

ПРИМЕНЕНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Акимов В.В., Герасимов И.Н., Липко С.В. (Институт геохимии СО РАН)

akim@igc.irk.ru

Ключевые слова: Сканирующая зондовая микроскопия, дисперсные системы и наносистемы, тонкие пленки

В настоящее время в физике и химии твердого тела для анализа особенностей микроструктуры и морфологии (вплоть до атомного разрешения), а также свойств поверхности макрообразцов широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Как известно, к ним относятся сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и более десятка разновидностей атомно-силовой микроскопии (АСМ), основанных на различных видах взаимодействия между иглой (сканером) и поверхностью образца - механическом, электрическом, магнитном, тепловом и др. Несмотря на высокую информативность этих методов, их применение для исследования дисперсных систем сталкивается с определенными трудностями, обусловленными повышенными требованиями к поверхности исследуемых образцов, которые особенно трудно реализуемы в минеральных системах. В случае СТМ поверхность должна быть токопроводящей, а в случае АСМ твердые частицы должны быть жестко связаны с подложкой, иначе при сканировании поверхности игла сканера будет "вязнуть" в образце. **Поэтому цель данной работы заключалась в разработке методов пробоподготовки токонепроводящих ультрадисперсных порошков для изучения их методами СЗМ.**

Исследования проводились на приборе СММ-2000Т (ЗАО «КПД», г. Зеленоград) в обычных условиях: на воздухе, при нормальных температуре и давлении. У приборов данного типа максимальная область сканирования по X, Y составляет - 15x15 мкм², по Z – 2 мкм. Максимально возможное разрешение в СТМ режиме до 0,3 нм, в АСМ до 3 нм. АСМ - исследования проводились в контактной моде.

В качестве объектов исследования использовались химреактивы Al₂O₃ марки ч.д.а., из которого методом седиментации в спирте выделялась размерная фракция менее 10 мкм, и твердый осадок снежного покрова разных районов Иркутской области. Последний делился на две части – осадок, улавливающийся фильтром (синяя лента), и осадок, прошедший через него. Данные образцы размещались на подложках с различным морфологическим рисунком поверхности и кристалличности - монокристаллах LiF, синтетической слюды и термостойкой пленки для лазерных принтеров (рис.1), на которые предварительно методом магнетронного напыления наносились тонкие пленки металлов (Mo, W или Cu). Далее такими же металлическими пленками покрывалась поверхность исследуемых образцов. Толщина пленок подбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить достаточную электропроводность и сплошность (плотность) пленок для стабильной работы в СТМ и АСМ режимах, а, с другой стороны, минимизировать возникающий при этом собственный рельеф пленок. Напыление металлов на минеральные матрицы проводили в вакууме при температурах 300-500°C, время выдержки при заданной температуре варьировали в пределах от 20 до 60 мин, время напыления от 1 до 4 мин, расстояние от магнетрона до подложки составляло 3 см. Напыление на термопленку проводили без нагрева подложки.

Среди изученных методом АСМ подложек наиболее приемлемой, с точки зрения, минимизации собственного рельефа, который, безусловно, отрицательно сказывается при интерпретации данных СЗМ, является синтетическая слюда. В отличие от термопленки и монокристаллов LiF (рис.1), она обладает характерным и минимальным рельефом, который не имеет объектов, сопоставимых с дисперсными фазами или нанофазами. В определенной степени термопленка также удовлетворяет этому критерию, но ее использование ограничено температурным интервалом стабильности (до 200°C).

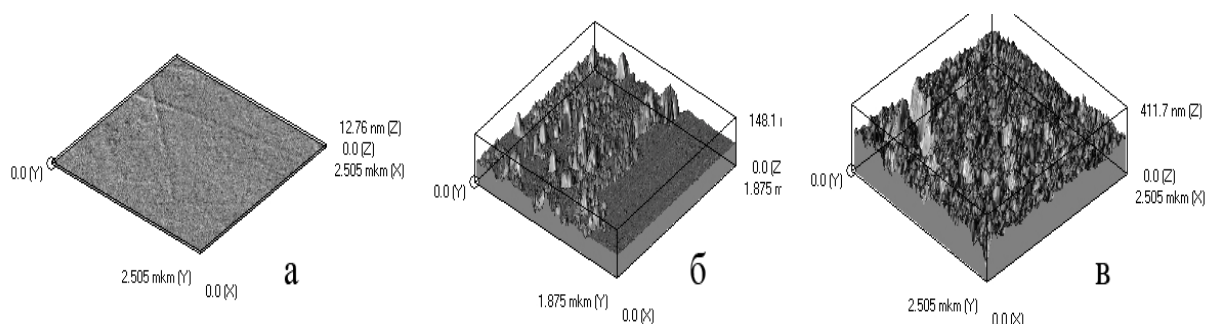


Рис.1. Исходная морфология поверхности токонепроводящих подложек, используемых в исследованиях методом СЗМ. а – синтетическая слюда, б – монокристаллы LiF, в - термопленка для лазерных принтеров

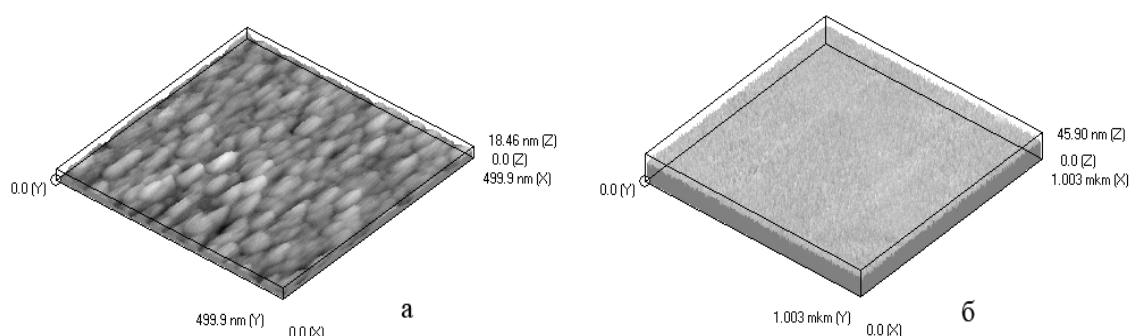


Рис 2. Морфология поверхности тонкой пленки W на синтетической слюде; а - АСМ режим, б – СТМ режим

Проведенное методом СЗМ исследование тонких пленок металлов показало, что шероховатость в пределах 2-3 нм достигается при напылении Мо и W на нагретую подложку из синтетической слюды (см. рис.2, 3). При этом оказалось, что морфологический рисунок поверхности тонких пленок на одной и той же подложке, проявляющийся в режимах СТМ и АСМ, на первый взгляд, различен (сравни рис.2а и 2б). Однако статистическая обработка изображений по шероховатости поверхности в разных направлениях, распределению объектов по размерам и форме показывает близкие значения для обоих режимов сканирования. Это связано, по-видимому, с разной разрешающей способностью этих методов (напомним, что в СТМ режиме она выше). В АСМ режиме более ярко проявляются грубые контуры объектов, в то время как, в СТМ режиме лучше видны тонкие особенности рельефа поверхности. Различия между тонкими пленками, полученными при напылении разных металлов на одинаковые подложки, более существенны. Медные пленки обладают высокой пористостью по сравнению с плотными (компактными) пленками из вольфрама или молибдена. Последние представлены на рис. 2б и 3. Таким образом, можно сделать вывод о том, что перспективными, с точки зрения создания оптимальных условий для работы в СТМ и АСМ режимах, являются W и Мо- пленки.

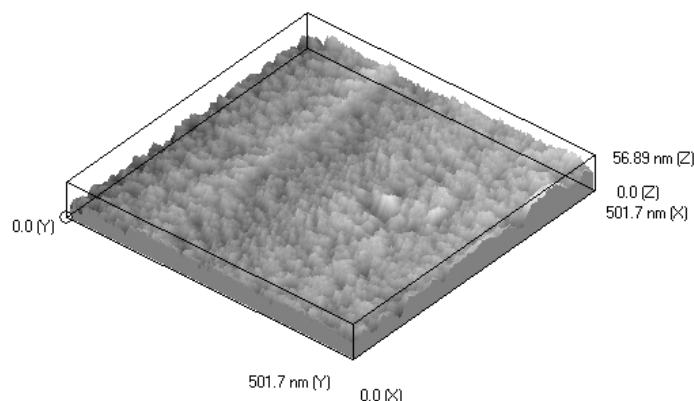


Рис.3. Морфология поверхности тонкой пленки Мо на синтетической слюде. СТМ режим

В качестве модельного объекта для отработки методики исследований дисперсных систем методом СТМ нами были выбраны частицы Al_2O_3 . Хорошо известно, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает глобулярной структурой, а отдельные частицы характеризуются повышенной пористостью. Результаты СТМ сканирования поверхности Al_2O_3 хорошо согласуются с этими данными (рис. 4). При более высоком разрешении, чем на рис.4, отчетливо видны отдельные наноразмерные поры, выходящие на поверхность образца.

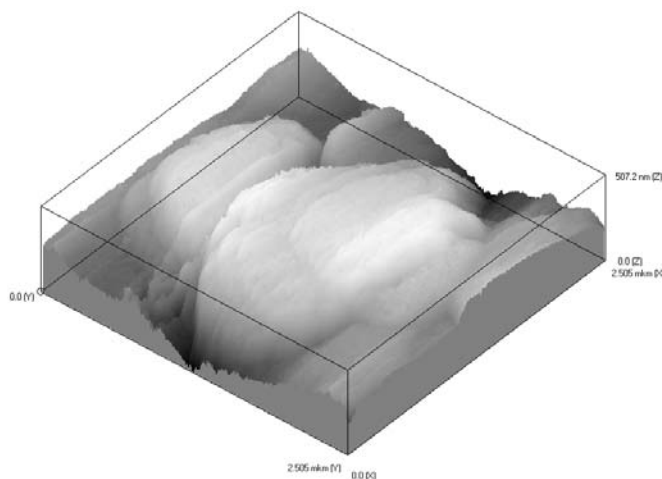


Рис.4. СТМ-изображение частиц Al_2O_3 . Напыление Mo, образец нанесен на синтетическую слюду.

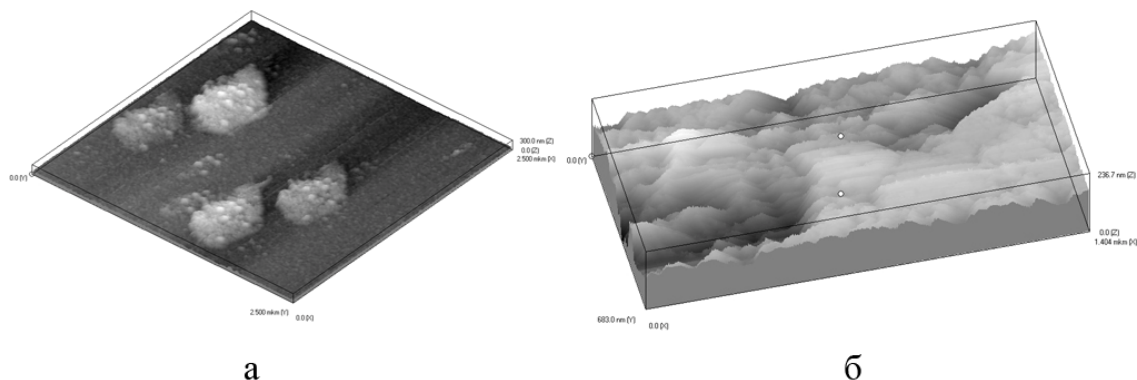


Рис.5. СТМ-изображение частиц из твердого осадка снежного покрова (г. Усолье-Сибирское, Иркутская область): а – частицы, улавливаемые фильтром «синяя лента»; б – частицы, прошедшие через этот фильтр. Напыление Mo, образцы нанесены на синтетическую слюду.

Интересные особенности морфологии поверхности установлены на образцах твердого осадка, выделенного из снежного покрова местности с высокой техногенной нагрузкой (г. Усолье-Сибирское, Иркутская область). В первой серии образцов (рис. 5а) обнаруживается сильное взаимодействие субмикронных частиц с поверхностью более крупных частиц (размером более микрона). Они в ряде случаев образуют пористую оболочку вокруг основной частицы. По-видимому, наблюдаемые субмикронные частицы имеют техногенное происхождение, поскольку, обладая развитой и активной поверхностью, они предрасположены к агрегированию как между собой, так и на поверхности других частиц. Это достаточно отчетливо видно на рис. 5б. Здесь показаны типичные пористые образования из частиц того же осадка, прошедших через фильтр (синяя лента).

Заключение

В результате проведенного исследования показано, что напыление тонких металлических пленок на ультрадисперсные диэлектрические материалы позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе на сканирующем зондовом микроскопе в СТМ и АСМ режимах. При этом сохраняется информация об особенностях морфологии отдельных объектов размером более 50 нм. Наиболее качественные пленки получены при напылении W и Mo на нагретые до 300-500°C дисперсные образцы.

Авторы признательны РФФИ и администрации Иркутской области за поддержку исследований по грантам РФФИ № 04-05-64478 и региональному № 05-05-97291-р_байкал.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/elaborat-1.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна