

В. А. Булатов, Ю. В. Щапова

Институт геологии и геохимии

им. академика А. Е. Заварицкого УрО РАН

e-mail: vladislavtalica@mail.ru

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ МИНЕРАЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ

Поверхностные слои минералов и материалов могут существенно отличаться от объема по составу, структуре и свойствам. Минеральные поверхностные покрытия образуются за счет компонентов минерала-хозяина и флюидов, таким образом анализ поверхности минералов может быть использован для реконструкции геологических обстановок. В материаловедении целенаправленная модификация состава и структуры приповерхностных слоев и создание на их поверхности тонких пленок, гетероструктур, наноразмерных образований является одним из инструментов управления функциональными свойствами. Отработка и совершенствование методик исследования состава и структуры тонких пленок и покрытий является актуальной задачей.

В настоящей работе отработана методика комплексного анализа химического состава и структуры пленок толщиной порядка первых единиц мкм на кристаллических и стеклообразных подложках методами электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на микроанализаторе Cameca SX100 и конфокальной микроспектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution. На примере пленки состава $MgAl_2O_4$ с примесями (Fe, Ni, Ti, Ca и др.) переменной толщины (1–3 мкм) на поверхности кварцевого стекла, полученной методом магнетронного напыления, оптимизированы операционные параметры оборудования; оценены

возможности и ограничения методики.

В методе ЭЗМА толщина анализируемого слоя зависит от глубины проникновения первичных электронов, размера области генерации рентгеновского излучения характеристических линий, коэффициента поглощения и глубины выхода характеристического излучения. Выполнены расчетные оценки и измерения зависимости толщины анализируемого слоя от ускоряющего напряжения ($U = 5 \div 20$ кВ), тока и диаметра пучка пленки $MgAl_2O_4$. Согласно расчетам, количественный анализ пленки толщиной 2–3 мкм возможен при U в диапазоне $5 \div 20$ кВ, как и для образца сравнения – монокристалла $MgAl_2O_4$, тогда как при толщине ~ 1 мкм – только при $U = 5 \div 7$ кВ. Экспериментально содержание основных элементов определялось по линиям $K\alpha$, для примесных элементов при снижении U ниже удвоенного значения края поглощения элементов – по $L\alpha$ линиям. Ток зонда и время сбора сигнала были оптимизированы с целью получения необходимого отношения сигнал/шум и сохранения аналитических характеристик метода в условиях малого объема анализируемого вещества и низкого U , расфокусировку пучка проводили для обеспечения сохранности пленки в течение единичного анализа. Экспериментально установлено изменение вида зависимости отношения Al/Si интенсивности сигнала в области аналитических эмиссионных линий при варьировании ускоряющего напряжения при переходе от пленки толщиной 3 мкм к пленкам толщиной 1–2 мкм (рис. 1). Химический состав пленок толщиной 2 и 3 мкм согласуется с данными синтеза и соответствует составу $MgAl_2O_4$ с примесями (Fe, Ni, Ti, Ca и др.); слабый сигнал $Si K\alpha$, соответствующий 0,08 и 0,62 мас.% Si при толщине пленки 2 и 3 мкм, соответственно, интерпретирован как связанный с возбуждением характеристической флуоресценции из подложки.

Для обеспечения высокой поверхностной чувствительности метода КРС оценена зависимость степени конфокальности спектрометра от операционных параметров с использованием зеркальной поверхности кристалла Si, обладающего высоким сечением КРС и малой глубиной проникновения света

$\sim 1/\alpha = 1/11.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \approx 900 \text{ нм}$ (α -коэффициент оптического поглощения при длине волны $\lambda \sim 514 \text{ нм}$). С учетом полученных данных выбор лазерного излучения 514 нм , объектива $100X/NA = 0,9$, значения конфокального отверстия $30 \div 100 \text{ мкм}$ при анализе пленок MgAl_2O_4 обеспечивал пространственное разрешение по глубине от 2 мкм ; шаг сканирования по глубине составлял $0,3 \div 1,0 \text{ мкм}$. Типичный 2D-массив спектров КРС системы пленка MgAl_2O_4 + подложка SiO_2 , измеренный послойно в направлении от поверхности покрытия, $z = 0 \text{ мкм}$, вглубь образца до $z = 14 \text{ мкм}$ (рис. 2) имеет суперпозиционную структуру при $z = 0 \div 5 \text{ мкм}$; спектры более глубоких слоев соответствуют спектру кварцевого стекла. Для получения необходимого отношения сигнал/шум измерения проводили при достаточно больших значениях времени сбора сигнала и количества накоплений (~ 40 мин на 1 слой). Спектры пленки, восстановленные из суперпозиционных спектров, удовлетворительно описываются максимумами $555, 647, 732, 775 \text{ см}^{-1}$, характерными для структуры частично обращенной шпинели; высокие значения ширины FWHM пиков ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) указывают на ее значительное структурное разупорядочение.

Таким образом, на примере пленки MgAl_2O_4 с примесями (Fe, Ni, Ti, Ca и др.) переменной толщины ($1\text{--}3 \text{ мкм}$) отработана методика анализа химического состава и структуры поверхностных слоев минералов и материалов. В общем случае оптимальные условия анализа определяются не только толщиной, но и свойствами покрытия, в частности, в методе КРС – сечением рассеяния пленки и подложки, перекрытием их спектров; возможен анализ субмикронных покрытий.

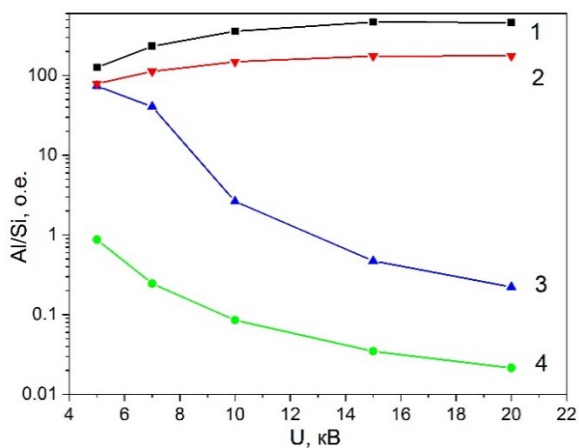


Рис. 1. Отношение Al/Si интенсивности сигнала в области аналитических эмиссионных линий при варьировании ускоряющего напряжения в монокристалле $MgAl_2O_4$ (1) и пленках $MgAl_2O_4$ на SiO_2 толщиной 3 мкм (2), 2 мкм (3), и 1 мкм (4)

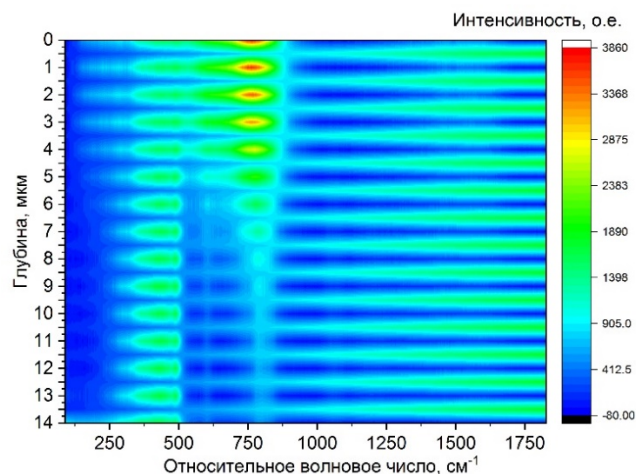


Рис. 2. 2D-массив спектров КРС пленки $MgAl_2O_4$ толщиной 3 мкм на SiO_2 , нормированных на интенсивность линии D_1 кварцевого стекла при 487 см^{-1}

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (темы № АААА-А18-118053090045-8 и № АААА-А19-119071090011-6) на оборудовании ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП осуществляется при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ (№ 075-15-2021-680). Авторы благодарны коллегам из ФТИ УрФУ Кирякову А. Н. и Зацепину А. Ф. за предоставленные тестовые образцы пленок.