

Aplikace AFM při studiu povrchů a nanočástic oxidů železa

**Roman Kubínek, Milan Vůjtek,
Radek Zbořil**

Katedra experimentální fyziky

Katedra anorganické a fyzikální chemie

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého

Mikroskopie se skenující sondou

SPM – Scanning Probe Microscopy

1981 – STM – Rastrovací tunelovací mikroskopie



1986 Nobelova cena

Gerd Binnig

Heinrich Rohrer

konstrukce STM (Scanning Tunneling Microscope)

Společně **Ernst Ruska** – základní práce v oblasti elektronové optiky, umožňující konstrukci **elektronových mikroskopů**

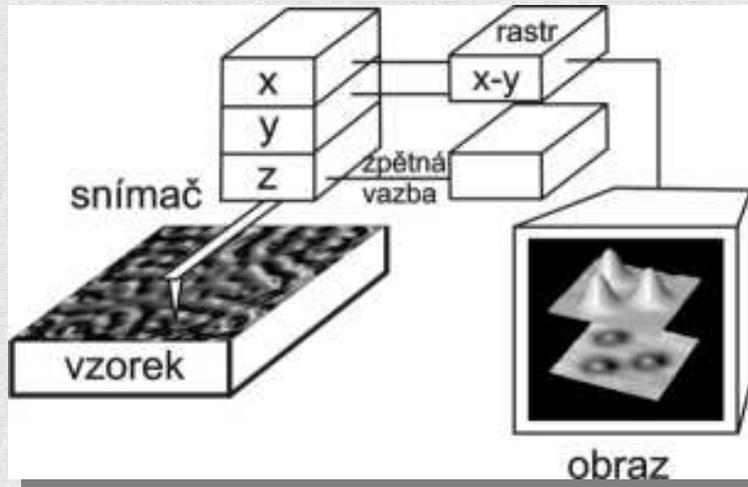


1986 – AFM (Atomic Force Microscopy)

Mikroskopie atomárních sil

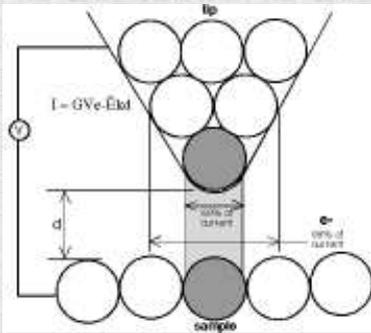
1987 – do současnosti – další klony využívající princip přesného polohování a těsného přiblížení sondy k povrchu

Princip mikroskopických technik využívajících rastrující sondu



- umístění mechanické sondy do blízkosti povrchu vzorku
- řízení pohybu ve směru $x - y, z$ signálem zpětné vazby piezoelektricky (rozlišení 10^{-10} m)

Rastrovací tunelovací mikroskopie



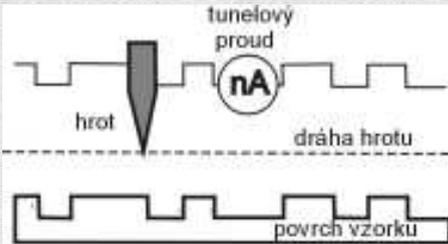
Podmínka: ostrý vodivý hrot a vodivý vzorek
 Pravděpodobnost průchodu energetickou bariérou (tunelování)

$$P \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m[U(x)-E]} dx}$$

Tunelovací proud

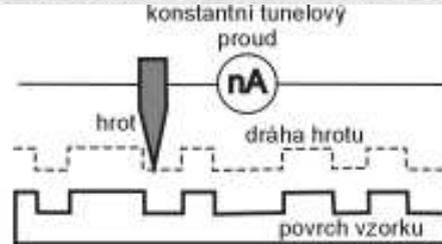
$$I = a.U.e^{-b.\varphi^2.d}$$

obraz povrchu je dán rozložením vlnové funkce atomů



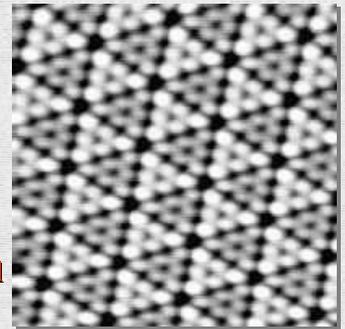
Režim konstantní výšky

- rychlejší
- vhodný pro hladké povrchy



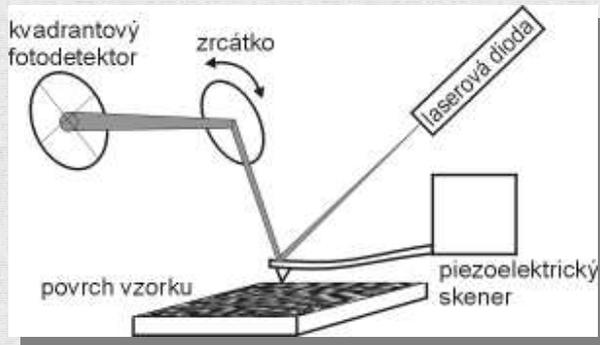
Režim konstantního proudu

- časově náročnější měření
- přesnější pro členité povrchy



Si (111), 10x10 nm

Mikroskopie atomárních sil (AFM)



- **kontaktní režim**

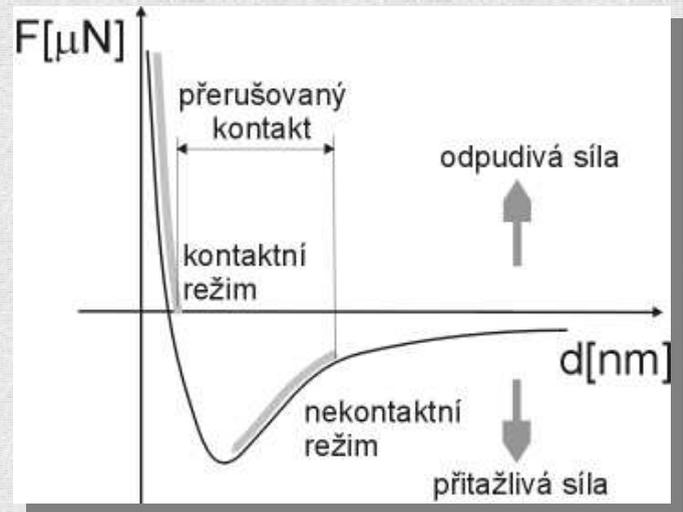
$F \approx 10^{-7}$ N – režim konstantní síly
 $d \approx 1$ nm – **tuhé vzorky**

- **nekontaktní režim**

$F_W \approx 10^{-12}$ N, $d \approx 100$ nm,
raménko kmitá s $f_r \approx 200$ kHz
– **měkké, pružné (biologické) vzorky**

- **pokleповý režim**

- **mapování atomárních sil**
- **odpudivé síly elektrostatické**
- **přitažlivé síly Van der Waalsovy**



graf závislosti celkové síly na hrot

Polohovací zařízení – skener

**skener – zajišťuje přesnou pozici
vzhledem k povrchu vzorku**

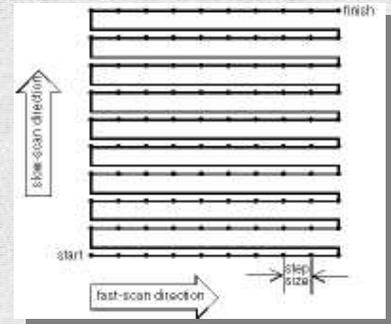
piezoelektrická keramika – PbZrO_3 , PbTiO_3



■ Piezokeramika
■ Elektroda 1
■ Elektroda 2
□ Vnitřní elektroda
Hrot

trojnožka – 100 x 100 μm , z – 10 μm

trubička – 2 x 2 μm , z – 0,8 μm



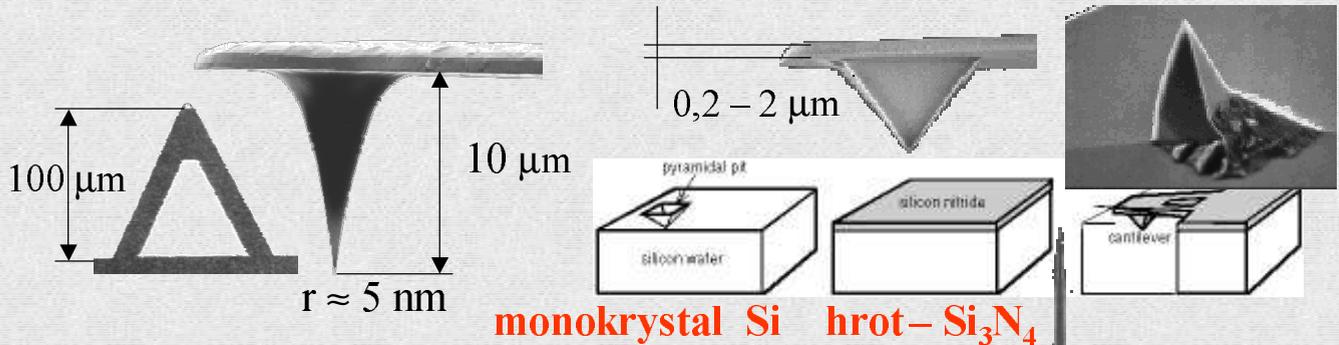
režim skenování:

- počet řádků – až 1000
- počet bodů – až 1000

zkreslení skeneru \Rightarrow chyby skenování:

- **hystereze** – nejdnoznačnost při rozpínání a smršťování skeneru
- **nelinearita** – prodloužení není lineární funkcí přiloženého napětí
- **tečení (creep)** – postupné prodlužování skeneru
- **stárnutí** – změna vlastností piezoelektrické keramiky

Raménko s hrotem (cantilever)



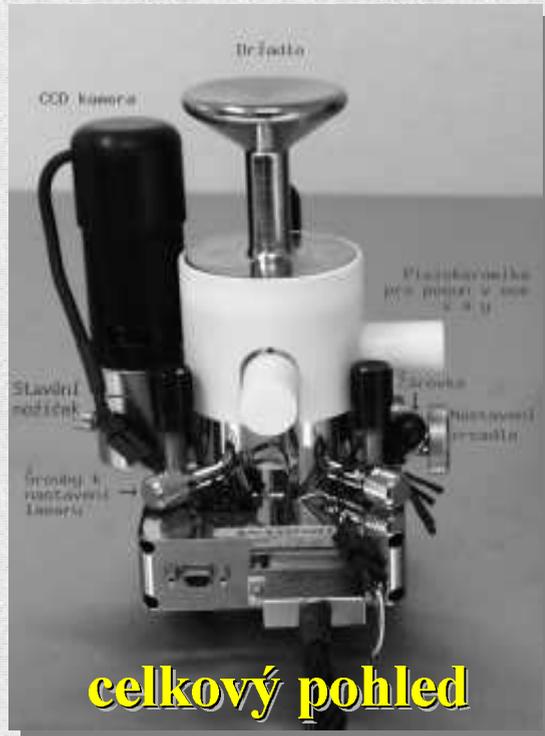
štíhlost hrotu – 1 : 3 speciální hroty – 1 : 10
(schopnost zobrazit ostré hrany a hluboké zářezy)

- leptaný hrot
- nanotrubičky WS_2

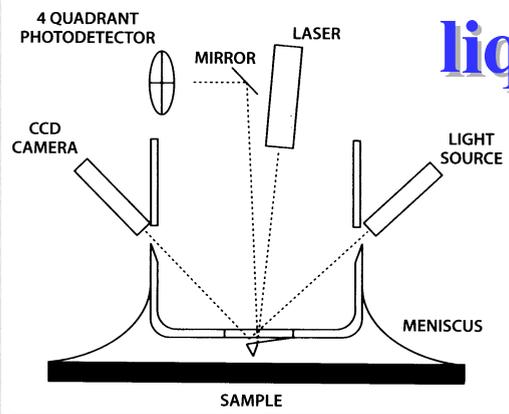
tuhost hrotu: $10^3 - 10 \text{ N}$ **podle aplikace:**

- **kontaktní režim** – měkká a ohebná raménka (minimalizace poškození povrchu), tvar „V“ nízký odpor pro vertikální ohyb, vysoký protorzi
- **nekontaktní režim** – tužší raménka s vyšší rezonanční frekvencí

Popis mikroskopu AFM – Explorer (ThermoMicroscopes)



Přizpůsobení AFM pro biologické aplikace

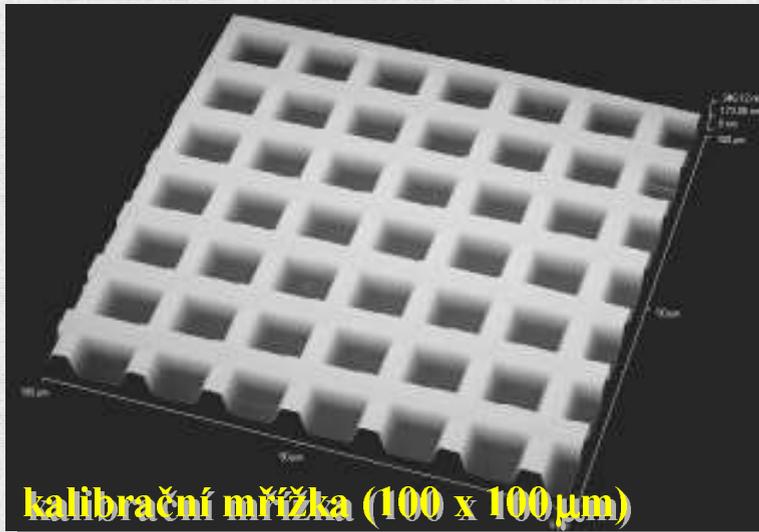


liquid scanner



Invertní SM s AFM

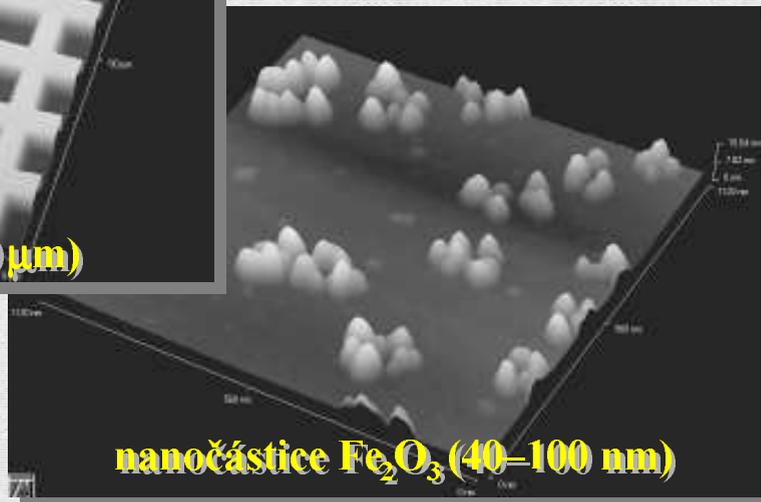
Kalibrace AFM a analytické možnosti



kalibrační mřížka (100 x 100 μm)

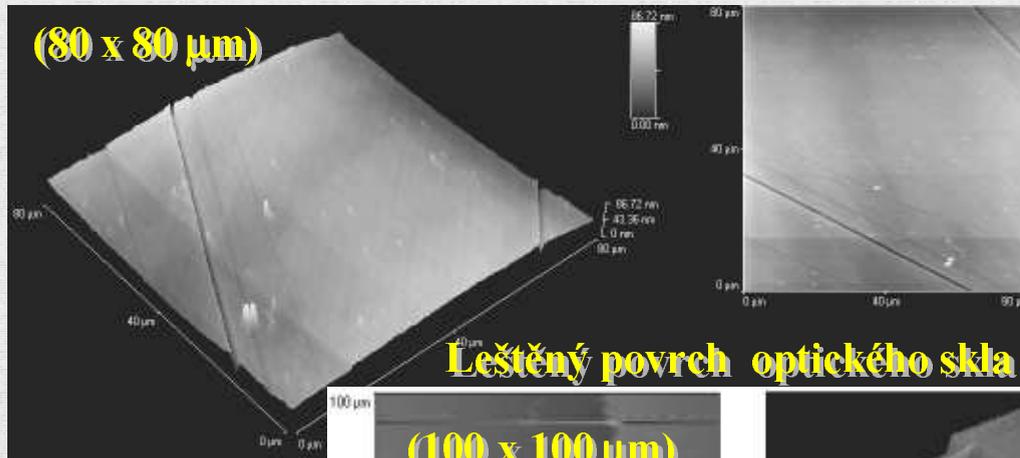
kontaktní režim

nekontaktní režim

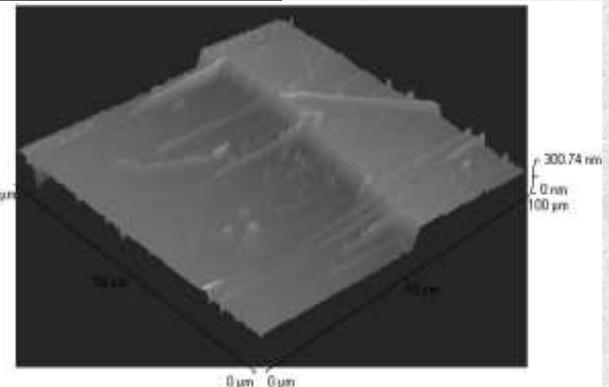
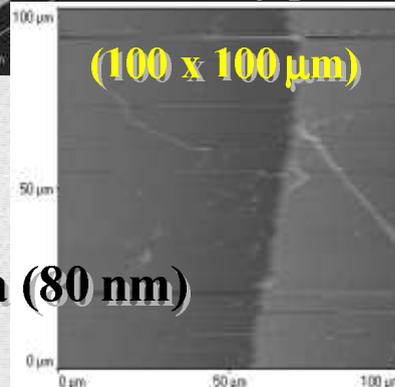


nanočástice Fe₂O₃ (40–100 nm)

Použití AFM ke studiu optických povrchů

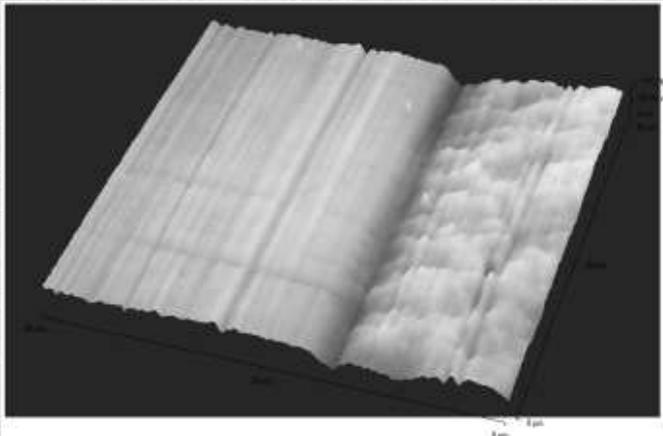


Tenká vrstva (80 nm)

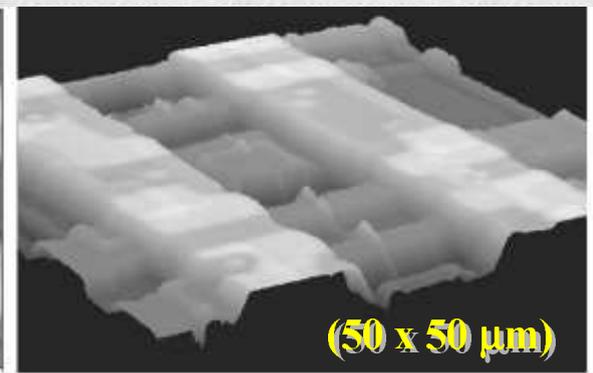
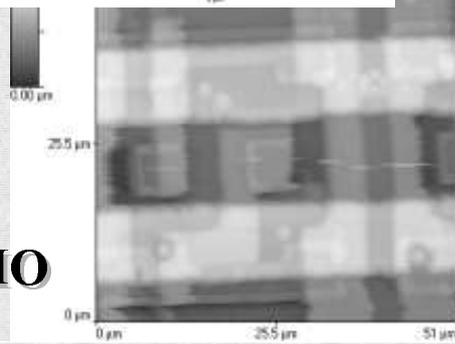


Použití AFM ke studiu povrchů kovů a polovodičů

Laserové povlakování



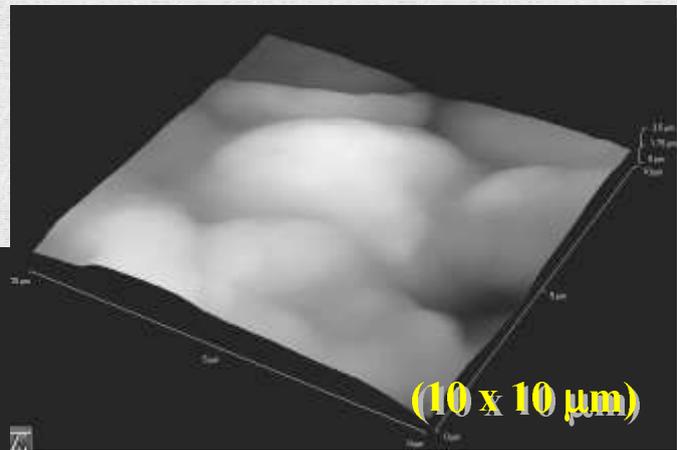
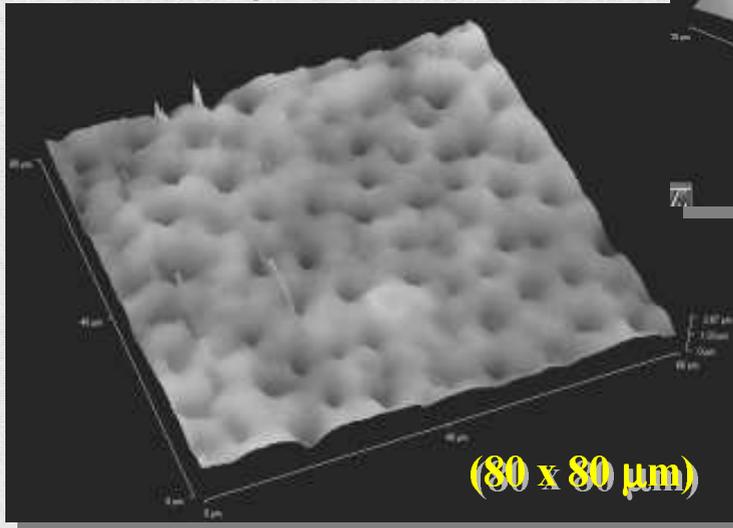
Struktura IO



(50 x 50 μm)

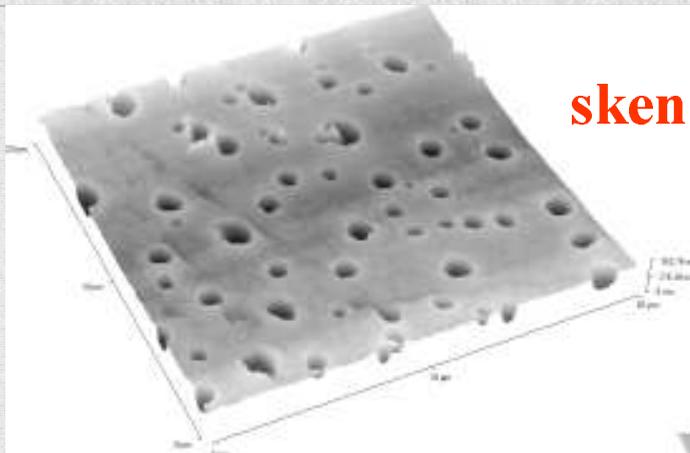
Biologické vzorky – tuhé povrchy

zubní kanálky v dentinu

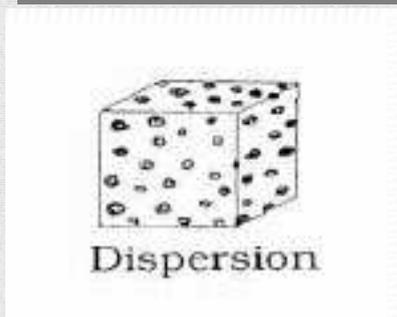


buňky vodních řas

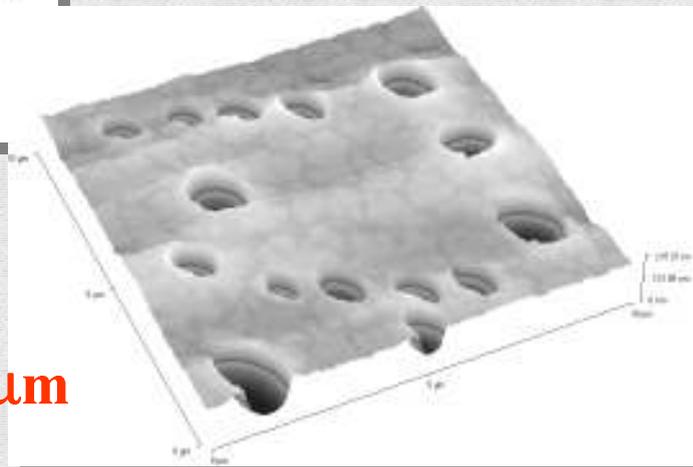
Analýza povrchu měkkých kontaktních čoček



skan 20 μm



skan 10 μm

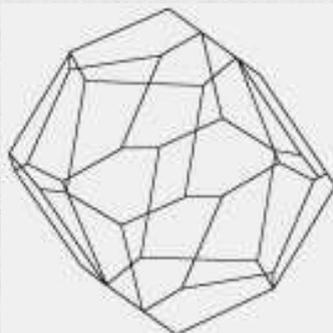


Vliv syntézy na velikost a morfologii nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

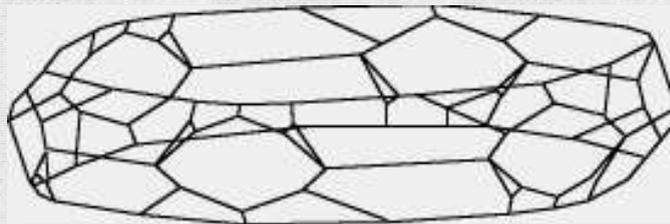
Vlastnosti $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- vlastnosti (magnetické, IČ spektra, barva) jsou silně ovlivňovány morfologií a velikostí částic
- morfologie závisí na rychlosti růstu jednotlivých stran, vliv uspořádání iontů, přítomnost cizích iontů
- dva nejčastější habitusy:

romboedr



ploché zakulacené šupinky

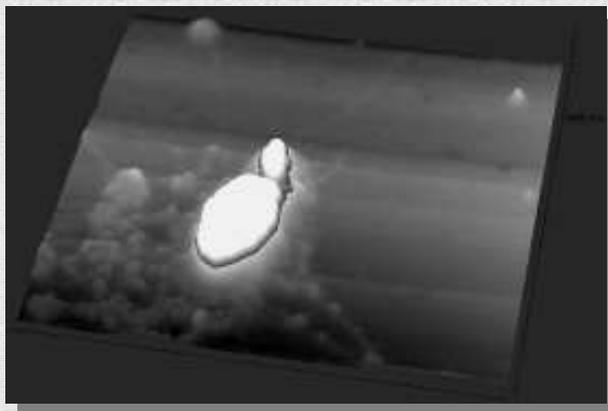


Aplikace AFM

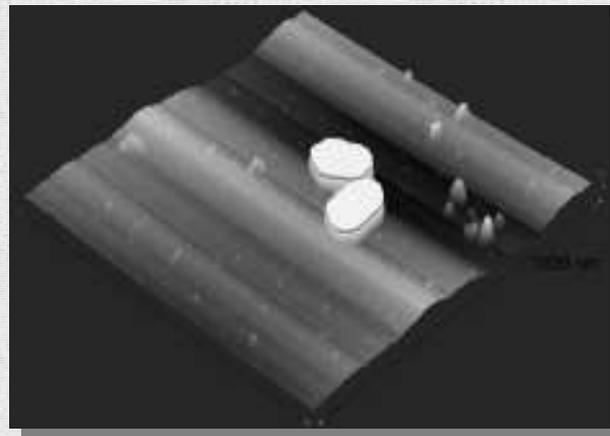
- použití bezkontaktní metody ($f = 270$ kHz),
- skenovací rozsah max. $2 \mu\text{m}$,
- bez korekce na konvoluci, pouze výška měření
- substrát — atomárně rovná slída,
- selekce velikostí způsobem přípravy,
- rozrušení aglomerátů,
- vliv kondenzace vody.

Morfologie částic

- vzorek I/A pětiúhelníkový řez (romboedr),
- vzorek II/A šestiúhelníkový řez (hexagonální šupinka)
- skenovací rozsah ≈ 1000 nm

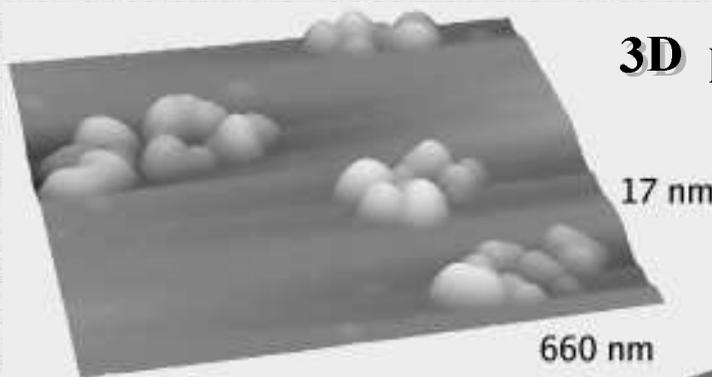


Vzorek I/A



Vzorek II/A

3D pohled na nanočástice Fe_2O_3

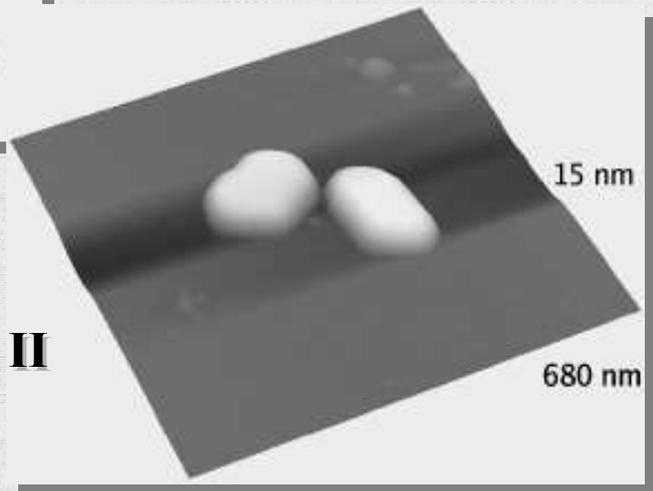


3D pohled – vzorek I

17 nm

660 nm

3D pohled – vzorek II



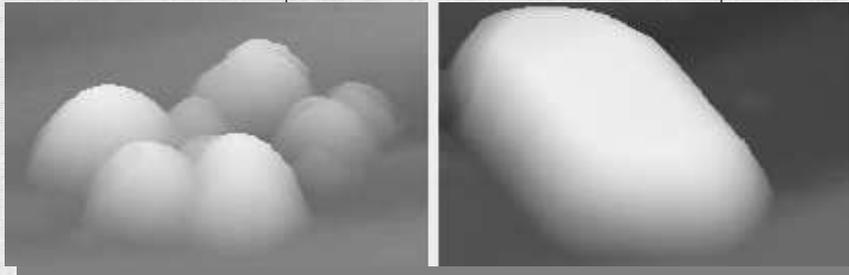
15 nm

680 nm

Srovnání vzorků I/A a II/A

- dvě skupiny částic dle velikostí:
 - vzorek I/A — částice jsou objemové
 - vzorek II/A — částice spíše šupinky

Rozsah poměrů	délka/výška	
Průměr částic [nm]	30–100	150–300
I/A	5–11	15–30
II/A	18–30	5–25



Závěr

Pozvánka k návštěvě: <http://atmilab.upol.cz>

