой пор. Определены размеры нанотрубок (внутренний диаметр – 2.6 нм, внешний – 4.8 нм, толщина стенки – 1.1 нм). Предложен способ оценки прочностных характеристик высокопористых материалов. Расчетный модуль Юнга нанотрубки вдоль ее оси равен 91.7 ГПа.

Ключевые слова: мезопористый кремнезем, атомно-силовая микроскопия, модуль Юнга

DOI: 10.1134/S0132665119050123

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов темплатного синтеза в последние 20–25 лет позволило разработать новые технологии получения пористых кремнеземных материалов со строго периодической структурой, различающихся как диаметром пор, так и взаимным расположением мезопор в пространстве. Кремнеземы марок MCM-41, SBA-15 имеют гексагональную структуру пор (пространственная группа $P6mm$), MCM-50 – ламеллярную (P2), а часть кремнезёмов – кубическую с различной степенью симметрии: MCM-48 – группа $Ia\bar{3}d$, SBA-16 – $Im\bar{3}m$, FDU-12 – $Fm\bar{3}m$ [1–4]. С развитием различных методов синтеза высокопористых неорганических матриц возникает необходимость контроля структурных характеристик материалов. Периодичность структурных фрагментов таких веществ можно выявить методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения или просвечивающей электронной микроскопией [5–7]. Определение размерных характеристик мезопор в настоящий момент возможно только косвенными методами при математической обработке гистерезиса, наблюдаемого в ходе адсорбционных измерений [7]. Перспективными для решения указанной задачи могут стать методы зондовой микроскопии, обладающие высокой (нанометровой) разрешающей способностью как в латеральном, так и в вертикальном направлении [8].

Цель данной работы – рассмотрение возможности создания методики с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ) для экспериментального определения структуры матриц с регулярной мезопористостью.

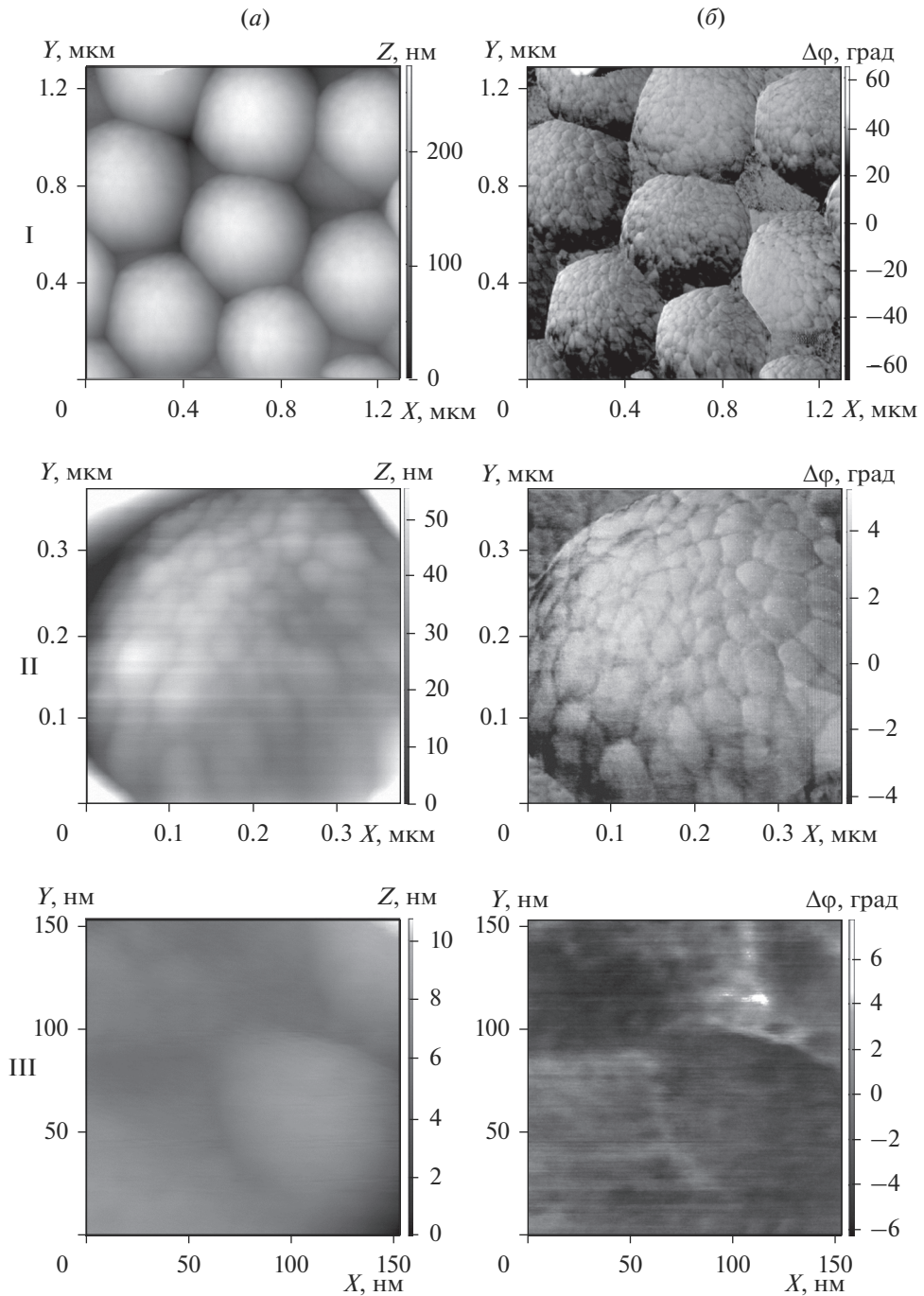


Рис. 1. АСМ-изображение частиц кремнезема с различным разрешением: топография (а), сканирование в режиме фазового контраста (б).

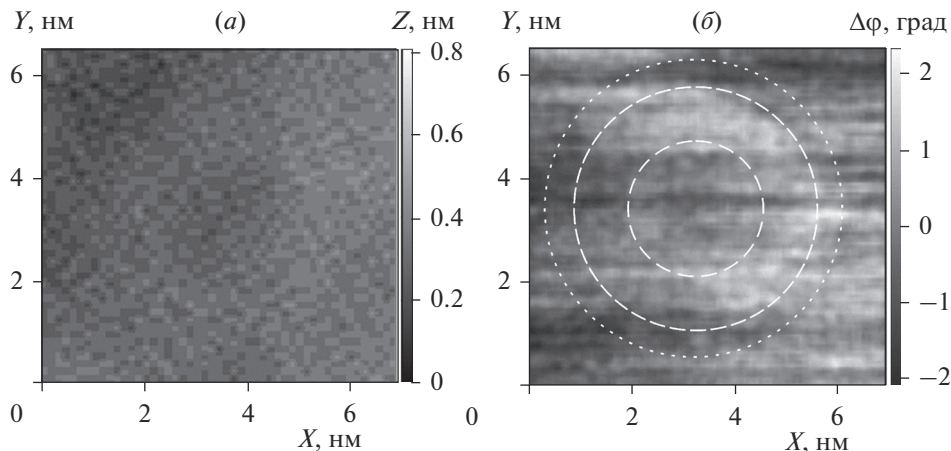


Рис. 2. Изображение отдельной кремнеземной нанотрубки: топография (а), сканирование в режиме фазового контраста (выделены границы участков) (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования осуществляли на монодисперсных сферических мезопористых частицах кремнезема (МСМЧК), синтезированных методом основного гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии алкиламина при 50°C . Гранулы аморфного SiO_2 диаметром $0.5\text{--}0.6$ мкм ($S_{\text{уд}} = 727$ м²/г, $V_{\text{пор}} = 0.48$ см³/г) обладают регулярной структурой мезопор. Методика темплатного синтеза включает в себя гидролиз $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\text{--}\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{NH}_3$ с использованием $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ в качестве структурообразующего агента, последующее агрегирование мицелл и термообработку органических материалов [9, 10].

Морфологию поверхности кремнезема изучали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов NSG-01S (НИИФП, Россия) с радиусом острия зонда (R_p) 4.0 нм. Высокопористые кремнеземы активно сорбируют воду из окружающей среды, образцы предварительно дегидратировали при 200°C . Исследования проводили в среде осушенного до точки росы ($T = -40^{\circ}\text{C}$) воздуха в условиях механической изоляции сканера и образца от воздействия внешней среды.

Образцы кремнезема сканировали в режимах топографии поверхности, дающей информацию о форме и геометрических характеристиках границы раздела, и фазового контраста (ФК) [11], позволяющего выявлять различия в составе и свойствах участков поверхности образца путем анализа вызываемых адгезионными взаимодействиями изменений фазового сдвига амплитудно-частотной характеристики кантилевера.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-изображения МСМЧК с различной степенью детализации представлены на рис. 1. Статистическая обработка крупномасштабных топографических изображений (рис. 1, I а) позволила оценить средний размер отдельных частиц SiO_2 , составляющий 0.535 ± 0.025 мкм. По мере уменьшения области сканирования частиц кремнезема (увеличении разрешения) (рис. 1, II–III) удается выявить на АСМ-изображениях на-

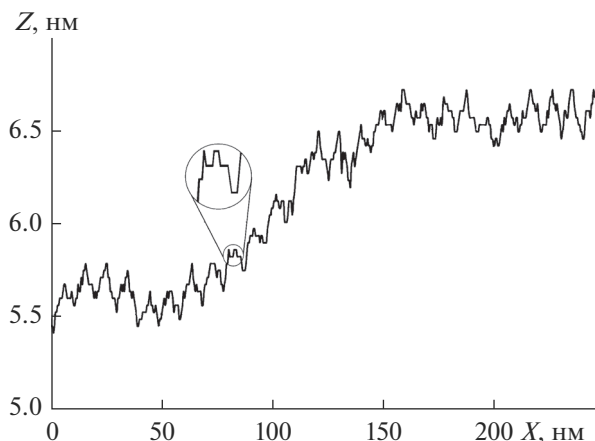


Рис. 3. Профиль АСМ-изображения поверхности частицы кремнезема.

нотрубки [9, 10], образовавшиеся в ходе темплатного синтеза. Сканирование в режиме ФК позволяет четко идентифицировать границы отдельных агрегатов (рис. 1, II–III б).

На изображениях, полученных при сканировании в режиме ФК, удастся выделить отдельные нанотрубки (рис. 2б).

Размер мезопор в МСМЧК можно оценить с использованием некоторых допущений и несложных расчетов. Предположим, что вкладом внешней поверхности кремнеземных гранул можно пренебречь (оценка доли внешней поверхности в общую поверхность для сферических пористых частиц представлена в Приложении 1). Удельную поверхность ($S_{уд}$) и объем порового пространства ($V_{пор}$) кремнезема можно выразить через размеры отдельных нанотрубок.

$$S_{уд} = \frac{2\pi RL}{m_{SiO_2}}, \tag{1}$$

$$V_{пор} = \frac{\pi R^2 L}{m_{SiO_2}}, \tag{2}$$

где R – радиус поры, L – общая протяженность нанотрубок, составляющих МСМЧК, m_{SiO_2} – масса образца кремнезема.

Получим соотношение:

$$\frac{V_{пор}}{S_{уд}} = \frac{\pi R^2 L}{2\pi RL} = R/2, \tag{3}$$

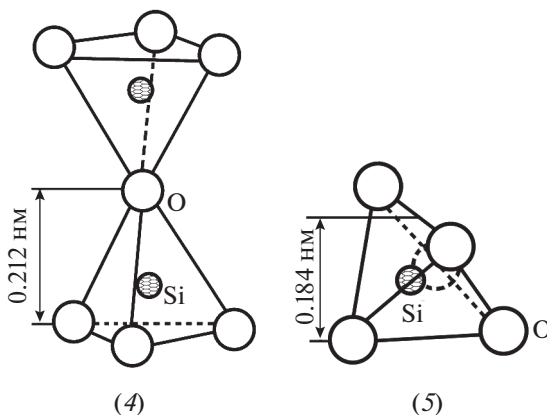
теоретический радиус мезопоры кремнезема составляет 1.32 нм.

Обработка представленного на рис. 2б АСМ-изображения позволила экспериментально оценить размеры отдельной кремнеземной нанотрубки: внутренний диаметр ~2.6 нм (что практически совпадает с расчетными результатами), внешний диаметр ~4.7 нм. Можно выделить еще одну область размером 5.7 нм, которая образовалась в результате деконволюции изображения объекта, выступающего над ровной поверхностью [12]. Исходя из известных формы и размера острия зонда (полусфера диаметром 8 нм) было определено, что торец нанотрубки (рис. 2), выступает над поверхностью кремнезема на ~0.3 нм.

Сопоставление размеров нанотрубки с сечением топографического АСМ-изображения поверхности МСМЧК (рис. 3) показало, что на сечении проявляется поровая структура с периодичностью ~ 9.5 нм, которая в 2 раза превышает размер отдельной нанотрубки определенной из данных рис. 2. В промежутках между порами наблюдаются локальные понижения топографии поверхности, не превышающие 0.1 нм (см. вставку на рис. 3). Указанные факты свидетельствуют о низкой прочности кремнезема и частичном разрушении в процессе сканирования устьев мезопор, что перекрывает доступ острию зонда к соседним кремнеземным нанотрубкам.

Учитывая строгую периодичность наблюдаемой на рис. 3 структуры (9.54 ± 0.12 нм), можно уточнить внешний диаметр отдельной нанотрубки, составляющий 4.77 ± 0.06 нм. В результате обработки АСМ-изображений определены размерные характеристики отдельных нанотрубок, составляющих МСМЧК: внутренний диаметр – 2.6 нм, внешний – 4.8 нм, толщина стенки нанотрубки – 1.1 нм.

Возможны два варианта взаимного расположения кремнийкислородных тетраэдров, составляющих стенки нанотрубки. В первом случае – при формировании “кристобалито-подобной” структуры (схема (4)), расчетная толщина монослоя тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ составляет 0.212 нм. Во втором реализуется послойное равномерное перекрывание мицеллы (схема (5)), толщина монослоя составляет 0.184 нм. В зависимости от структуры кремнийоксидной нанотрубки, стенка отдельной мезопоры должна содержать 5.2 или 6.0 монослоев $[\text{SiO}_4]$ (для схем (4) и (5) соответственно), причем формирование кремнезема по схеме (5) на наш взгляд более вероятно.



Исходя из экспериментально установленной толщины стенки отдельной нанотрубки, составляющей рассматриваемый кремнезем, оценим кажущуюся плотность полученного материала. Объем, занимаемый кремнийкислородными нанотрубками:

$$V_{\text{SiO}_2} = \pi(R + h)^2 L - \pi R^2 L, \quad (6)$$

где h – толщина стенки кремнеземной нанотрубки.

Тогда с учетом выражения (1)

$$\frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{SiO}_2}} = S_{\text{уд}} \left(h + \frac{h^2}{2R} \right). \quad (7)$$

Исходя из уравнения (7), расчетная кажущаяся плотность МСМЧК составляет 920 кг/м^3 , что существенно ниже, чем плотность кристаллических форм SiO_2 (кварца – 2650, тридимита – 2320, β -кристобалита – 2270 кг/м^3 [13]). Истинная плотность крем-

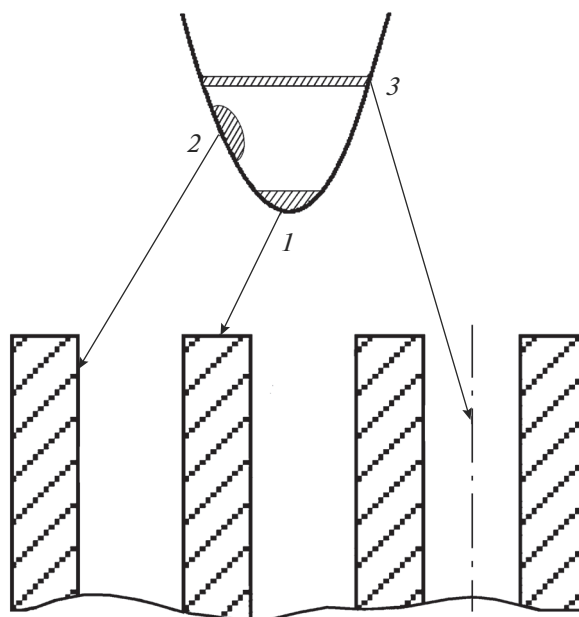


Рис. 4. Контактные площадки при АСМ-исследовании высокопористых материалов. Пояснения в тексте.

незема в МСМЧК, измеренная методом гелиевой пикнометрии, составила 2100 кг/м^3 [14]. Рассчитанное значение кажущейся плотности кремнезема в МСМЧК согласуется с известной моделью строения близкого по методике приготовления кремнезема SBA-15, где кольцевая область вокруг поры имеет меньшую плотность [15] вследствие проникновения в процессе формирования кремнезема в эту область цепей структурообразующего агента [16].

Существенное повышение чувствительности АСМ при сканировании высокопористых твердых тел в режиме фазового контраста связано, по-видимому, с особенностью взаимодействия острия зонда с различными участками поверхности образца (рис. 4). При сканировании ровных поверхностей, а также выступающих торцов трубчатых структур зонд взаимодействует с поверхностью своим острием (рис. 4, участок 1); площадь контакта зонда с материалом при этом практически неизменна и, в соответствии с решением контактной задачи теории упругости (“задачи Герца”) [17], определяется прочностными характеристиками зонда и исследуемого материала.

При сканировании острием зонда поры можно выделить два участка поверхности с разным режимом взаимодействия: вблизи стенки поры зонд взаимодействует с материалом участком боковой поверхности острия зонда (рис. 4, участок 2); в центре поры зонд касается ее горловины со всех сторон, зона контакта зонда с материалом приобретает вид кольца (рис. 4, участок 3).

Возможность наблюдения в режиме ФК границ отдельных мезопор вызвана различиями в площади контакта (и, соответственно, энергии адгезионного взаимодействия) зонда с поверхностью.

Оценим размеры контактных площадок. Сдвиг фазы колебаний кантилевера и энергия взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью связаны выражением [12]:

$$\sin\varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 A_0} + \frac{QE_{PS}}{\pi k A_0 A}, \quad (8)$$

где φ – фазовый сдвиг; k – коэффициент жесткости кантилевера; Q – добротность кантилевера; A_0 , A – возбуждаемая и рабочая амплитуды колебаний острия зонда; ω_0 , ω – собственные частоты колебаний зонда в вакууме и в рабочей среде (воздух); E_{PS} – энергия взаимодействия зонда с поверхностью, величина которой, в случае гомогенного материала, определяется площадью контакта зонда АСМ с образцом ($E_{PS} = f(S)$). Таким образом,

$$\frac{S_i}{S_j} = \frac{E_{PS_i}}{E_{PS_j}} = \frac{\sin\varphi_i - \frac{\omega A}{\omega_0 A_0}}{\sin\varphi_j - \frac{\omega A}{\omega_0 A_0}}. \quad (9)$$

Расчеты, выполненные на основании экспериментально измеренных характеристик зонда ($\omega_0 = 131.51$, $\omega = 131.51$ кГц; $A_0 = 560$, $A = 280$ нм) и данных, представленных на рис. 2б, позволили в условиях неизменности кантилевера оценить соотношение размеров контактных площадок зонда с образцом в ранее рассмотренных случаях (рис. 4) как $S_1 : S_2 : S_3 = 1 : 1.006 : 1.033$.

Радиус острия используемого зонда (NSG-01S) превышает размеры анализируемых мезопор, контакт зонда с поверхностью ограничивается сферической частью острия без участия его конической части (т.е. зонд может быть представлен полусферой диаметром 8.0 нм). Анализ сечений, представленных на рис. 3, показал, что в центре обнаруженных пор зонд способен погружаться на 0.337 нм. Высота сегмента шара, радиус основания которого составляет 1.32 нм, – 0.224 нм, т.е. зонд, погружаясь в центре отдельной поры кремнезема, имеет кольцевую контактную площадку, соответствующую разнице поверхностей сегментов шара $\varnothing 8.0$ нм с высотами 0.337 и 0.224 нм, составляющую $S_3 = 2.84$ нм². Тогда размеры контактных областей S_1 и S_2 составляют 2.75 и 2.77 нм² соответственно.

Поскольку S_1 соответствует площади контакта зонда и поверхности исследуемого материала в контактной задаче теории упругости (“задаче Герца”), можно оценить прочностные характеристики кремнезема вдоль оси кремнийоксидных нанотрубок.

В случае малых диссипативных сил, действующих на зонд АСМ, максимальная скорость перемещения острия зонда (v_{\max}) в колебательных методиках может быть определена как [18]:

$$v_{\max} = F_0 / \mu_g, \quad (10)$$

где F_0 – сила, возбуждающая вынужденные колебания зонда; μ_g – коэффициент динамической вязкости среды (воздуха).

Величину F_0 можно определить исходя из амплитуды колебаний и характеристик зонда [18]:

$$F_0 = A_0 m \omega_0^2, \quad (11)$$

где m – масса консоли с острием на конце.

При $A < A_0$, скорость движения зонда в момент контакта с поверхностью исследуемого материала можно определить из соотношения:

$$v = v_{\max} \cos(\arcsin(A/A_0)). \quad (12)$$

Тогда импульс (p), передаваемый зондом образцу в момент касания поверхности, равен:

$$p = mv. \quad (13)$$

Поскольку скорость в момент касания изменяется от максимального значения до нуля, сила, действующая на образец со стороны зонда, равна:

$$F_{sc} = p/t, \quad (14)$$

где t – время действия силы (при $A/A_0 = 0.5$, составляющее $\sim 1/3$ от длительности периода колебаний [19]).

Расчеты показали, что зонд NSG-01S в полуконтактном режиме воздействует на поверхность кремнезема с силой 89 нН, среднее давление по нормали на кремнезем в пределах контактной площадки ($P = F_{sc}/S_1$) составило 32.3 ГПа, а максимальное давление в центре контактной площадки ($P_{\max} = 1.5 F_{sc}/S_1$ [20]) – 48.4 ГПа.

Размер области контакта зонд–образец для двух взаимодействующих объектов в контактной задаче теории упругости определяется по формуле [20]:

$$S_1 = \pi n_1 n_2 \sqrt[3]{\frac{F_{sc}^2 R_{eff}^2}{D^2}}, \quad (15)$$

где R_{eff} – эффективный радиус зоны контакта острия зонда с поверхностью; n_1, n_2 – коэффициенты, характеризующие размеры полуосей эллиптической контактной площадки; $D \left(\frac{1}{D} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2} \right) \right)$ – эффективный модуль Юнга, рассчитываемый на основе модулей Юнга (E_i) и коэффициентов Пуассона (μ_i) контактирующих материалов [17] (кремния и стенки кремнеземной нанотрубки соответственно).

Для определения R_{eff} в качестве анализируемой поверхности используем стенку нанотрубки, приписывая ей кривизну (r), равную половине толщины стенки нанотрубки. Поскольку контактная площадка в системе “сферический зонд–торец нанотрубки” имеет форму сегмента кольца длиной в ~ 2 раза превышающей ширину кольца, воспользуемся схемой контакта “сфера–цилиндр”, придав цилиндрической части кривизну (r'), равную радиусу окружности, проходящей по середине стенки нанотрубки. Тогда R_{eff} определяется размерами острия зонда и кривизной анализируемой поверхности:

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_p} + \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{2r} + \frac{1}{2r'}, \quad (16)$$

где R_p – радиус кривизны острия зонда, а поправочные коэффициенты для $R_p = 4.0$ нм, $r = 0.55$ нм и $r' = 1.85$ нм составляют: $n_1 = 1.428$; $n_2 = 0.740$ [20]. Таким образом, из выражения (15) получим:

$$D = 1.086 \left(\frac{\pi}{S_1} \right)^{\frac{3}{2}} F_{cs} R_{eff}. \quad (17)$$

Расчеты, проведенные в предположении, что коэффициент Пуассона нанотрубки близок к параметрам плавленого кварца или тонких кварцевых волокон (0.17 [21]) показали, что модуль Юнга для кремнеземной нанотрубки составляет 91.7 ГПа и сопоставим с характеристиками кристаллического кварца. Указанный результат обусловлен, по-видимому, повышением жесткости нанотрубки за счет формирования монолитной структуры высокопористого SiO_2 .

Необходимо отметить, что рассчитанная величина модуля Юнга характеризует прочностные свойства только отдельной нанотрубки и только вдоль ее оси и не соответствует прочностным характеристикам гранулированного кремнезема из-за низкой устойчивости нанотрубок к радиальным нагрузкам (рис. 3) и хаотичного расположе-

ния агрегатов кремнеземных нанотрубок по отношению к направлению внешней нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность экспериментального определения методами зондовой микроскопии структурных параметров мезопористых материалов с регулярным расположением пор.

Определены размеры кремнийоксидных нанотрубок, формирующих монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема: внешний диаметр – 4.8 нм, внутренний диаметр – 2.6 нм, толщина стенки – 1.1 нм.

На основании результатов атомно-силовой микроскопии выполнена оценка прочностных свойств составляющих кремнезем нанотрубок: модуль Юнга нанотрубки вдоль ее оси составляет 91.7 ГПа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России (проект 16.1798.2017/4.6).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Оценим вклад внешней поверхности частиц высокопористого агломерированного материала ($S_{\text{вн}}$) в общую поверхность. Если в первом приближении предположить, что частицы имеют кубическую форму с ребром (a), содержат сквозные трубчатые поры радиусом (R) и толщиной стенки между порами (xR) с гексагональной упаковкой пор (рис. П1), то количество пор в 1 частице (n) можно определить как:

$$n = \frac{a}{2R + xR} \frac{a/\sin 60^\circ}{2R + xR} = \frac{2}{\sqrt{3}(2+x)^2} \left(\frac{a}{R}\right)^2. \quad (\text{П1})$$

Площадь внутрипоровой поверхности частицы ($S_{\text{пор}}$):

$$S_{\text{пор}}^{\text{куб}} = 2\pi RL = 2\pi Rna, \quad (\text{П2})$$

где $L = na$ – длина трубчатых пор в 1 частице.

Площадь внешней поверхности частицы:

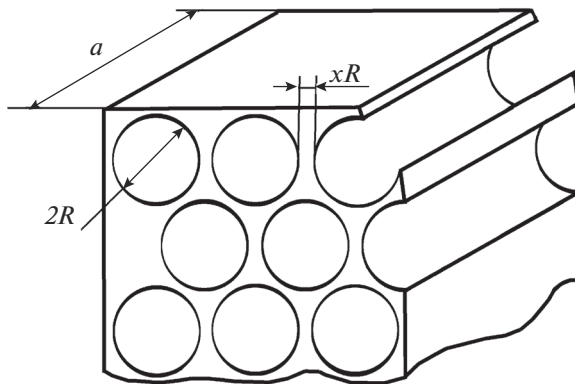


Рис. П1. Строение частицы высокопористого материала.

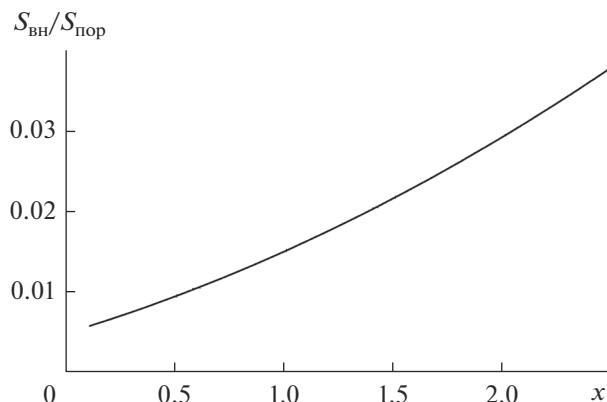


Рис. П2. Доля внешней поверхности гранул высокопористого материала в сравнении с площадью поверхности внутри пор.

$$S_{\text{вн}}^{\text{куб}} = 4a^2 + 2(a^2 - n\pi R^2) = 6a^2 - 2n\pi R^2. \quad (\text{П3})$$

Тогда соотношение между внешней и внутриворотной поверхностью кубической частицы:

$$\frac{S_{\text{вн}}^{\text{куб}}}{S_{\text{пор}}^{\text{куб}}} = \frac{6a^2 - 2n\pi R^2}{2\pi Rna} = \frac{3a}{\pi Rn} - \frac{R}{a} = \left(\frac{3\sqrt{3}(2+x)^2}{2\pi} - 1 \right) \frac{R}{a}. \quad (\text{П4})$$

Для частиц сферической формы количество пор уменьшится пропорционально максимальной площади сечения частицы:

$$S_{\text{вн}}^{\text{сф}} = 4\pi \left(\frac{a}{2} \right)^2 - 2n\pi R^2 \frac{\pi}{4} = \pi a^2 - \frac{\pi^2}{2} nR^2. \quad (\text{П5})$$

Поскольку общая протяженность пор в частице пропорциональна ее объему, то

$$S_{\text{пор}}^{\text{сф}} = 2\pi Rna \frac{4/3 \pi (a/2)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \times 2\pi Rna. \quad (\text{П6})$$

Тогда:

$$\frac{S_{\text{вн}}^{\text{сф}}}{S_{\text{пор}}^{\text{сф}}} = \frac{\pi a^2 - \pi^2/2 nR^2}{\pi/6 \times 2\pi Rna} = \frac{3a}{\pi Rn} - \frac{3R}{2a} = \frac{3}{2} \left(\frac{\sqrt{3}(2+x)^2}{\pi} - 1 \right) \frac{R}{a}. \quad (\text{П7})$$

На рис. П2 представлен вклад $S_{\text{вн}}$ в поверхность высокопористого кремнезема с гранулами сферической формы с учетом фактически установленных структурных характеристик МСМЧК ($a = 535$ нм, $R = 1.32$ нм). Откуда следует: для высокопористого кремнезема $S_{\text{вн}} \ll S_{\text{пор}}$ во всем рассматриваемом интервале толщин стенок пор (0.1–2.5) R , вследствие чего величиной $S_{\text{вн}}$ в расчетах можно пренебречь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // Science. 1998. V. 279. № 5350. P. 548–552.

2. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024–6036.
3. Fan J., Yu Ch., Gao F., Lei J., Tian B., Wang L., Luo Q., Tu B., Zhou W., Zhao D. Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2003. V. 42. № 27. P. 3146–3150.
4. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2006. V. 45. № 20. P. 3216–3251.
5. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 27. P. 10834–10843.
6. Lowe J.B., Baker R.T. Deformation of Ordered Mesoporous Silica Structures on Exposure to High Temperatures // *J. Nanomaterials.* 2014. V. 2014. Article ID 754076. 13 p.
7. Кирик С.Д., Парфенов В.А. Гидротермальная устойчивость мезоструктурированного силиката МСМ-41 с точки зрения траектории его формирования // *Журн. Сибирского фед. ун-та. Сер. “Химия”.* 2011. Т. 4. № 1. С. 50–72.
8. Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 1997. Т. 63. № 5. С. 10–27.
9. Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г. Синтез монодисперсных мезопористых сфер аморфного кремнезема субмикронного размера // *Физ. и хим. стекла.* 2011. Т. 37. № 4. С. 510–517.
10. Trofimova E.Y., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Y.A., Nashchekin A.V., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A., Golubev V.G. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. № 15. Article ID 155601.
11. Magonov S.M., Elings V., Whangbo M.-H. Phase Imaging and Stiffness in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy // *Surf. Sci.* 1997. V. 375. № 2–3. P. L385–L391.
12. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2009. 143 с.
13. Евстропьев К.С., Торопов Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1956. 339 с.
14. Orekhova K.N., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Golubev V.G., Kirilenko D.A., Kravets V.A., Zamoryanskaya M.V. Structural and luminescent properties of Gd oxide doped with Eu^{3+} embedded in mesopores of SiO_2 particles // *J. Alloys and Compounds.* 2016. V. 678. P. 434–438.
15. Imperor-Clerc M., Davidson P., Davidson A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 48. P. 11925–11933.
16. Ruthstein S., Frydman V., Kababya S., Landau M., Goldfarb D. Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 8. P. 1739–1748.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
18. Бирюков А.А., Воробьева Э.Н., Семчинова И.Н. Механические колебания. Самара: Изд-во “Самарский университет”, 2011. 166 с.
19. Щербин Б.О., Анкудинов А.В., Киюц А.В., Лобода О.С. Измерение силы удара зонда атомно-силового микроскопа, работающего в режиме амплитудной модуляции // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 3. С. 516–521.
20. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1979. 560 с.
21. Pabst W., Gregorová E. Elastic properties of silica polymorphs – a review // *Ceramics-Silikáty.* 2013. V. 57. № 3. P. 167–184.