

Способы фиксации высокодисперсных частиц для АСМ-исследований

В.И. Повстугар, С.Г. Быстров, С.Ф. Ломаева, С.С. Михайлова

Физико-технический институт УрО РАН,

426001 Ижевск, ул.Кирова, 132

Тел.: (3412)212655, Fax: (3412)250614, e-mail:povst@uds.fti.udmurtia.su

Введение

Исследование высокодисперсных частиц методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) дает уникальную возможность исследовать их размеры и форму, а также топографические особенности поверхности. Однако основная проблема при АСМ - исследовании высокодисперсных частиц заключается в том, что в процессе получения изображения в результате взаимодействия с зондом частицы передвигаются. Это явление - хорошо известный артефакт, называемый в литературе “sweeping” [1-3].

В случае частиц микронного размера проблему удастся решить фиксацией частиц с помощью термопластичных полимеров [4,5]. Однако при этом невозможно определение размеров частиц, т.к. большая часть частицы оказывается погруженной в адгезив. Кроме того, этот способ нельзя использовать для крепления частиц нанометровых размеров. Для исследования таких частиц обычно для каждого конкретного образца предлагается отдельная методика подготовки для АСМ, чаще всего предполагающая закрепление частиц на подложке непосредственно в процессе их формирования. Используются, например, метод коалесценции в результате отжига напыленной металлической пленки [6], метод ионной имплантации с последующим селективным химическим травлением [7], спекание специально подобранных пар металлическая частица - полупроводниковая подложка [8] и т.п.

Однако в подавляющем большинстве случаев возникает необходимость исследования и сравнения порошков, полученных различными независимыми способами и имеющих широкое распределение по размерам. Кроме того, в случае высокодисперсных металлических порошков для придания им коррозионной устойчивости на их поверхности создаются специальные тонкие модифицирующие пленки, представляющие собой моно- или мульти слои амфифильных молекул [9], что создает дополнительные проблемы даже при креплении частиц микронных размеров.

В данной работе рассмотрены возможности различных методик фиксации к подложке частиц железа (100-1000 нм) для получения качественного изображения частиц в контактной моде АСМ.

Методика эксперимента

Использовались высокодисперсные порошки железа, полученные высокотемпературным восстановлением FeOON в токе водорода с последующей стабилизацией поверхности ПАВ (олеиновой кислотой) (обр.1) и порошки, полученные измельчением железа в среде гептана с добавками олеиновой кислоты в шаровой планетарной мельнице (обр.2). Горизонтальные размеры и форма частиц были определены с помощью электронной микроскопии. Обр.1 представляет собой частицы эллипсоидной формы со средними размерами 80 нм, обр.2 - пластинки толщиной до 1 мкм и средним диаметром 4 мкм.

Для фиксации частиц применялись следующие способы:

1. Порошок насыпался на липкую ленту, затем образец обдувался сжатым воздухом для удаления незакрепленных частиц.
2. Подложка опускалась в растворы различных полимеров (в том числе и клеев), затем на нее насыпался порошок.
3. На свежий срез с металлического индия насыпался порошок и вдавливался с помощью стальной полированной пластины. Незакрепленные частицы сдувались сжатым воздухом.
4. Порошок насыпался на электростатически заряженную подложку.
5. Подложка опускалась в расплав полистирола, высушивалась, затем на нее насыпался порошок и выдерживался 5 мин при $T=100^\circ\text{C}$. Незакрепленные частицы сдувались сжатым воздухом.
6. Порошок насыпался на подложку из графита или стекла, затем образец помещался в реактор в низкотемпературную плазму гептана (давление 50 Па) или остаточного газа (давление 10 Па) в течение 15-60 с.

Исследования выполнены на сканирующем зондовом микроскопе P4-SPM-MDT фирмы НТ-МДТ в контактном режиме. Использовались кремниевые кантилеверы с радиусом кривизны иглы меньше 10 нм и углом схождения иглы при вершине менее 20° . Измерения выполнены на воздухе.

Результаты и обсуждение

Из перечисленных выше способов фиксации первые четыре не позволили получить качественное изображение частиц по следующим причинам. При фиксации частиц на липкой ленте в процессе сканирования происходит прилипание иглы к поверхности. В случае фиксации с использованием растворов полимеров и др. клеящих жидкостей наблюдается их затекание на поверхность частиц, что искажает рельеф их поверхности. При закреплении в индии появляются сложности с интерпретацией изображений, т.к. поверхность индия имеет свою собственную структуру. Силы электростатического притяжения оказались слабее сил взаимодействия игла-частица даже при самых щадящих режимах съемки.

Как и ожидалось, использование термопластичного адгезива дало возможность получить хорошее изображение верхней части частиц микронного размера, но только тех, чья поверхность не модифицирована олеиновой кислотой. Частицы с модифицированной ПАВ поверхностью надежно закрепить в полистироле не удалось.

Преодолеть эту проблему удалось обработкой подготовленных образцов ультрафиолетовым (УФ) облучением. Проходящие под воздействием УФ облучения реакции между молекулами ПАВ и полистирола приводят к образованию прочного межфазного слоя, надежно закрепляющего частицы на подложке (рис. 1а). Это позволило изучить тонкую зеренную структуру и др. топографические особенности поверхности (рис.1б). Однако этот метод крепления, как уже упоминалось выше, не позволяет определить истинные размеры и форму частиц, т.к. неизвестно насколько глубоко частица погружена в полистирол.

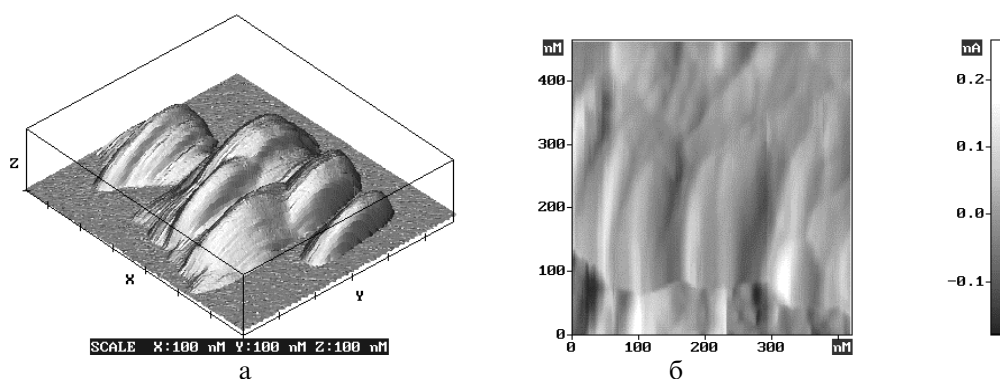


Рис.1. Фиксация частиц в полистироле

а - АСМ-изображение частиц образца 1, б - топография поверхности частиц образца 2

Наиболее перспективным оказался метод крепления частиц с использованием плазменной полимеризации. Образующаяся в низкотемпературной плазме ультратонкая, равномерная по толщине, сшитая, механически прочная пленка на поверхности частиц и подложки позволяет надежно фиксировать частицы как микронных, так и нанометровых размеров (рис.2). При этом горизонтальные размеры частиц хорошо совпадают с теми, что были определены ранее с использованием электронной микроскопии. Однако метод плазменной полимеризации дает уникальную возможность определить истинные размеры частицы в трех измерениях. При многократном сканировании некоторые частицы вырываются иглой из удерживающего их покрытия, и на месте частицы остается ямка, по глубине которой можно судить о толщине образовавшейся пленки, а, следовательно, и о вертикальных размерах частиц (рис.3). Толщина создаваемой пленки задается временем выдержки образца в плазме, а также выбором плазмополимеризующегося газа и его концентрацией в реакторе.

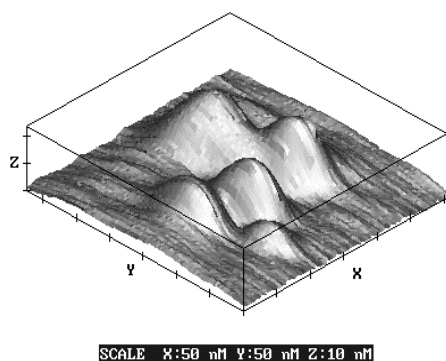


Рис.2. АСМ-изображение частиц (обр. 1), зафиксированных методом плазменной полимеризации в среде гептана

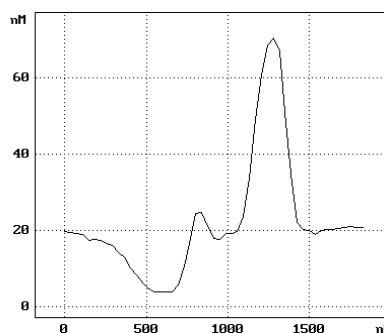


Рис.3. Профиль ямки и частицы.

Фиксация плазменной полимеризацией в среде гептана

Естественно, что для того, чтобы закрепить более крупные частицы, необходимо выращивать и более толстую полимеризованную пленку. В этом случае некоторые мелкие (размеры порядка толщины пленки) особенности рельефа теряются (рис.4) и для частиц микронного размера с немодифицированной поверхностью выгоднее использовать метод крепления в термопласте. К наиболее удачному и перспективному методу крепления частиц с модифицированной поверхностью следует отнести фиксацию частиц на стеклянной подложке в плазме остаточного воздуха. В этом случае под воздействием плазмы образуются прочные химические связи между молекулами ПАВ и стекла, и надежно закрепляются даже частицы микронных размеров. Толщина образовавшейся пленки при этом минимальна (равна толщине модифицированного слоя) и не искажает особенности рельефа поверхности (рис.5).

Нами опробованы различные методы крепления микро- и наночастиц, полученных различными способами, и проведен их сравнительный анализ. Предложен новый перспективный метод крепления частиц для АСМ-исследований - метод плазменной полимеризации. Образующаяся в низкотемпературной плазме ультратонкая, равномерная по толщине, сшитая, механически прочная пленка на поверхности частиц и подложки позволяет надежно фиксировать частицы как микронных, так и нанометровых размеров с минимальными искажениями топографических особенностей рельефа их поверхности.

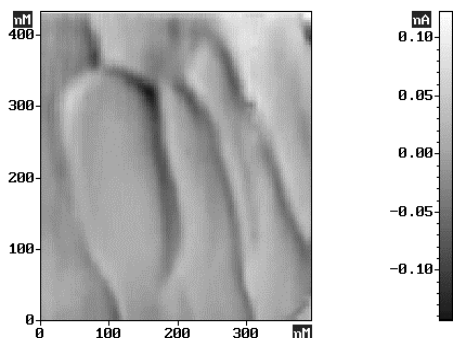


Рис.4. Топография поверхности частицы (образец 2). Фиксация методом плазменной полимеризации в среде гептана

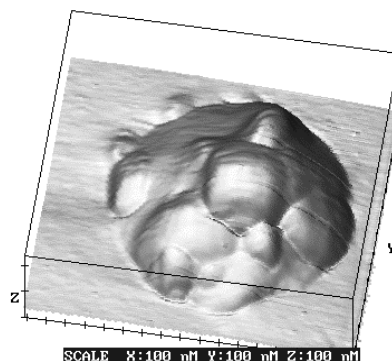


Рис.5. АСМ-изображение частицы (образец 2). Фиксация методом плазменной полимеризации в среде остаточного воздуха

Литература

1. J. Colchero, O. Marti, A. Mlynek, F. Humbert, C.R. Henry and C. Chapon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 794 (1991).
2. B. Schleicher, T. Jung, and H. Burtsher, *Colloid. Interface Sci.* **161**, 271 (1993).
3. G. W. Min, X.M. Yang, Z. H. Lu, and W. Yu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1984 (1994).
4. K. M. Shakesheff, M.C. Davies, D.E. Jackson, C.J. Roberts, S.J. B. Tendler, V.A. Brown, R.C. Watson, D.A. Barret, and P.N. Shaw, *Surf. Sci. Lett.* **304**, L393 (1994).
5. G. M. Demanet, *Appl. Surf. Sci.* **89**, 97 (1995).
6. А. А. Бухараев, Д. В. Овчинников, Н. И. Нургазизов, Е.Ф. Куковицкий, М. Кляйтер, и Р. Вейзендангер, *ФТТ* **40** (7), 1277 (1998).
7. А. А. Бухараев, А. А. Можанова, Н. И. Нургазизов и Д. В. Овчинников. Материалы всероссийского совещания “Зондовая микроскопия -99”. Нижний Новгород, 1999. С.91-97.
8. T. Junno, S. Anand, K. Deppert, L. Montelius, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3295 (1995).
9. S. Garoff, *Thin Solid Films* **152**, 49 (1987).