

06;11;12

Формирование однослойного массива наночастиц для просвечивающей электронной микроскопии

© А.Б. Воробьев, А.К. Гутаковский, В.Я. Принц, В.А. Селезнев

Институт физики полупроводников СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 16 ноября 1998 г. В окончательной редакции 8 декабря 1999 г.)

Предложен новый метод приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии наночастиц, позволяющий достичь однослойного расположения наночастиц. Метод дает возможность разделения наночастиц по размерам и изучения влияния внешних полей на их расположение. Используемая технология может быть также применена для создания упорядоченных массивов наночастиц в сверхтонких полимерных пленках.

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРЭМ) является единственным прямым методом исследования структуры наночастиц и нанобъектов на атомном уровне. Обычно препарирование ультрадисперсных материалов для просвечивающей микроскопии заключается в нанесении их на предметную сеточку (напыление или помещение капли коллоидного раствора). При всей простоте этого способа он обладает существенным недостатком — невозможностью однослойного расположения наночастиц, что затрудняет изучение их структуры. В настоящей работе мы предлагаем метод приготовления образцов для электронной микроскопии наночастиц, который позволяет 1) располагать наночастицы однослойно, 2) разделять их по размерам, 3) изучать влияние внешних электрических и магнитных полей на расположение наночастиц.

В качестве объекта исследования были выбраны наночастицы магнетита (Fe_3O_4). Использовались два варианта приготовления образцов. Первый, наиболее простой, заключается в следующем. В стандартные GaAs подложки толщиной 300–400 μm механическим индентором вводились трещины в направлении [110]. Так как раскалывание арсенида галлия в этом случае идет по плоскостям спайности, трещина имеет ровные прямые края, а ее ширина постепенно уменьшается от места введения к вершине. Затем на место введения трещины была нанесена капля взвеси наночастиц магнетита в растворе полистирола в толуоле. За счет капиллярных сил трещина заполнилась раствором, содержащим наночастицы, и после высыхания растворителя в ней образовалась пленка полистирола с внедренными в нее частицами магнетита. Полость трещины играет роль "формы для отливки". Поскольку ширина образовавшейся щели сравнима с размерами частиц (сотни и десятки ангстрем) [1], то частицы вынуждены располагаться однослойно. Более того, постепенное уменьшение ширины щели до нескольких ангстрем в вершине приводит к тому, что вблизи вершины могут оказаться только самые мелкие частицы. Таким образом, при заполнении щели происходит механическое разделение частиц по размерам. Следует заметить, что долгое время испарения растворителя, обусловленное малой площадью, контактирующей с воздухом, дает возможность

влиять на расположение частиц в щели приложением внешнего электрического или магнитного полей. После испарения растворителя частицы оказываются жестко фиксированными в полимерной матрице и сохраняют свое взаимное расположение после снятия поля. Для того чтобы сделать полимерную пленку с наночастицами доступной для микроскопии, пластину GaAs осторожно раскалывали вдоль трещины и отслаивали пленку от ее берегов. Отслаивание шло в жидкости (воде или спирте), откуда пленка вынималась предметной сеточкой и высушивалась.

На полученных с помощью ВРЭМ изображениях (рис. 1) видны отдельные кристаллические частицы с латеральными размерами 40–200 \square и их конгломераты. Полосы решетки этих частиц соответствуют кубической структуре магнетита. Наблюдались полосы, соответствующие плоскостям {111} (расстояние между полосами 4.8 \square), {200} (4.2 \square) и {220} (2.9 \square).

Недостатками такого подхода являются возможные повреждения пленки при отслаивании, а также сравнительно малая площадь, на которой пленка имеет толщину менее 400 \square , при которой она прозрачна для электронного пучка, так как трещины в толстых пластинах GaAs имеют достаточно малую ширину лишь в небольшой области вблизи вершины. Поэтому в качестве "формы для отливки" предпочтительнее использовать полости трещин в тонких ($< 10 \mu\text{m}$) эпитаксиальных пленках GaAs, в которых можно создать идеально ровные узкие щели с резкими границами, близкими к атомно-гладким [1].

Во втором случае для приготовления образцов использовались эпитаксиальные структуры GaAs/AlAs. На GaAs подложке был выращен тонкий (100 \square) слой AlAs, поверх него — слой GaAs, толщина которого в разных структурах составляла от 2 до 10 μm . GaAs пленка отделялась от подложки с помощью селективного травителя $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$, удаляющего AlAs (отношение скоростей травления AlAs и GaAs более 10^9 [2]). Затем из пленки выкалывался прямоугольный образец (вместо выкалывания возможно использование фотолитографии). Механическим индентором в образец параллельно длинной его стороне вводилась узкая трещина. Нагрузка на индентор постепенно увеличивалась до тех пор, пока

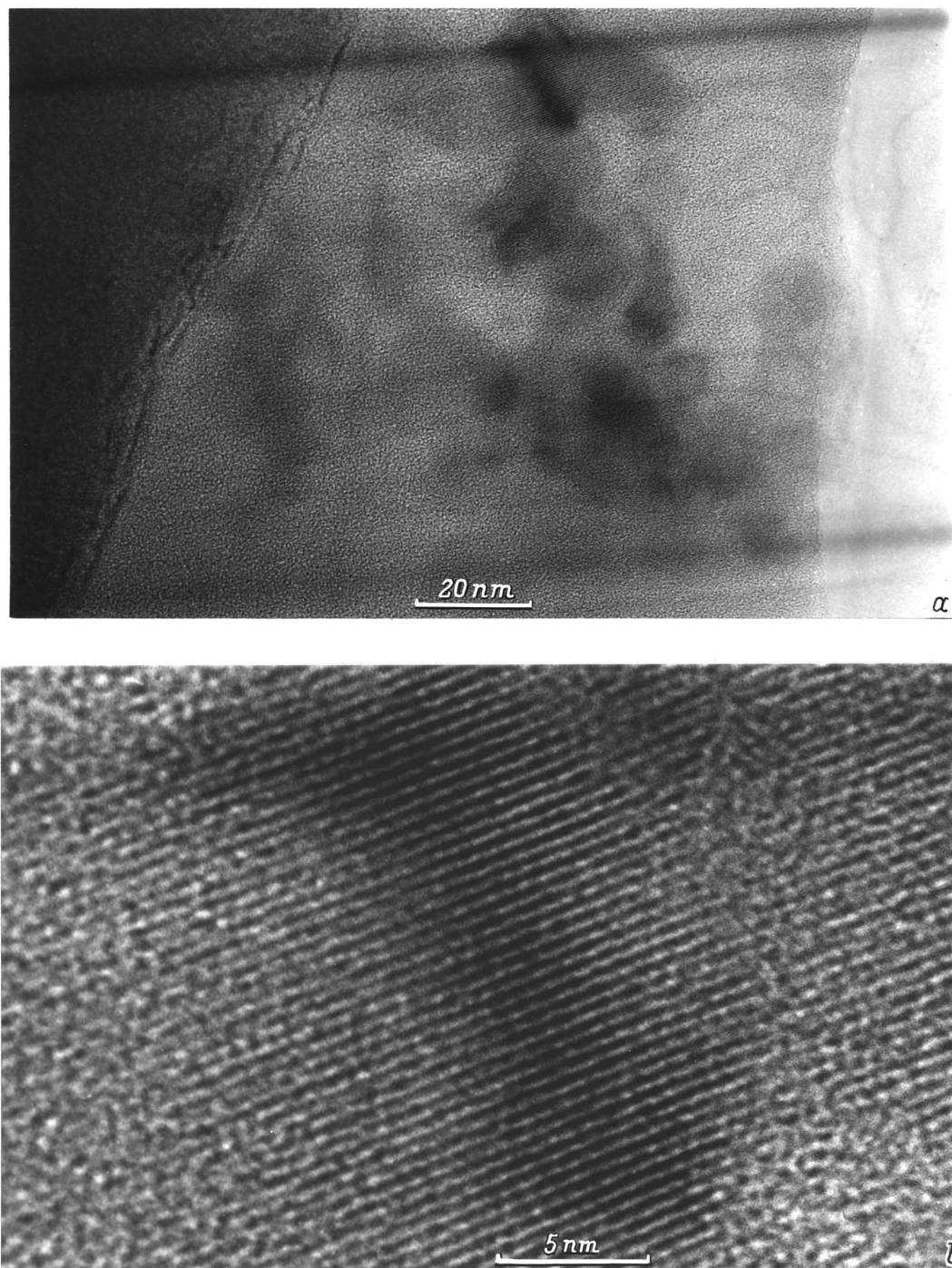


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (на просвет) наночастиц магнетита в полимерной пленке (*a*) и фрагмент части *a* (при большом увеличении) (*b*). Видна одиночная частица с полосами решетки, соответствующими плоскостям {111}.

вершина трещины не доходила до середины образца. Образец с введенной в него щелью был затем приклеен проводящим клеем к стандартному медному кольцу таким образом, что щель находилась над отверстием кольца. При этом плоскость образца была перпендикулярна плоскости кольца, а направление введения трещины было параллельно ей. Для манипулирования образцом мы использовали смазанную воском иглу.

Для капиллярного заполнения щели использовался коллоидный раствор частиц оксида железа в толуоле с добавлением полистирола. После испарения толуола образец погружался в травитель $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (3 : 1 : 50) на 1.5 минуты. С обеих сторон GaAs пленки стравливались слои толщиной около $0.1 \mu\text{m}$, при этом частично обнажалась пленка полистирола, становясь ступенной для просвечивания электронным пучком микро-

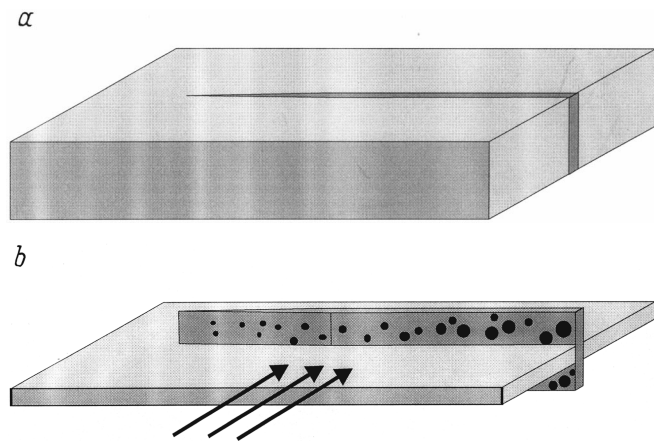


Рис. 2. Подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии: *a* — узкая трещина создает в пленке GaAs "форму для отливки", которая затем заполняется коллоидным раствором наночастиц с добавлением полимера; *b* — химическое травление GaAs обнажает часть полимерной пленки с наночастицами, делая ее доступной для электронного пучка микроскопа (стрелками показано направление пучка).

скопа (рис. 2). Сразу после травления образец промывался изопропиловым спиртом, после чего высушивался на воздухе. Использовать для промывки воду не следует, так как вода имеет сравнительно большой коэффициент поверхностного натяжения и при высыхании разрывает обнаженные края тонкой полимерной пленки.

При исследовании таких образцов методом ВРЭМ мы наблюдали прозрачную для электронного пучка полимерную пленку, выступающую из GaAs образца, с внедренными в нее кристаллическими частицами, идущую вдоль обеих сторон образца и не имеющую разрывов на протяжении нескольких сотен микрон. По сравнению с первым случаем наблюдалось более узкое распределение частиц по размерам (70–100 нм) и более равномерное — по пленке: нет крупных конгломератов, частицы расположены однослойно на примерно одинаковом расстоянии друг от друга (около 200 нм). В наиболее тонкой части пленки частицы отсутствовали, что объясняется недостаточной шириной щели в этом месте для проникновения частиц (щель в роли фильтра). Следует отметить, что регистрация изображений была затруднена дрейфом и вибрацией образцов из-за накопления на них заряда. Эту проблему можно преодолеть использованием сильнолегированных GaAs пленок, обеспечивающих лучший электрический контакт между полимерной пленкой и медным кольцом.

Предлагаемая нами технология позволяет создавать однослойные массивы наночастиц. Такие объекты представляют интерес не только для структурных исследований, но и для транспортных. Наночастицы оказываются "зажатыми" между берегами трещины в полупроводниковом монокристалле, которые могут играть роль близкорасположенных электродов, если использовать легированные GaAs пленки. Влияние внешних

электрических и магнитных полей может привести к еще большей модификации свойств массива наночастиц за счет образования регулярных структур. В качестве примера рассмотрим частицы магнетита Fe_3O_4 . При размерах менее 100 нм они проявляют суперпарамагнитные свойства. Направления их собственных магнитных моментов отслеживают направление внешнего магнитного поля. Помещая тонкую пленку с введенными в нее суперпарамагнитными частицами в достаточно сильное внешнее магнитное поле, можно создавать двумерные массивы одинаково ориентированных магнитных диполей. При наличии у частиц возможности передвигаться в плоскости пленки (до испарения растворителя из щели) взаимодействие магнитных диполей может привести к упорядоченному расположению частиц в пленке, которое сохранится и после снятия поля, так как частицы будут жестко зафиксированы в полимере.

Таким образом, в настоящей работе предложен новый метод приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии наночастиц, который в отличие от стандартного метода позволяет достичь однослойного расположения наночастиц, что было продемонстрировано на примере частиц оксида железа, а также производить их разделение по размерам (филтрацию) и изучать влияние внешних полей на их расположение. Метод пригоден для исследования частиц размерами от сотен до единиц ангстрем. Используемые технологические приемы могут быть применены для создания структур, содержащих упорядоченные массивы наночастиц в полимерной матрице.

В заключение авторы выражают признательность Ю.В. Бутенко, В.Л. Кузнецову и А.Б. Шарой за предоставленные для исследований ультрадисперсные оксиды железа.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ № 97-02-18479 и Государственной научно-технической программой "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (проект № 208/67).

Список литературы

- [1] Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Gutakovskiy A.K. // Surf. Sci. 1996. Vol. 361/362. P. 886–889.
- [2] Yablono\vitch E., Gmitter T., Harbison T., Bhat J. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. P. 2222–2224.