

Электронная микроскопия, часть 4: Применение, примеры использования

В этой лекции мы рассмотрим применение электронной микроскопии для изучения наноматериалов. В качестве объекта изучения использовались два вида наноматериалов: нанопленки, полученные методом лазерной абляции и нанопорошки различной природы. Для начала рассмотрим методы получения объектов исследования.

1. Импульсное лазерное напыление, лазерная абляция (метод PLD)

Абляцией называется процесс уноса вещества с поверхности твердого тела под воздействием излучения или каких-либо других воздействий.

В качестве метода обработки материалов лазерная абляция впервые была применена в 1960-х годах после того, как был изобретен первый коммерческий рубиновый лазер. Тем не менее, как метод выращивания тонких пленок, этот метод не вызывал большого исследовательского интереса до конца 1980-х годов. Лишь в конце 80-ых годов прошлого века метод стал использоваться для выращивания высокотемпературных сверхпроводниковых пленок. С тех пор развитие технологии импульсного лазерного осаждения (PLD) было более быстрым, и количество исследований, посвященных этой теме, резко возросло. Рост и качество получаемой пленки, как правило, будут зависеть от ряда фундаментальных параметров, включая выбор подложки, температуру подложки и абсолютные и относительные кинетические энергии и / или скорости поступления различных составляющих в шлейф.

Схематическое представление процесса импульсного лазерного осаждения показано на слайде: а) взаимодействие лазер - мишень, б) расширение плюма (струи, шлейфа) и в) осаждение пленки [6].

Рост и качество получаемой тонкой пленки, как правило, будут зависеть от ряда фундаментальных параметров, включая выбор подложки, температуру подложки, расстояние между мишенью-подложкой, давление и энергию лазера.

В данном исследовании энергия лазера составляла 300 мДж, а время было зафиксировано на уровне 60 минут.

2. Механическое легирование (МА)

Шаровое измельчение представляет собой новые перспективные методы получения наноразмерных частиц. Он имеет много преимуществ, например, низкая стоимость, простота в эксплуатации. Шаровое измельчение обычно используется в качестве механического измельчения порошков, изначально отличающихся по своей природе, вплоть до приготовления нового порошка, однородного по составу. Помол производится в цилиндрических контейнерах, содержащих мелющие шарики. Природа мелющих шариков может быть разной: сталь, агат, карбид вольфрама. Контейнер, как правило, заполняется в инертной атмосфере, чтобы избежать побочных реакций, поскольку частицы частично разрушаются в процессе помола, и, следовательно, возникают новые высокоактивные поверхности, которые могут реагировать с окружающими газами.

Для обозначения этого метода используются различные термины «механическое легирование», когда между различными порошками происходит химическая реакция; «механическое измельчение», когда единственной целью является изменение структуры материала, т.е. химическая реакция не участвует в процессе.

Для приготовления нанопорошков в данном исследовании использовались два вида систем измельчения: вибрационное и планетарное измельчение, также

использовались различные параметры измельчения: время измельчения, отношение массы шариков к порошку, размер шариков и скорость вращения.

3. Сканирующая эмиссионная электронная микроскопия (FE-SEM)

Для изучения объектов использовалась эмиссионная электронная микроскопия (FE-SEM). Эмиссионный сканирующий электронный микроскоп (FE-SEM) представляет собой тип электронного микроскопа, который сканирует поверхность образца с помощью высокоэнергетического пучка электронов по растровой схеме. После того, как пучок электронов выходит из электронной пушки, они фокусируются в тонкий монохроматический пучок для чего используются магнитные линзы. Затем детекторы каждого типа электронов собирают сигналы для получения изображения образца. В данном исследовании использовался сканирующий электронный микроскоп Nova 200 NanoLab (FE-SEM).

4. Результаты

Рассмотрим результаты исследования тонкой пленки, полученной методом импульсного лазерного осаждения (PLD). На слайде приведены микрофотоснимки FESEM тонких пленок ZnO, выращенных на сапфировой подложке путем импульсного лазерного осаждения при температуре роста от 685 до 750°C с использованием порошковой мишени ZnO высокой степени чистоты. Параметры эксперимента сведены в табл.1. Видно, что с повышением температуры подложки морфология тонких пленок ZnO различается. Толщина пленок уменьшается с ростом температуры подложки. Если сравнить данные таблицы 1, то очевидно, что на морфологию пленки оказывает также расстояние между мишенью и объектом.

Следующим объектом исследований были нанопорошки, полученные методом механического легирования. Изучены условия получения нанокристаллов α -Fe₂O₃ методом сухого помола. В качестве исходного материала использовали коммерческий порошок α -Fe₂O₃. Механическое измельчение проводили в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. Порошок измельчали с помощью шариков из нержавеющей стали (диаметром 10 и 15 мм) в соотношении 1:1 по весу. Время измельчения (1, 6, 12, 24 и 48 ч), причем весовое соотношение образца к шарикам составляло 1:10. Интенсивность измельчения равна 250 об / мин. На слайде показаны сканирующие электронные микрофотографии до и после измельчения. Очевидно, что неразмолотый порошок показывает однородность с точки зрения распределения частиц по размерам (рис. 4а).

После измельчения можно наблюдать уменьшение размера частиц с относительно лучшей гомогенностью (рис. 4b-d)). СЭМ-изображения ясно показывают, что крупные частицы на самом деле представляют собой агломераты гораздо более мелких частиц.

Нанокристаллический цинковый феррит (ZnFe₂O₄). Нанокристаллический цинковый феррит (ZnFe₂O₄) синтезировали путем высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице порошковой смеси оксида цинка (ZnO) и гематита (α -Fe₂O₃). Коммерческие порошки гематита (α -Fe₂O₃) и оксида цинка (ZnO) были взяты с равным молярным весом (1: 1) и были введены в контейнер из нержавеющей стали с шариками также из нержавеющей стали диаметром 12 мм и 6 мм. Были рассмотрены различные временные периоды измельчения (6, 12 и 24) и использовались два значения массового соотношения шариков к порошкам (10:1 и 20:1).

СЭМ-микрофотографии образцов до и после измельчения показаны на фиг.5. Ясно, что неразмолотый порошок демонстрирует различную природу порошков, т.к

присутствуют два типа порошков: оксид цинка и гематитовый порошок (фиг.5а, 5b). После измельчения наблюдается уменьшение размера кристаллитов, рис.5с. Изображения с большим увеличением (фиг.5d) четко показывают образование новых нанокристаллических частиц, отличных от исходных материалов.

Также исследовано влияние времени измельчения на морфологию механически измельченного порошка ZnO. Порошки ZnO со средним размером частиц около 1 мкм и чистотой 99,9% вводили в контейнер из нержавеющей стали с шариками из нержавеющей стали (диаметром 12 мм и 6 мм) в смесительной мельнице SPEX 8000, затем измельчали в течение различных периодов измельчения. Массовое соотношение шариков к порошку было установлено равным 10: 1.

СЭМ-микрофотографии образцов до и после измельчения приведены на рис.6. Ясно, что неразмолотый порошок демонстрирует неоднородность в отношении распределения частиц по размерам, где средний размер варьируется в диапазоне 150-800 нм (рис. 6а, 6b).

После измельчения можно наблюдать уменьшение размера частиц с относительно лучшей гомогенностью (фиг. 6с, 6е). Изображения с большим увеличением (рис. 6d, 6f) ясно показывают, что крупные частицы на самом деле представляют собой агрегаты гораздо меньших частиц. Средний размер частиц после измельчения составляет менее 100 нм.

Закключение. Таким образом, ясно, что сканирующая электронная микроскопия дает огромную информацию о микроструктуре наноматериалов, включая тонкопленочные и нанопорошки. Кроме того, сигналы, поступающие от образца, могут быть использованы для получения информации о составе материалов и структуре.

Ссылки

- Bilde-Sorensen, JB & Appel, CC. (1996). Improvements of the spatial resolution of XEDS in the environmental SEM. In EUREM, 11th Euro Congress on EM, Dublin, Ireland, Published by EUREM 96 on CD-ROM Carlton, PA. (1997).
- The effect of some instrument operating conditions on the x-ray microanalysis of particles in the environmental scanning electron microscope, Scanning, 19, pp.(85-91) www.intechopen.com Gaseous Scanning Electron Microscope (GSEM): Applications and Improvement 15
- Danilatos, G.D. (1980). An atmospheric scanning electron microscope (ASEM). Scanning, 3, pp.(215-217)
- Danilatos, G.D. (1988). Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy, Advances in Electronics and Electron Physics. 71. Academic Press, ISBN 0120146711pp. 109– 250 Danilatos, G.D. (2009). Optimum beam transfer in the environmental scanning electron microscope. Journal of Microscopy, 234, 1, pp.(26–37)
- Doehne, E. (1996). A new correction method for energy-dispersive spectroscopy analysis under humid conditions. Scanning, 18, pp.(164–165)