

На правах рукописи

УДК 578.086

Жихарев Александр Владимирович

**РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Ижевск 2004

Работа выполнена в Физико-техническом институте УрО РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Быстров Сергей Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Тарасов Валерий Васильевич

кандидат физико-математических наук, доцент
Сурнин Дмитрий Викторович

Ведущая организация: Институт физики полупроводников
Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится “____” _____ 2004 г. в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при Удмуртском государ-
ственном университете по адресу: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государствен-
ного университета

Автореферат разослан “____” _____ 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент

Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Химическое строение (химический состав, относительное содержание атомов в веществе, виды химических связей и наличие определенных функциональных групп (ФГ)), является одной из фундаментальных характеристик поверхностного слоя материала и определяет такие явления как адсорбцию, адгезию, смачивание, катализ, трение, рост пленок, коррозию и т.п. Изучение этих явлений на молекулярном уровне без знаний о химическом строении поверхности и распределении на ней областей с различной химической природой невозможно.

Применяемые в настоящее время такие методы химического анализа поверхности материалов, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная оже спектроскопия (ЭОС) и вторичная ионная масс спектрометрия (ВИМС) имеют ряд существенных ограничений при исследовании локальной химической структуры поверхности материалов. При этом метод РФЭС позволяет картографировать поверхность материалов только в случае применения самых последних моделей современных приборов, оснащенных специальным оборудованием [1]. В методах ЭОС и ВИМС пространственное разрешение, достигаемое при картографировании поверхности на стандартных приборах, не превышает десятых долей микрометров. К тому же использование РФЭС, ЭОС и ВИМС требует наличие сверхвысокого вакуума, что делает невозможным химический анализ поверхности при исследовании процессов, протекающих в жидких и газовых средах. Кроме того, при исследовании материалов методами ЭОС и ВИМС происходит разрушение их поверхности.

Появившийся в начале 80-х годов метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), основывающийся на различных видах взаимодействия зонда с поверхностью исследуемых материалов, позволил в отличие от РФЭС, ЭОС и ВИМС картографировать поверхность и изучать ее различные характеристики с высоким пространственным разрешением вплоть до атомного [2].

В последние годы в рамках СЗМ развивается новый метод получения информации о локальной химической структуре и свойствах поверхности материалов – это химическая силовая микроскопия (ХСМ) [3-6]. Реализация метода ХСМ на сканирующих зондовых микроскопах осуществляется за счет дополнительных устройств [7,8] и использования модифицированных зондов с известным химическим строением поверхности иглы [3-6, 9]. В качестве дополнительных устройств используются устройства позиционирования зонда, позволяющие решать задачи по позиционированию зонда над требуемым участком поверхности, и газожидкостные ячейки, позволяющие проводить физико-химические исследования в различных средах. Однако те устройства, которые существуют в настоящее время, имеют либо низкую точность позиционирования зонда, либо ряд ограничений на размеры или вид исследуемых материалов, либо нестабильность сигнала оптической системы лазер-зонд-фотодиод при исследованиях в жидких средах, либо узкую специфику в проводимых исследованиях (например, только химических или только электрохимических), либо требуют для их установки дополнительной переделки микроскопов. Модификация зондов путем осаждения на иглы самоорганизующихся слоев поверхностно-активных веществ приводит к снижению остроты зонда. Это проявляется в увеличении площади контакта иглы с поверхностью исследуемых материалов и как следствие к увеличению погрешностей при измерении сил адгезии и к ухудшению пространственного разрешения получаемых изображений. Кроме того, для подобной модификации требуются реагенты высокой чистоты.

Целью настоящей работы являлось расширение возможностей метода химической силовой микроскопии при получении информации о локальной химической структуре поверхности исследуемых материалов с высоким пространственным разрешением.

В соответствии с этой целью в работе были поставлены **следующие задачи**:

1. Разработать, изготовить и испытать устройство позиционирования зонда относительно образца с улучшенными характеристиками юстировки зонда.

2. Разработать методику модификации поверхности игл кремниевых зондов для целенаправленного изменения селективности зонда по силам адгезии к образцам с различной химической структурой.
3. Разработать, изготовить и испытать газожидкостную ячейку закрытого типа с улучшенными техническими характеристиками и возможностью “адаптации” под среду и вид проводимых исследований.
4. С помощью разработанных устройств провести исследование локальной химической структуры поверхности экспериментальных образцов методом ХСМ.

Научная новизна работы

- Для сканирующих зондовых микроскопов разработано оригинальное перенастраиваемое устройство позиционирования зонда, позволяющее при юстировке зонда выбирать и регулировать положение его перемещения по поверхности исследуемых образцов за счет поворота микрометрических винтов и толкателей вокруг оси Z. При этом в отличие от известных аналогов разработанное устройство обладает лучшими характеристиками позиционирования зонда.
- Впервые применительно к СЗМ предложена методика модификации поверхности игл кремниевых зондов в низкотемпературной плазме (НТП), позволяющая целенаправленно регулировать селективность зондов по силам адгезии к образцам с различной химической структурой за счет обработки зондов в плазме различных газов и осаждения на них плазмополимеризованных покрытий.
- Для сканирующих зондовых микроскопов впервые разработана многофункциональная газожидкостная ячейка закрытого типа, позволяющая в зависимости от задач исследования трансформироваться и проводить как химические исследования в различных средах, так и электрохимические исследования. Кроме этого, в отличие от известных аналогов разработанная ячейка обеспечивает стабильность сигнала оптической системы лазер-зонд-фотодиод и возможность исследования образцов с более широким диапазо-

ном размеров. При этом установка разработанной ячейки в зондовый микроскоп значительно упрощена и не требует переделки прибора.

- При исследовании ультратонких защитных органических пленок на металлах методом ХСМ с помощью разработанных устройств впервые была проведена селективная химическая реакция (СХР) непосредственно под иглой зондового микроскопа. С помощью специальной программы, написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ УрО РАН, были построены “карты” адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности как до, так и после модификации поверхности образца селективным реагентом-маркером, позволившие установить на исследуемой поверхности расположение областей с различными ФГ.

Практическая ценность работы

- Разработанное устройство позиционирования зонда может быть использовано на сканирующих зондовых микроскопах, имеющих конструкцию, подобную микроскопам Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 (NT-MDT, Зеленоград, Россия) с целью расширения их исследовательских возможностей при решении задач, связанных с точным позиционированием зонда над поверхностью исследуемых материалов. При этом обеспечивается возможность получения изображений областей поверхности образца с размерами, превышающими максимальную область сканирования микроскопа, за счет монтажа отдельных фрагментов изображений, полученных при перемещении зонда по поверхности образца в пределах 1000×1000 мкм с помощью разработанного устройства позиционирования.
- Предложенная методика модификации игл зондов в НТП позволяет изменить химическое строение их поверхности с целью регулирования селективности зондов по силам адгезии к образцам с различной химической природой. При этом не ухудшается острота зондов и не увеличивается площадь контакта иглы зонда с поверхностью образца при измерении сил адгезии методом ХСМ.

- Разработанная газожидкостная ячейка позволяет проводить на сканирующих зондовых микроскопах, имеющих конструкцию, подобную микроскопам Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 (NT-MDT) локальные физико-химические исследования поверхности материалов методом ХСМ в различных средах. Также конструкция разработанной ячейки предоставляет возможность трансформирования для осуществления различных видов исследований (например, химических или электрохимических).

На защиту выносятся следующие положения

1. Конструкция, технические характеристики и результаты тестовых испытаний разработанных устройств, показывающие их пригодность для проведения исследований методом ХСМ.
2. Методика модификации поверхности игл зондов в НТП и результаты тестовых экспериментов.
3. Результаты исследования локальной химической структуры поверхности органической плазмополимеризованной пленки пентана методом ХСМ с помощью разработанных устройств и СХР.

Апробация результатов работы

Основные результаты, полученные при работе над диссертацией, докладывались на следующих Российских и международных конференциях: 5-ая Российская университетско-академическая научно-практическая конференция (г. Ижевск, 2001 г.); Конференция молодых ученых Физико-технического института УрО РАН (г. Ижевск, 2001 г.); 1-ая Российская конференция молодых ученых по физическому материаловедению (г. Калуга, 2001 г.); Международная конференция “Сканирующая зондовая микроскопия – 2002” (г. Нижний Новгород, 2002 г.); Конференция молодых ученых Физико-технического института УрО РАН (г. Ижевск, 2002 г.); Международная конференция “Сканирующая зондовая микроскопия – 2003” (г. Нижний Новгород, 2003 г.).

Основные результаты, полученные при работе над диссертацией, опубликованы в 4 статьях, в 3 сборниках трудов и 3 тезисах. Список публикаций автора по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором и в соавторстве. Автор представленной диссертационной работы спроектировал конструкции устройств позиционирования зонда и газожидкостной ячейки и принимал непосредственное участие в их изготовлении и доработке. Автор работы принимал участие в сборке плазменного реактора для модификации игл зондов в НТП, в подготовке образцов для их исследования, провел аттестационные работы разработанных устройств. Совместно с научным руководителем участвовал в аттестации модифицированных зондов, в проведении экспериментов, обработке полученных изображений, в построении “карт” сил адгезии зондов к поверхности образцов и математической обработке данных по силам адгезии. Цели и задачи диссертационной работы сформулированы научным руководителем работы. Обсуждение полученных экспериментальных результатов проводилось совместно с научным руководителем и с соавторами публикаций. Основные выводы по проведенной работе сформулированы автором работы.

Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав (литературный обзор, объекты и методы исследования, три конструкторские и экспериментальные главы), заключения и списка используемой литературы. Содержание диссертации изложено на 150 страницах, включая 43 рисунка. Список литературы содержит 120 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи, научная новизна, практическая значимость диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор опубликованных к настоящему времени литературных данных, посвященных исследованию локальных физико-

химических свойств поверхности материалов. При этом рассмотрены методы (РФЭС, ЭОС, ВИМС и СЗМ), позволяющие в той или иной степени получать информацию о химической структуре поверхности исследуемых материалов и картографировать области с различной химической природой. Приведены сравнительные характеристики их основных параметров и показаны достоинства и недостатки. Раскрываются перспективы развития и применения метода ХСМ для аналитической химии на молекулярном и атомном уровнях. Отражены основные возможности метода ХСМ, принципы исследования и конструкции устройств для сканирующих зондовых микроскопов, позволяющие проводить такие исследования. Показаны существующие проблемы в реализации метода ХСМ. По результатам обзора литературы обоснована постановка цели и задач диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию используемых в работе образцов и методов исследования.

Используемые в диссертационной работе образцы были двух типов. Первый – это тестовые или модельные объекты, а второй – это экспериментальные объекты. Тестовые и модельные объекты использовались для аттестации работоспособности разработанных устройств. На экспериментальных образцах с помощью разработанных устройств продемонстрирована возможность получения информации о морфологии поверхности и ее физико-химических свойствах.

Основным методом исследования морфологии и физико-химических свойств поверхности материалов с высоким пространственным разрешением была СЗМ. В работе применялись сканирующие зондовые микроскопы Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 (NT-MDT). Использовались кремниевые зонды серии CSG11, CSG12 и NSG11. Тип зонда выбирался в зависимости от образца и задач исследований. Сканирование поверхности образцов проводили как в контактном, так и в полуконтактном режиме. Измерение сил адгезии иглы зонда к поверхности образцов проводили в режиме спектроскопии [2]. Обработку информации проводили как с помощью программного обеспечения фирмы NT-

МДТ, так и с помощью специальной программы, написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ УрО РАН.

Для анализа химического состава поверхности образцов применялся метод РФЭС. Исследования проводились на спектрометре ЭС 2401 с Mg анодом, вакуум в камере анализатора составлял 10^{-5} - 10^{-6} Па. Полученные спектры подвергались обработке по методике, описанной в работе [10].

С целью разделения и идентификации в РФЭС-спектрах линий с близкими энергиями связи проводилось маркирование поверхностных ФГ с помощью метода СХР. В качестве селективного реагента-маркера для гидроксильных групп применяли трифторуксусный ангидрид (ТФУА).

Поверхностная энергия образцов оценивалась путем измерения краевого угла смачивания – метод лежащей капли.

Для модификации поверхности игл кремниевых зондов применялся метод плазменной обработки в реакторе трубчатого типа с рабочим объемом 20 см³. Низкотемпературная плазма возбуждалась источником переменного электромагнитного поля с частотой 40.68 МГц. В качестве плазмообразующего газа использовался остаточный воздух, азот и октан.

Третья глава посвящена описанию конструкции и принципа действия разработанного устройства позиционирования зонда по двум координатам X и Y, а также с возможностью поворота вокруг оси Z осей перемещения зонда относительно осей исследуемого образца. На ряде тестовых образцов проведены испытания и оценка работоспособности разработанного устройства. При этом проанализирована точность позиционирования зонда и получены основные технические характеристики этого устройства.

На рис.1 приведено схематическое изображение разработанного устройства позиционирования зонда.

Основные технические характеристики устройства:

1. Перемещение зонда по поверхности образца возможно в пределах 1000×1000 мкм;
2. Шаг перемещения 0.5 мкм;

3. Точность позиционирования 1.5 мкм;

4. Поворот осей перемещения зонда вокруг оси Z в пределах $\pm 25^\circ$.

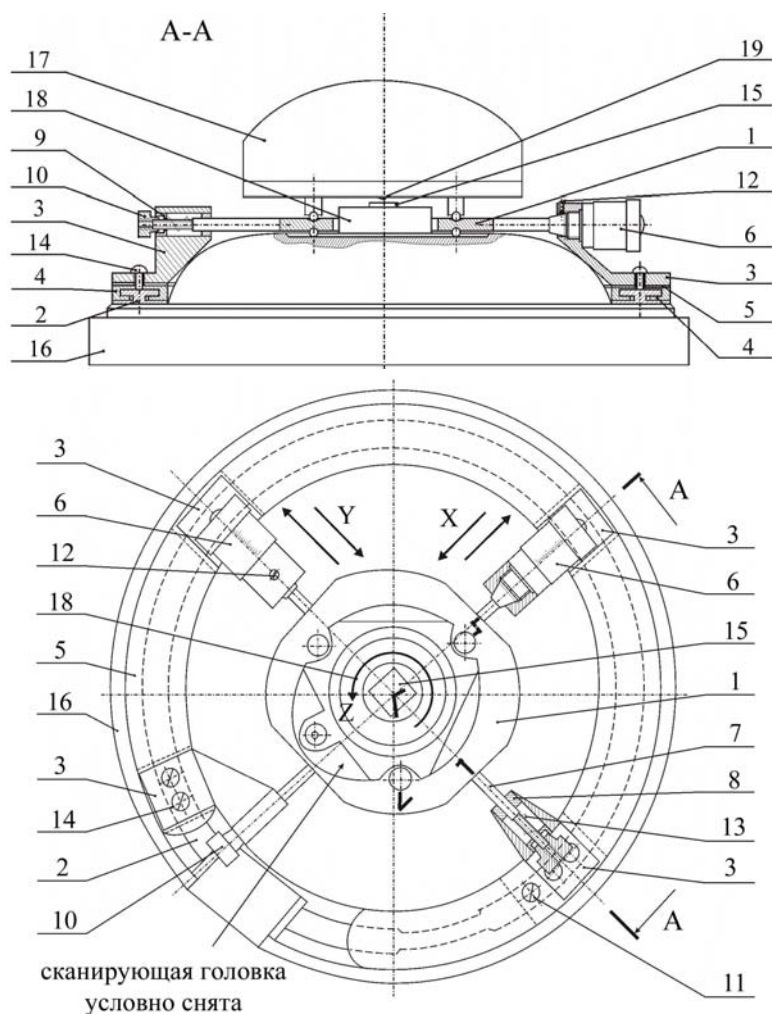


Рис.1 Схема разработанного устройства позиционирования зонда:

1 – столик; 2 – основание; 3 – стойка; 4 – ползу; 5 – кольцо; 6 – микрометрический винт; 7 – толкатель; 8,9 втулка; 10 – регулировочный винт; 11 – зажимной винт, 12 – штифт; 13 – пружина; 14 – винт; 15 – образец; 16 – тумба микроскопа; 17 – сканирующая головка; 18 – пьезосканер; 19 – зонд

Далее в этой главе приводятся результаты по исследованию экспериментальных образцов с помощью разработанного устройства позиционирования зонда.

На рис.2 показано, что с помощью такого устройства возможно находить и исследовать на образцах с большой площадью поверхности объекты размерами в несколько раз превышающими максимальную область сканирования данных зондовых микроскопов (10×10 мкм), а также получать полномасштабное изображение этого объекта. В данном случае исследовались микротрещины, образующиеся на имплантированной ионами Si^+ поверхности титанового образца ОТ4 после испытаний на усталостную прочность. В результате проведенного анализа собранного из отдельных фрагментов изображения микротрещины установлено, что после испытаний на усталостную прочность микротре-

щины на поверхности образца образуются вблизи излома, раскрываются вдоль плоскости, ориентированной под углом 45° к осям растяжения образца (оси сканирования зонда с помощью устройства позиционирования развернули параллельно осям образца). Распространение микротрещины по поверхности идет в основном прямолинейно от излома к противоположному краю. Ветвление и объединение микротрещин по поверхности образца не происходит. Образование усталостной трещины на облученной поверхности не произошло, что согласуется с литературными данными [11-12].

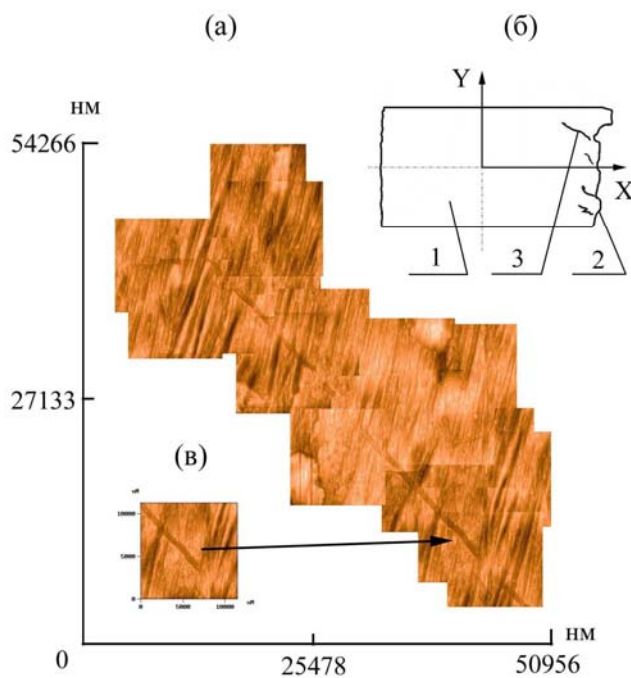


Рис.2. Изображение характерной трещины на поверхности образца из титанового сплава ОТ4 после испытаний на усталостную прочность:

- а) Изображение трещины, собранное из отдельных фрагментов;
- б) Схема расположения осей образца ОТ4 по осям сканирования микроскопа;
- в) Фрагмент изображения трещины
1 – образец; 2 – граница излома; 3 – трещина

На рис.3 представлены изображения, демонстрирующие возможности разработанного устройства позиционирования при поэтапном перемещении зонда микроскопа на область с однородным рельефом поверхности для исследования образцов с высокой неоднородностью поверхности, поскольку заложенные в микроскопе перемещения пьезосканера в вертикальном направлении ограничены (для данных приборов $Z \leq 1.5$ мкм) и не позволяют сразу произвести необходимую съемку поверхности таких образцов.

В данном случае исследовались структурные особенности морфологии поверхности скола нанокерамики $Al_2O_3 + 1.5\% MgO$, обуславливающие свойства данного материала. В результате перемещений зонда в область, где пьезосканер полностью отрабатывал перепад высот рельефа, было получено изобра-

жение поверхности нанокерамики пригодное для обработки и извлечения информации о рельефе поверхности. Установлено, что на этом образце перепад высот рельефа (пересеченность рельефа) составляет $R_{\max} = 1384.64$ нм, средняя арифметическая шероховатость $R_a = 47.16$ нм, средняя квадратическая шероховатость $R_q = 76.25$, скошенность распределения профиля (асимметрия) $R_{sk} = -6.32$, протяженность распределения профиля $R_{ku} = 84.1$, средний размер наблюдаемых объектов составляет 600×800 нм.

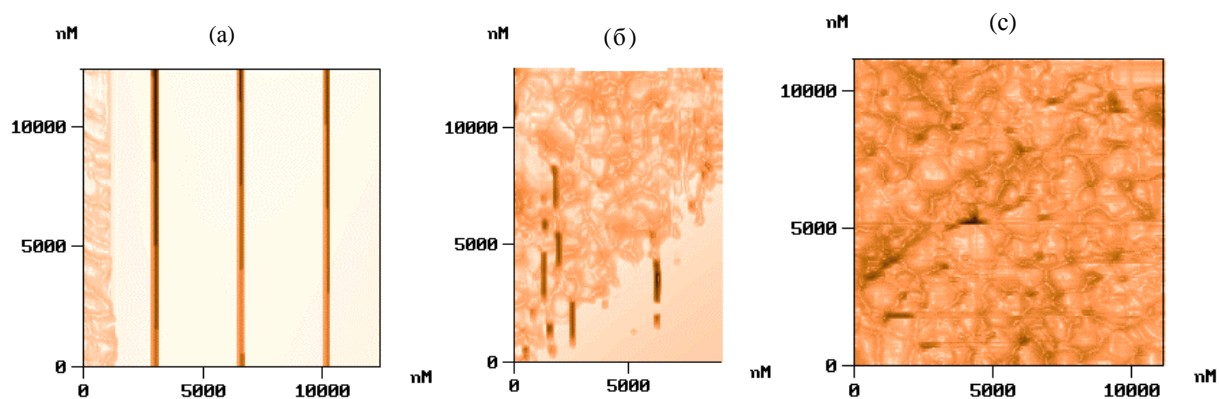


Рис. 3. Схема поэтапной настройки зонда на участок скола нанокерамики $Al_2O_3 + 1.5\% MgO$ с относительно ровным рельефом:

- а) Исходное АСМ-изображение участка рельефа поверхности;
- б) Промежуточное АСМ-изображение поверхности;
- в) Конечное АСМ-изображение рельефа участка рельефа поверхности

Таким образом, проведенные испытания показали, что разработанное устройство позиционирования зонда относительно образца работоспособно, обеспечивает хорошую точность позиционирования и может быть использовано для решения задач, связанных с точными перемещениями.

Четвертая глава посвящена описанию методики, позволяющей проводить целенаправленную модификацию химической структуры поверхности игл кремниевых зондов. С этой целью была проведена работа по изменению химического строения игл как путем их обработки в плазме различных газов, так и путем осаждения на иглу плазмополимеризованного покрытия. Поскольку поверхность игл очень мала ($r = 10$ нм, $h = 10-20$ мкм), то для моделирования их поверхности использовались пластинки ($0.25 \times 10 \times 10$ мкм) из такого же материала, что и зонды. Эти пластинки одновременно с зондами подвергались обработки в НТП. Было установлено, что в процессе плазменной обработки проис-

ходит некоторое травление поверхности пластинок кремния. Поверхность пластинок становится более ровной по сравнению с исходной (рис.4 и рис.5.а).

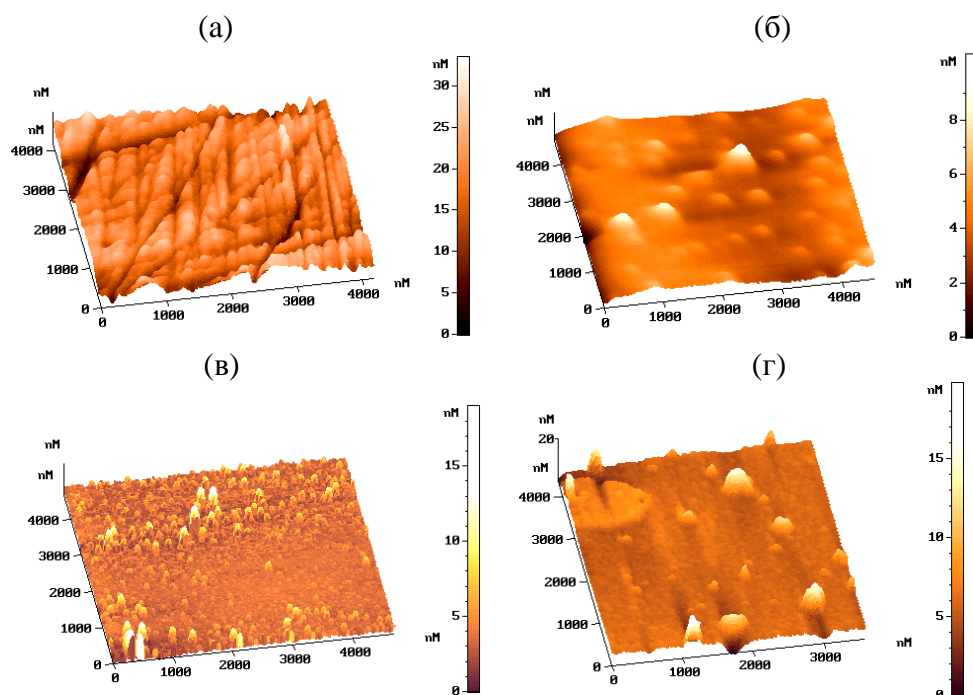


Рис.4. АСМ-изображения поверхности кремниевых пластинок:

а) Исходная кремневая пластинка;

б) Кремневая пластинка после обработки в плазме остаточного воздуха;

в) Кремневая пластинка после обработки в плазме азота;

г) Кремневая пластинка после нанесения органического покрытия в плазме октана

Степень травления поверхности самих зондов оценивалась по изменению резонансной частоты колебания балок зондов. Из данных по краевому углу смачивания (рис.5.б) следует, что поверхностная энергия кремния после обработки в плазме изменяется в зависимости от условий и параметров процесса. Измерение сил адгезии показало наличие сильной адгезии исходного зонда к высокоэнергетической поверхности (полипропилену после облучения ультрафиолетом) и слабой к поверхности с низкой энергией (исходный полипропилен) (рис.5.в). После обработки зондов в плазме отмечено уменьшение силы адгезии игл зондов к высокоэнергетической поверхности. В случае нанесения на иглу зонда органического покрытия в плазме октана наблюдалось не только уменьшение силы адгезии иглы к высокоэнергетической поверхности, но и увеличение силы адгезии к низкоэнергетической поверхности. Следовательно, путем замены плазмообразующего газа можно получать зонды с различной поверхностной энергией.

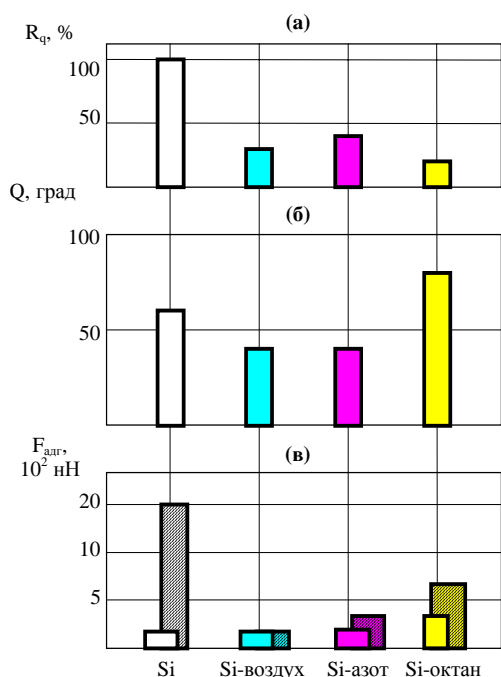


Рис.5. Свойства кремневых пластинок и зондов – исходных (Si); после обработки в плазме остаточного воздуха (Si-воздух); после обработки в плазме азота (Si-азот); после обработки в плазме октана (Si-октан):

а) Среднеквадратичная шероховатость (данные для пластинок);

б) Краевой угол смачивания (данные для пластинок);

в) Сила адгезии (данные для зондов);

□ - исходный полипропилен;

▨ - полипропилен после облучения ультрафиолетом

На рис.6 приводятся АСМ-изображения, полученные для косвенной оценки остроты исходных и модифицированных игл зондов по изменению предельного пространственного разрешения изображений, достигаемого в каждом

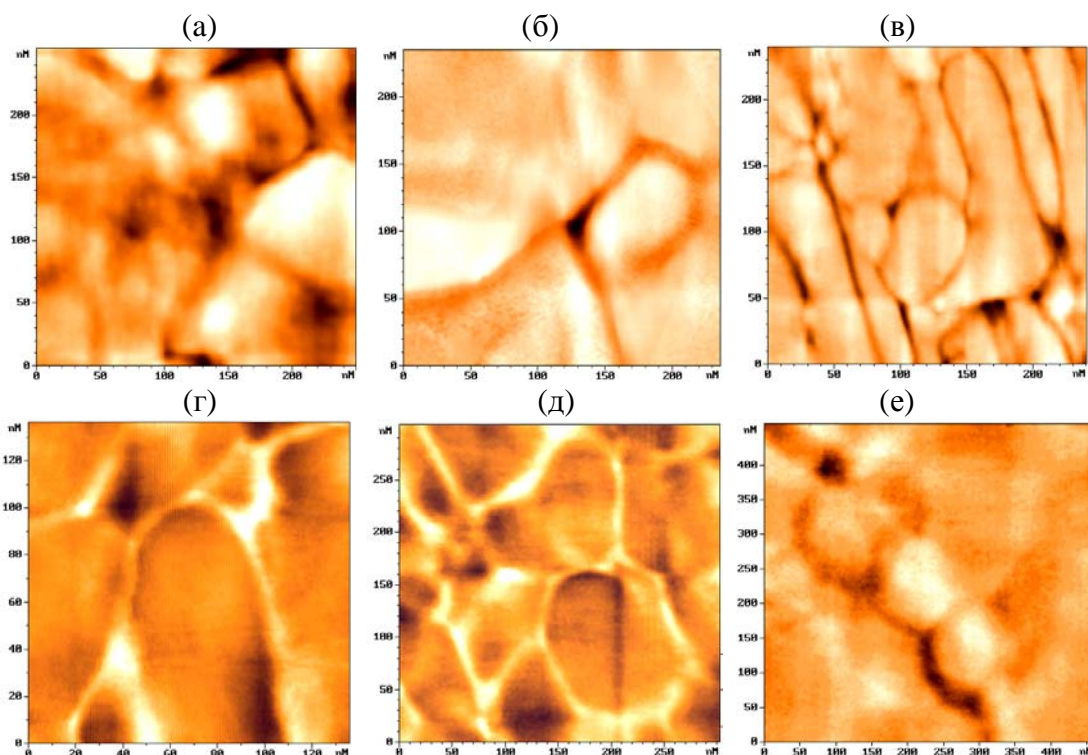


Рис.6. АСМ-изображения поверхности нанокристаллического германия, напыленного на полиимидную пленку:

а,г) Исходный зонд и он же после обработки в плазме остаточного воздуха;

б,д) Исходный зонд и он же после обработки в плазме азота;

в,е) Исходный зонд и он же после нанесения органического покрытия в плазме октата

случае. Для этого были построены профили поперечного сечения визуально видимых на АСМ-изображениях пленки нанокристаллического германия минимальных различных объектов (рис.7). Согласно полученным результатам обработка в плазме остаточного воздуха и азота не ухудшила параметры иглы (рис.6.а,г и рис.7.а,г, рис.6б,д и рис.7.б,д). В случае нанесения на иглу органического покрытия в плазме октана произошло уменьшение латерального разрешения, очевидно, связанное с увеличением радиуса кривизны острия иглы (рис.6.в,е и рис.7.в,е).

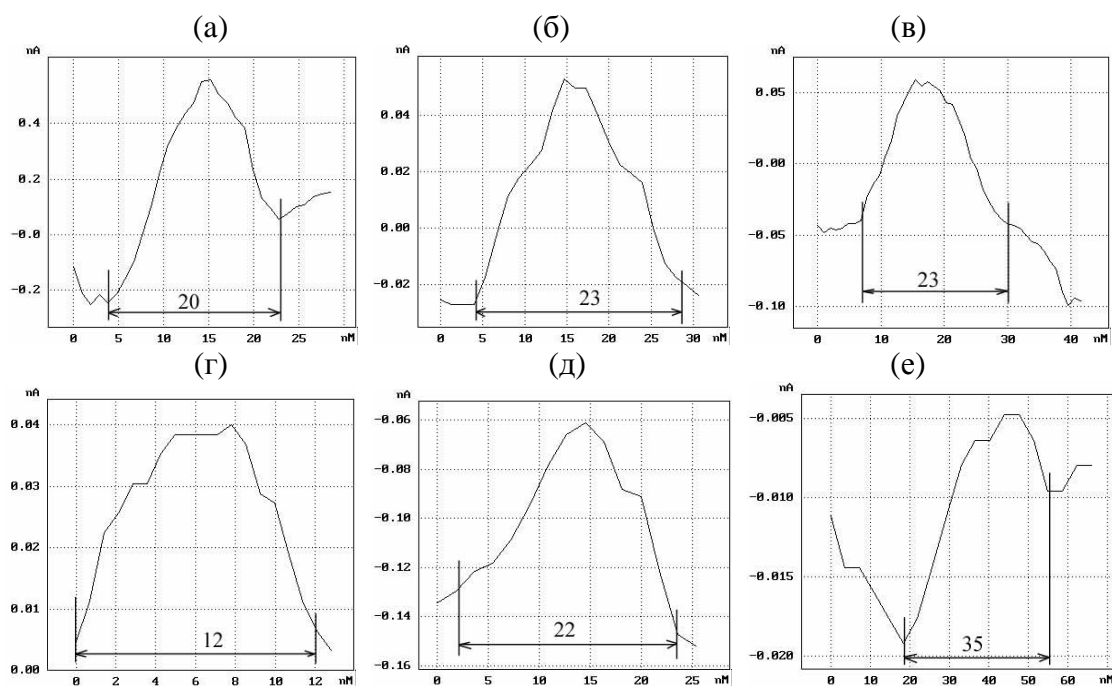


Рис.7. Профили поперечного сечения визуально видимых на АСМ-изображениях пленки нанокристаллического германия минимальных различных объектов:

а,г) Исходный зонд и он же после обработки в плазме остаточного воздуха;

б,д) Исходный зонд и он же после обработки в плазме азота;

в,е) Исходный зонд и он же после нанесения органического покрытия в плазме октата

Таким образом, в результате проведенного эксперимента было установлено, что обработка зондов в плазме различных газов сильно изменяет их адгезионные свойства. Следовательно, путем изменения условий плазменной обработки, можно получать иглы с различной химической структурой и свойствами поверхности. Это позволяет целенаправленно менять силу адгезии зондов к исследуемым материалам в зависимости от задач исследования. Кроме того, открываются возможности для дальнейшей химической модификации игл зондов путем взаимодействия реагентов с ФГ, образовавшимися на поверхности игл

после их обработки в плазме. Также перспективной является возможность применения НТП для очистки игл от адсорбированных на них загрязнений.

Пятая глава посвящена описанию конструкции и принципа действия многофункциональной газожидкостной ячейки закрытого типа для сканирующих зондовых микроскопов. Приведены ее технические характеристики. Проведен ряд тестовых экспериментов для испытания и оценки работоспособности разработанного устройства.

На рис.8 приведено схематическое изображение разработанной газожидкостной ячейки.

Основные технические характеристики ячейки:

1. Объем ячейки 3 мл;
2. Размеры исследуемых образцов варьируются в пределах – ширина и длина до 25 мм, высота 0.5-10 мм;
3. Материал ячейки (фторопласт, титан) позволяет проводить исследования в агрессивных средах. Вид и концентрация используемых растворов ограничивается только материалом используемых в ячейке герметизирующих прокладок, зондов (кремний или нитрид кремния) и кварцевого стекла;
4. Герметичность ячейки позволяет работать с летучими жидкостями длительное время.

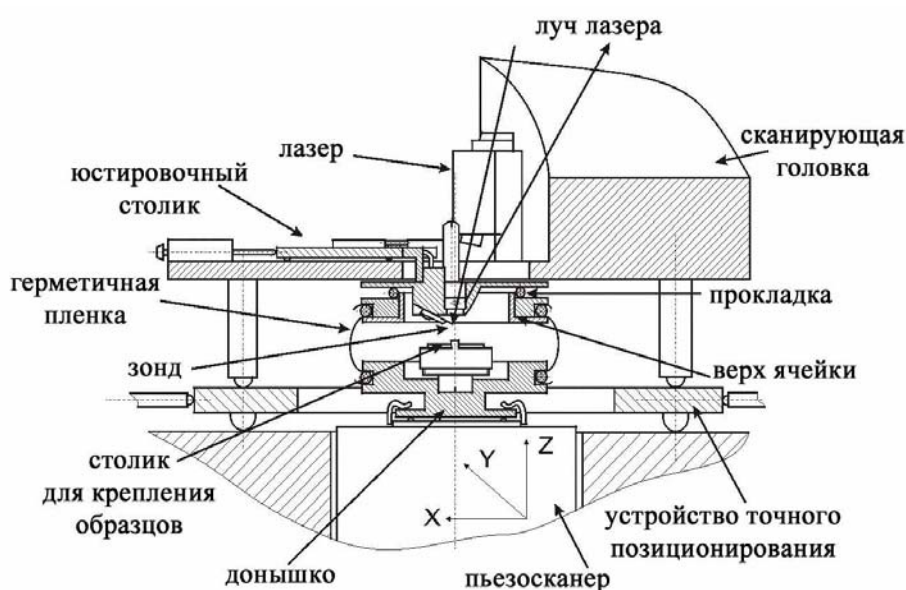


Рис.8. Схема газожидкостной ячейки закрытого типа

На рис.9 показана возможность трансформации ячейки из химической в электрохимическую.

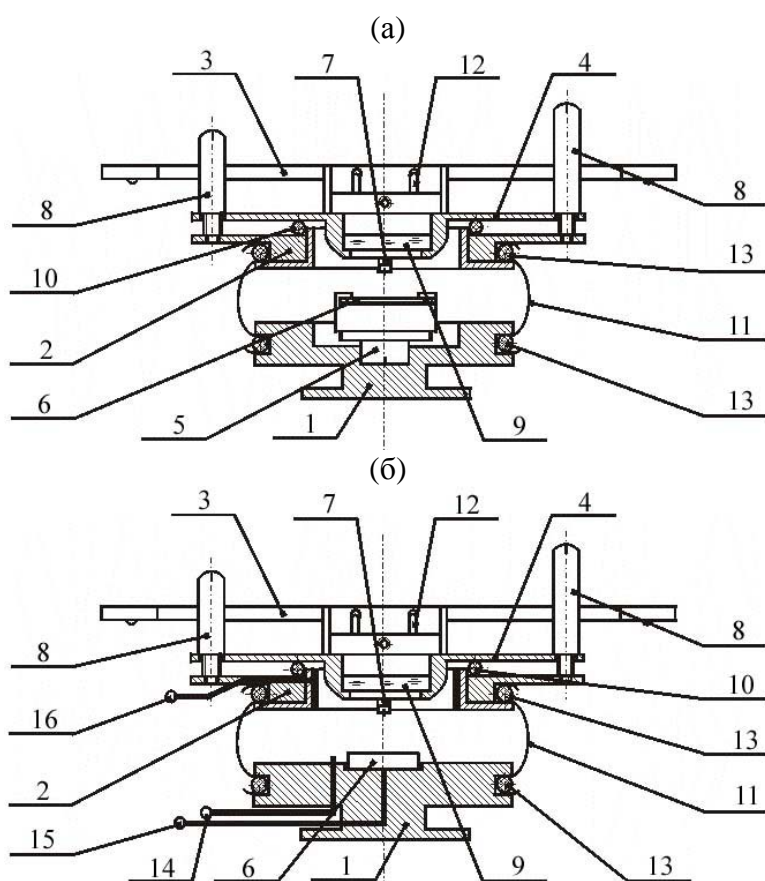


Рис.9. Схема преобразования химической ячейки в электрохимическую:

а) Рабочая схема химической ячейки;

б) Проектная схема электрохимической ячейки

1 – доньшко; 2 – верхняя часть ячейки; 3 – юстировочный столик; 4 – крышка; 5 – предметный столик; 6 – образец; 7 – зонд; 8 – прижимной винт; 9 – кварцевое стекло; 10 – прокладка; 11 – фторопластовая пленка; 12 – трубки подачи раствора; 13 – крепеж; 14 – контрольный электрод; 15 – рабочий электрод; 16 – противозлектрод

Далее в этой главе приводятся результаты исследований экспериментального образца методом ХСМ с помощью разработанных устройств позиционирования зонда и газожидкостной ячейки. Целью работы было изучить локальную химическую структуру поверхности плазмополимеризованной пленки пентана.

По данным РФЭС было установлено, что на поверхности образца имеются гидроксильные ФГ, причем содержание углерода, входящего в состав этих групп составляет 5 ат.% (рис.10). Для того чтобы определить их пространственное расположение на поверхности пленки пентана использовался метод ХСМ в сочетании с методом СХР.

Далее были проведены измерения сил адгезии зонда к исходной и обработанной реагентом-маркером ТФУА поверхности пленки пентана, которые показали уменьшение на 5 % средней силы адгезии по сравнению с исходной силой. Обработка ТФУА проводилась *in situ* без извлечения образца из ячейки. Затем на основе полученных данных по силам адгезии с помощью написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ УрО РАН программы были по-

строены “карты” распределения сил адгезии зонда к одному и тому же участку исследуемого образца до и после маркирования (рис.11).

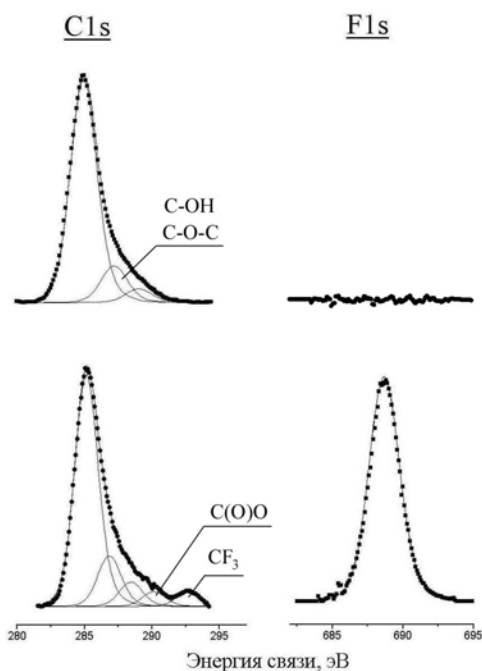


Рис.10. РФЭС-спектры поверхности плазмополимеризованной пленки пентана до маркирования реагентом-маркером и после маркирования

Схема реакции маркирования:

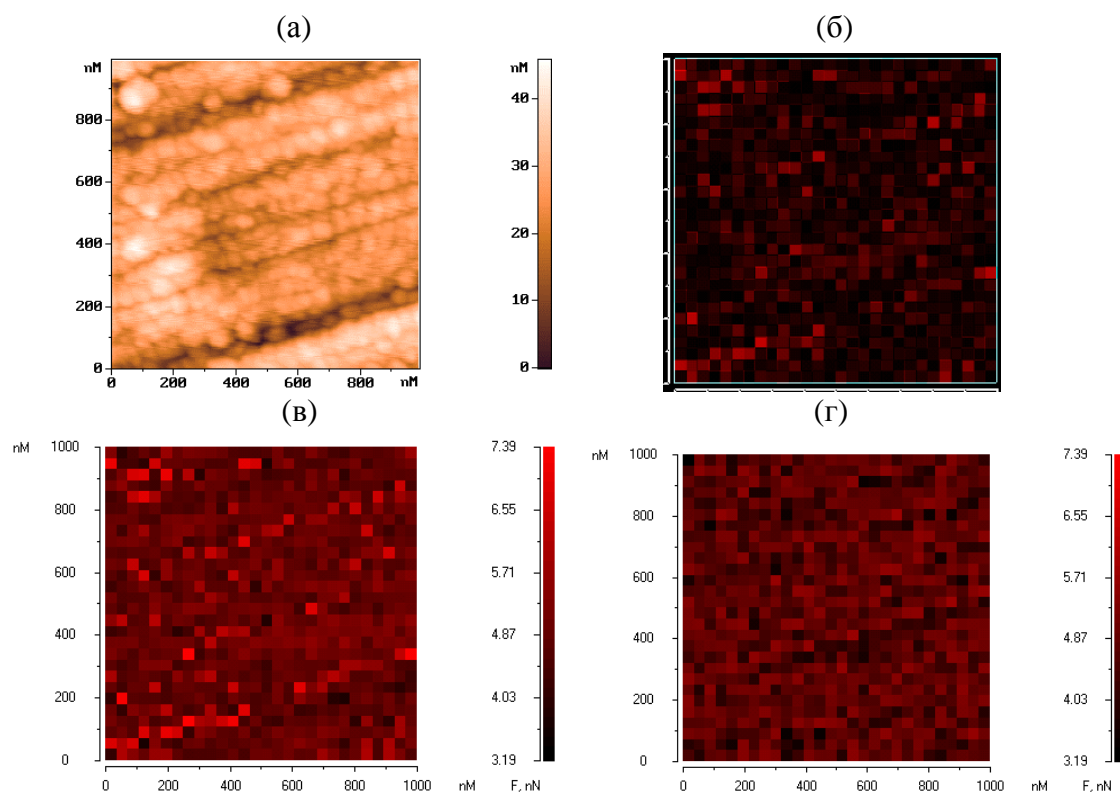
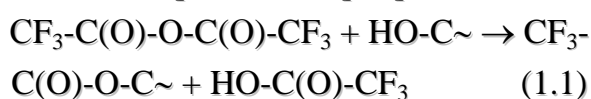


Рис.11. АСМ-изображение поверхности плазмополимеризованной пленки пентана и “карты” сил адгезии зонда к этому участку поверхности до и после маркирования:
 а) АСМ-изображение поверхности маркируемого участка (топография);
 б) “Карта” сил адгезии зонда к исходному образцу;
 в) “Карта” сил адгезии зонда к образцу после обработки ТФУА;
 г) Графическое изображение, полученное после вычитания “карты” (г) из “карты” (в)

Чтобы визуально показать расположение промаркированных гидроксильных группировок провели графическое вычитание “карты”, изображенной на рис.11.г из “карты”, изображенной на рис.11.в. Полученное изображение приведено на рис.11.б. На этом изображении участки, на которых произошло уменьшение силы адгезии (а, следовательно, были сконцентрированы гидроксильные группировки), выглядят более светлыми. При этом установлено, что гидроксильные группировки на поверхности пленки расположены в основном вдоль анизотропных складок (рис.11.а). Полученная информация важна для выяснения механизма роста и старения плазмополимеризованных покрытий.

Таким образом, полученные результаты показали, что разработанная газожидкостная ячейка закрытого типа позволяет проводить исследования локального химического строения поверхности материалов методом ХСМ. При этом проведенные тестовые испытания показали надежность ячейки при обеспечении необходимых условий для получения воспроизводимых результатов в ходе экспериментов.

Выводы

1. Разработано и изготовлено устройство позиционирования зонда относительно исследуемого образца, позволяющее увеличить область точных перемещений зонда по поверхности образца в пределах 1000×1000 мкм, выбирать и регулировать относительное положение осей сканирования зонда вокруг оси Z, исключить криволинейность траектории перемещения сканирующей головки при настройке и снизить люфты при возвратно-поступательных перемещениях зонда.
2. Экспериментально подтверждена работоспособность разработанного устройства позиционирования и простота юстировки зонда при исследовании образцов с большой площадью поверхности, с сильно развитым рельефом поверхности и образцов, имеющих частицы, трещины и т.п. с размерами, превышающими в несколько раз максимальную область сканирования микроскопа.

3. Впервые применительно к сканирующей зондовой микроскопии предложена методика модификации поверхности игл кремниевых зондов в низкотемпературной плазме различных газов, позволяющая получать иглы с различной химической структурой поверхности для целенаправленного регулирования их селективности по силам адгезии к образцам с различной химической природой в зависимости от задач исследования.
4. Разработана, изготовлена и испытана многофункциональная газожидкостная ячейка закрытого типа, позволяющая проводить физико-химические исследования поверхности органических и неорганических материалов методом химической силовой микроскопии с применением селективных химических реакций в различных средах. При этом обеспечивается возможность модернизации ячейки в зависимости от задач проводимых исследований.
5. Впервые с помощью разработанных устройств позиционирования зонда и газожидкостной ячейки проведены исследования локальной химической структуры поверхности плазмополимеризованной пленки пентана методом химической силовой микроскопии с проведением селективных химических реакций непосредственно под иглой зондового микроскопа. На основе полученного АСМ-изображения поверхности плазмополимеризованной пленки пентана и соответствующих ему “карт” сил адгезии, построенных с помощью написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ УрО РАН программы, установлено расположение на исследуемой поверхности областей, обогащенных гидроксильными группировками, что позволяет прояснить механизм роста и старения плазмополимеризованных покрытий.

Литература

- [1] L. Casalis, L.Gregoratti, M. Kiskinova et al. First results from the ESCA microscopy beamline on ELETTRA. //Surface and Interface Analysis, v.25, 1997, p.374-379.
- [2] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo. Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis. //New York, 1996, p.323.

- [3] C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy et al. Functional group imaging by chemical force microscopy (CFM). //Science, v.265, 1994, p.2071-2074.
- [4] D.V. Vezenov, A. Noy, L.F. Rozsnyai et al. Force titration and ionization state sensitive imaging of functional groups in aqueous solutions by chemical force microscopy. //J.Am.Chem.Soc., v.119, №8, 1997, p.2006-2015.
- [5] В.И. Повстугар, С.Г. Быстров, С.С. Михайлова. Изучение локального химического строения поверхности с помощью зондовых методов. //Материалы Всероссийского совещания “Зондовая микроскопия-99”, Нижний Новгород: ИПМ РАН, 1999, с.305-309.
- [6] A.-S. Duwez, C. Poleunis, P. Bertrand et al. Chemical recognition of antioxidants and UV-light stabilizers at the surface of polypropylene: atomic force microscopy with chemically modified tips. //J.Am.Chem.Soc., v.17, №20, 2001, p.6351-6357.
- [7] NT-MDT Catalog, Moscow: Copyright © NT-MDT, 2003. – 40p.
- [8] E.J. Wanless, T.J. Senden, A.M. Hyde et al. A new electrochemical cell for atomic force microscopy. //Rev.Sci.Instrum., v.65, №4, 1994, p.1019-1020.
- [9] Z.Q. Wei, C. Wang, C.L. Bai. Surface imaging of fragile materials with hydrophobic atomic force microscope tips. //Surface Science, v.467, 2000, p.185-190.
- [10] В.И. Повстугар, А.А. Шаков, С.С. Михайлова и др. Разложение сложных рентгенофотоэлектронных спектров с помощью быстрого дискретного преобразования Фурье и улучшенной процедурой сходимости решения. Оценка применимости методики. //Журнал Аналитической Химии, т.53, №8, 1998, с.795-799.
- [11] Е.В. Коллингз. Физическое металловедение титановых сплавов. //М.: Металлургия, 1988, 224с.
- [12] Б.А. Колачев. Физическое металловедение титана. //М: Металлургия, 1976, 184с.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, О.В. Карбань. Устройство точного позиционирования зонда по двум координатам относительно исследуемого объекта для сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). //Тезисы докладов 5-й Россий-

- ской университетско-академической научно-практической конференции, Ижевск: УдГУ, 2001, Часть 9, с.58-59.
2. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, О.В. Карбань. Применение сканирующей зондовой микроскопии для исследования структуры наноматериалов. //Сборник тезисов докладов 1-й Российской конференции молодых ученых по физическому материаловедению, Калуга: Манускрипт, 2001, с.104.
 3. С.Г. Быстров, А.А. Шаков, А.В. Жихарев. Модификация зондов и создание модельных образцов для химической силовой микроскопии. //Труды международной конференции “Сканирующая зондовая микроскопия-2002”, Нижний Новгород: ИПМ РАН, 2002, с.163-165. (S.G. Bystrov, A.A. Shakov, A.V. Zhikharev. Probe modifications and development of model samples for use in chemical force microscopy. //Proceedings “Scanning probe microscopy-2002”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, p.163-165).
 4. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, П.В. Быков, А.Ю. Дроздов, В.Я. Баянкин. Влияние имплантации ионов Si^+ and Ar^+ на структуру поверхностных слоев и механические свойства титанового сплава. //Труды международной конференции “Сканирующая зондовая микроскопия-2002”, Нижний Новгород: ИПМ РАН, 2002, с.160-162. (A.V. Zhikharev, S.G. Bystrov, P.V. Bykov, A.Yu. Drozdov, V.Ya. Bayankin. Influence of Si^+ and Ar^+ implantation on surface layer structure and mechanical characteristics of titanium alloy. //Proceeding “Scanning probe microscopy-2002”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, p.160-162).
 5. С.Г. Быстров, А.А. Шаков, А.В. Жихарев. Структура и свойства кремниевых игл зондов для атомной силовой микроскопии после плазменной обработки. //Физика низко-размерных структур, 5/6, 2002, с.47-53. (S.G. Bystrov, A.A. Shakov, A.V. Zhikharev. Structure and characteristics of silicon probe tips for atomic force microscopy after plasma treatment. //Phys. Low-Dim. Struct., 5/6, 2002, p.47-53).
 6. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, П.В. Быков, А.Ю. Дроздов, В.Я. Баянкин. Морфология поверхности сплава ОТ4 после ионной имплантации и испытаний на усталостную прочность. //Физика низко-размерных структур, 5/6, 2002,

- с.201-208. (A.V. Zhikharev, S.G. Bystrov, P.V. Bykov, A.Yu. Drozdov, V.Ya. Bayankin. Morphology of surface of OT4 alloy after ion implantation and fatigue strength test. //Phys. Low-Dim. Struct., 5/6, 2002, p.201-208).
7. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, А.А. Шаков. Газожидкостный реактор для исследования химического строения поверхности веществ на зондовом микроскопе. //Тезисы докладов конференции молодых ученых Физико-технического института УрО РАН, Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2002, с.17.
 8. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, О.В. Карбань. Устройство точного позиционирования зонда для сканирующих зондовых микроскопов. //Приборы и техника эксперимента, 2003, №3, с.127-130.
 9. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров. Дополнительная оснастка для сканирующих зондовых микроскопов. //Труды международной конференции “Сканирующая зондовая микроскопия-2003”, Нижний Новгород: ИПМ РАН, 2003, с.240-242. (A.V. Zhikharev, S.G. Bystrov. Auxiliaries for scanning probe microscopes. //Proceedings “Scanning probe microscopy-2003”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2003, p.240-242).
 10. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров. Газожидкостная ячейка для сканирующих зондовых микроскопов. //Приборы и техника эксперимента, 2004, № 6, с.116-118.

Подписано к печати “ ____ ” _____ 2004 г.

Бумага офсетная. Формат 60×84/16. Усл.печ.л. 1.

Заказ № ____ . Тираж 100 экз.

Отпечатано в группе оперативной полиграфии

ФТИ УрО РАН