

# Mikroskopie atomárních sil a její aplikace při studiu povrchů a nanočástic

Roman Kubínek<sup>1</sup>, Milan Vůjtek<sup>1</sup>, Radek Zbořil<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Katedra experimentální fyziky, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 26, 77146 Olomouc, Telefon:068/5634285, Fax: 068/5225737 e-mail: kubinek@sloup.upol.cz

<sup>2</sup> Katedra anorganické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouc

**Abstrakt** *The atomic force microscope (AFM) belongs to the new family of scanning probe microscopes (SPM). Contribution is a review of our applications of AFM Explorer at surface study of solid conductive and non-conductive samples. The interesting application of AFM is analysis of iron oxide nanoparticles and their morphological characteristics study.*

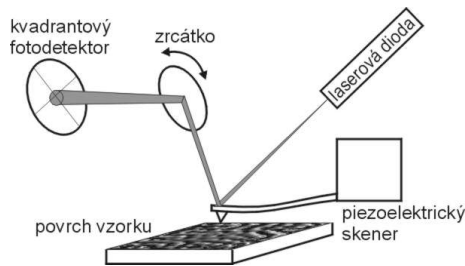
## 1 Úvod

Pokroky v oblasti materiálového výzkumu vychází mimo jiné ze studia různých povrchových struktur, na jejichž zobrazení již nestačí elektronové mikroskopy. Ty neumožňují získat úplné 3D informace o mikrostruktúře nebo mechanických vlastnostech jako jsou například elasticita, tvrdost, adheze, apod. Současně s výzkumem v oblasti nanotechnologií musel být vytvořen nástroj, který by umožnil hodnocení „nanostruktur“.

Cestu do „nanosvěta“ otevřeli v roce 1981 Gerd Binnig a Heinrich Rohrer z laboratoří IBM v Curychu, kteří stáli u zrodu metody rastrovací tunelovací mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy – STM). O pět let později získali za svůj objev Nobelovu cenu. Přístroje STM byly první, které vytvářely skutečný obraz povrchu s rozlišením na atomární úrovni. Po uvedení základní metody STM, došlo k mohutnému rozvoji této techniky a objevila se celá řada metod, vhodných pro studium různých typů a vlastností povrchů. Pro tyto příbuzné metody se používá skupinový název „Rastrovací sondová mikroskopie“ (Scanning Probe Microscopy – SPM). Na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku je založena „Mikroskopie atomárních sil“ (Atomic Force Microscopy – AFM).

## 2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

SPM přístroje pracují na zcela odlišném principu než konvenční mikroskopické techniky [1],[2]. Obrazy SPM jsou získávány umístěním mechanické sondy do blízkosti povrchu vzorku. Sonda snímá povrch a při pohybu po vzorku vytváří signál zpětné vazby, který je využíván k vertikálnímu polohování sondy. Vzájemný pohyb sondy a vzorku při rozlišení řádu nm ( $10^{-9}$  m) je realizován piezoelektrickou keramikou, umožňující řádkové snímání v rovině  $x - y$  a pohyb sondy ve směru osy  $z$ , řízený signálem zpětné vazby.

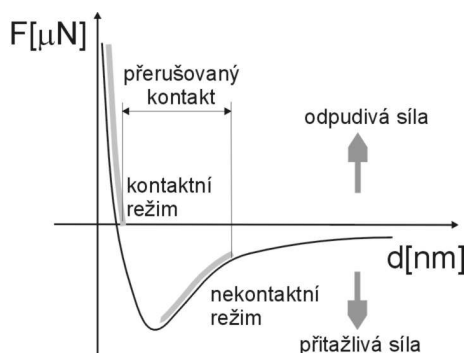


Obrázek 1: Princip detekce AFM

Mikroskopie AFM mapuje rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou vyvolány těsným přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpuzivá síla, která způsobí ohyb raménka

s hrotem. Detekce ohybu raménka se provádí zpravidla laserovou diodou a fotodetektořem. Kromě výchylky raménka ve vertikálním směru je možné detekovat pohyb skvrny i v horizontálním směru – tedy zkrut raménka. Princip detekce je uveden na obr.1.

Na hrot, který je v těsné blízkosti povrchu, působí především krátkodosahové odpudivé síly elektrostatického původu a dlouhodosahové, přitažlivé van der Waalovy síly (síly dipól–dipólové interakce). Přesný kvantově–mechanický výpočet těchto sil pro systém atomů hrotu a povrchu je poměrně složitý, uveďme proto graf závislosti celkové síly na vzdálenosti hrotu od povrchu, viz. obr. 2. Na křivce najdeme úseky charakteristické pro základní režimy mikroskopu atomární síly – kontaktní, bezdotykový a poklepový režim.



Obrázek 2: Působení sil u AFM

*Kontaktní režim* je možné provozovat v režimu konstantní výšky, při níž je udržována jistá hodnota výšky  $z_0$  a měří se ohyb raménka a v režimu konstantní síly, kdy se udržuje konstantní ohyb raménka a posouvá se s hrotem (případně se vzorkem) ve směru osy  $z$ . Tato modifikace je častěji používaná, protože se vyvarujeme závislosti průhybu raménka na kapilárních silách a jeho pružnosti. V *bezdotykovém režimu* je měřenosnou veličinou, vedoucí k zobrazení povrchu změna rezonanční frekvence při přiblížení hrotu k povrchu. Jistou nevýhodou tohoto způsobu měření je, že hrot „kopíruje“ i mikrokapky vody kondenzované na povrchu analyzovaného vzorku. Toto zkeslení odstraňuje *poklepový režim*. Ten je velmi podobný předchozímu režimu, ale rozkmit raménka je tak velký, že dochází k občasnému kontaktu hrotu s povrchem. Povrch je zde opět mapován na základě změny rezonanční frekvence. Tato modifikace je výhodnější než dotyková zejména v případech, kde by hrozilo poškození povrchu třením nebo tažením hrotu po povrchu.

## Polohovací zařízení – skener

Přesné pohyby zajišťuje piezoelektrická keramika. Pro účely SPM přístrojů se používá polykrystalický materiál na bázi  $\text{PbZrO}_3$  a  $\text{PbTiO}_3$ . Z konstrukčního hlediska má skener pro skenování větších ploch ( $100 \times 100 \mu\text{m}$ ) většinou podobu trojnožky nebo duté trubičky pro skenování menších ploch ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ). Při pohybu skeneru podél řádku jsou v pravidelných intervalech digitálně snímána data (konstantní síla hrotu vůči povrchu, změna rezonanční frekvence, ohyb raménka apod.). Počet bodů na řádek bývá do 1000 datových bodů, skenovaná oblast je čtvercová.

## Raménko s hrotem

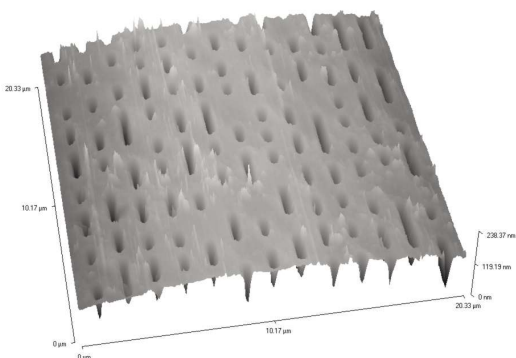
Raménka a jejich hroty jsou klíčovou komponentou AFM přístrojů, protože zprostředkovávají sílu mezi hrotem a povrchem vzorku a z jejich konstrukce vyplývá i příčná rozlišovací mez. Běžná raménka jsou dlouhá od 100 do 200  $\mu\text{m}$ , široká jsou od 10 do 40  $\mu\text{m}$  a jejich tloušťka bývá od 0,3 do 2  $\mu\text{m}$ .

AFM nevyžaduje jen ostrý hrot, ale také raménko s optimalizovanou tuhostí (pružností), která by měla být nižší než je vazebná síla mezi atomy v pevných látkách. Tuhost raménka závisí na jeho tvaru a materiálu, ze kterého je vyrobeno. Požadované vlastnosti ramének potom vyplývají z dané aplikace. V kontaktním režimu jsou potřebná měkká a ohebná raménka z důvodu minimalizace poškození povrchu

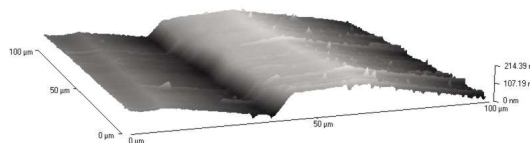
vzorku. V nekontaktním režimu se více používají tužší raménka s vyšší rezonanční frekvencí. Tuhost komerčně dostupných ramének se pohybuje od tisíců do desítek  $\text{Nm}^{-1}$ . Protože interakce mezi atomy hrotu a povrchu vzorku závisí na křivosti hrotu, hroty pro rozlišení 1 až 2 nm musí mít poloměr křivosti okolo 5 nm.

### 3 Aplikace mikroskopie atomární síly – povrchy

Mikroskopy atomární síly nachází uplatnění při analýzách povrchů vodivých i nevodivých pevných látek. Vzhledem k možnosti přesného stanovení vertikálního rozměru v ose  $z$ , je možné AFM využít i v metrologii jako prostředek pro přesná rozměrová měření. Je možné proměřovat stopy digitálního záznamu na CD ROMu (obr. 3), proměřit tloušťku tenké vrstvy na povrchu optického skla (obr. 4), apod. Metodou AFM je možné efektivně hodnotit povrchy vytvářené metodou laserového povlakování, což je technologický proces vedoucí ke vzniku povlaků se speciálními vlastnostmi na základním materiálu, viz. obr. 5.



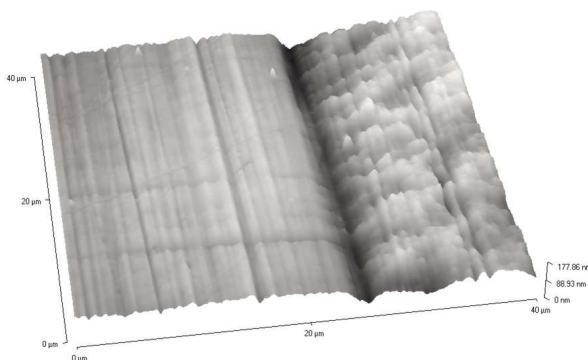
Obrázek 3: Stopy na CD ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ )



Obrázek 4: Tenká vrstva ( $100 \times 100 \mu\text{m}$ )

### Aplikace mikroskopie atomární síly – nanočástice

Další aplikací, kde vynikají přednosti AFM, jsou analýzy práškových částic nanometrových rozměrů. Jedním z výzkumných úkolů katedry experimentální fyziky PřF UP je výzkum nanočástic oxidu železitého –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3]. Oxidy železa jsou velmi důležité materiály, nacházející uplatnění v řadě oblastí vědy a průmyslu. Užívají se jako katalyzátory, pigmenty, plynové senzory, abraziva, leštidla nebo pro záznamová média. Oxidy železa se dají použít pro výrobu železa a feritů. Je rovněž velmi dobře známo, že oxidy železa patří mezi nejstarší známá, chemicky stabilní, netoxická a neblednoucí barviva s výbornými



Obrázek 5: Laserové povlakování (rozměr skenované oblasti  $40 \times 40 \mu\text{m}$ )

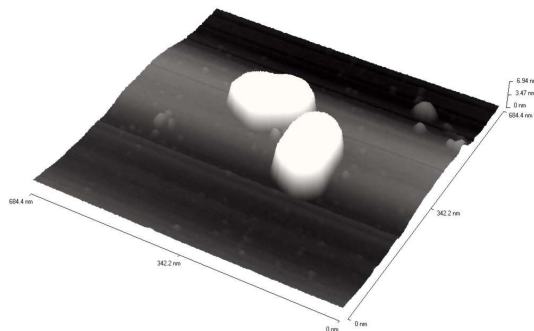
suspensními vlastnostmi. Nejběžnějším červeným anorganickým pigmentem je  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit). Má vysokou tepelnou odolnost a vynikající pigmentové vlastnosti.

„Suchá“ cesta přípravy  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je založena na termickém rozkladu  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na vzduchu. Syntéza se skládá z několika kroků: částečná dehydratace heptahydrátu síranu železnatého na monohydrát při teplotě  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , mletí a třídění částic, kalcinace při teplotě  $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ , filtrace a sušení finálního pigmentu. Velikost  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  částic se mění v závislosti na teplotě kalcinace a třídě použitých výchozích částic.

Při použití „mokrého“ způsobu přípravy jsou oxidy železa připraveny působením železitých solí, redukovatelných aromatických dusíkatých složek (nitro nebo azoderiváty) a základní složky, volené z hydroxidů amonných a alkalických kovů při teplotě  $25\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  ve vodném prostředí. Velikost (barva) pigmentů závisí na reakční teplotě a molárním poměru mezi železitou solí a aromatickou dusíkatou složkou.

Způsob syntézy může ovlivnit nejen vnitřní strukturu  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ale také může modifikovat morfologii částic i jejich velikostní distribuci.

AFM metodou bylo potvrzeno, že nanočástice  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vykazují hexagonální symetrii, viz. obr. 6. Prokázalo se, že částice připravené za sucha mají přibližně třikrát větší vertikální rozměr v porovnání s příčným rozměrem, než krystality připravené mokrou cestou.



Obrázek 6: AFM obraz  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanočástic připravených mokrou cestou (rozměr skenované oblasti  $680 \times 680\text{ nm}$ )

## 4 Závěr

Cílem příspěvku je především poskytnout informaci o mikroskopii atomárních sil, jako zobrazovacího nástroje využitelného při zobrazování povrchů a v oblasti nanotechnologií při analýze nanočástic oxidů železa. Zájemci o tuto problematiku mohou získat další informace na webové stránce „Laboratoře rastrovací sondové mikroskopie“ katedry experimentální fyziky PřF UP v Olomouci (<http://atmilab.upol.cz>), kde je možné se blíže seznámit s danou problematikou a najít další užitečné odkazy s příbuznou tematikou.

Publikace vznikla z podpory grantového projektu FRVŠ 1202 a Výzkumného záměru MSM 153100007 „Přístrojové centrum fyzikálního a chemického výzkumu na PřF UP v Olomouci“.

## Literatura

- [1] ThermoMicroscopes: A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy, 2000.
- [2] Kubínek, R., Vůjtek, M., Holubová, R.: Mikroskopie atomárních sil, MFMI, **10**, 2001/9, str. 536-547, ISSN 1210-1761.
- [3] Vůjtek, M., Zbořil, R., Mašláň, M., Píkal, P.: The influence of synthesis on the size and morphology of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles. In: Abstract book of colloquium Struktura 2001, 18.-22. 6. 2001