

Milan VŮJTEK, Roman KUBÍNEK, Radek ZBOŘIL¹, Miroslav MAŠLÁŇ, Radko NOVOTNÝ²
Katedra experimentální fyziky, ¹Katedra anorganické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity
Palackého v Olomouci

²Pracoviště mikroskopických metod, Lékařská fakulta Univerzity Palackého v Olomouci

Analýza nanočástic oxidu železitého metodou AFM

Průspěvek diskutuje použití mikroskopu atomárních sil (AFM) Explorer pro charakterizaci nanočástic Fe₂O₃ a jeho různých modifikací. Z experimentálního hlediska přináší řadu zkušeností při hodnocení polymorfismu v oblasti nanosvětla. V této unikátní aplikaci AFM, která má řadu předností oproti transmisní elektronové mikroskopii (TEM), je důraz kladen na správnou interpretaci AFM obrazových dat, ovlivněných přípravou vzorků a různými artefakty.

1 ÚVOD

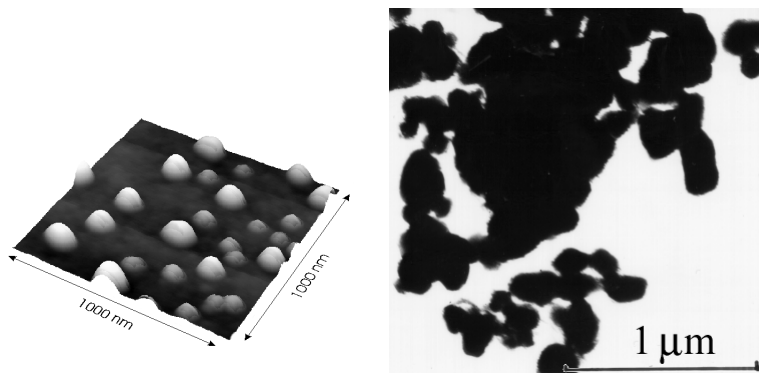
Oxidy železa mají významnou úlohu v mnoha průmyslových aplikacích, zvláště pak ve formě malých částic s průměrem několika nanometrů. Aplikace zahrnují vývoj nových optických a elektronických zařízení, ferrofluidní technologie či magnetická záznamová média. Aplikace se přitom zakládají na vlastnostech elektrických, magnetických či optických, které se pro nanočástice výrazně liší od vlastností oxidů železa v podobě objemového materiálu. Velkou výhodou oxidů je jejich chemická stabilita, která je vyšší než u nanočástic čistých kovů. Jednou z důležitých aplikací oxidu železitého je jeho využití jako červeného pigmentu.

Oxid železitý lze připravit v mnoha modifikacích s různým aplikačním potenciálem. Fáze *alfa* je nejstabilnější fází, vyskytující se v přírodě jako minerál hematit. Při nízkých teplotách vykazuje antiferomagnetismus, při teplotách nad 260 °C je slabě feromagnetický. Ultrajemné částice jsou superparamagnetické. Obecně je možné konstatovat, že magnetické vlastnosti hematitu jsou silně ovlivněny řadou faktorů - velikostí částic, tlakem, vnějším magnetickým polem apod. Z krystalografického hlediska se jedná o hexagonální strukturu korundového typu. Druhou fází, která se nachází v přírodě v minerálu maghemitu, je ferimagnetická fáze *gamma* s kubickou symetrií. Paramagnetická fáze *beta* s kubickou symetrií a kosočtverečná fáze *epsilon* byly připraveny pouze synteticky. Podle všech indicií je fáze epsilon „přechodová“ mezi fázemi alfa a gamma a byla syntetizována jen ve velmi malém rozsahu velikostí částic 30-80 nm. Všechny uvedené fáze oxidu železitého, zejména v podobě ultrajemného prášku, jsou v posledních letech intenzivně studované [1-7].

Při využití Fe₂O₃ jako pigmentu je důležité nejen jeho fázové složení (žádanou fází je alfa a všechny ostatní působí jako příměsi), ale také morfologické a velikostní charakteristiky částic. Při analýze rozdílů v barevné kvalitě je proto nutno používat nejen metody chemické (stanovení složení) a strukturní (fázové poměry), ale také metody mikroskopické. Vzhledem k velikosti částic (méně než 100 nm) připadají v úvahu pouze transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). První pokusy směřovaly k využití TEM [7-10], ale metoda nebyla dostatečně vhodná vzhledem k obtížné přípravě nevodivých práškových vzorků a možnosti poskytnutí pouze 2D morfologických charakteristik, resp. projekce trojrozměrných částic. Pro tento druh vzorků je AFM oproti TEM vhodnější mikroskopickou metodou. Její nevýhodou je však větší množství artefaktů vznikajících v obraze, které se musí následně korigovat. Pro příklad srovnání obrazových informací TEM a AFM může posloužit obr. 1.

2 METODY PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC Fe₂O₃

Analýza oxidů železa v laboratořích kateder experimentální fyziky a anorganické a fyzikální chemie je zaměřena na srovnání jejich barevné kvality s ohledem na způsob přípravy a na proces konverze železobahujících sloučenin na oxidy. K tomu účelu se kromě AFM používá kombinace dalších metod, především dynamický rozptyl světla (DLS), ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie a rentgenová difrakce (XRD). V příspěvku budou prezentovány pouze aspekty týkající se AFM.



Obrázek 1: AFM (a) and TEM (b) obrazy nanočástic amorfního Fe_2O_3 připravených termální dekompozicí kyanoželeznatanu amonného na vzduchu

Nanočástice oxidu železitého lze podle literatury připravovat mnoha způsoby [11-13]. Při analýzách prezentovaných v tomto článku byly použity reakce v pevné fázi, jejíž příkladem může být tepelný rozklad $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu. Tento „suchý“ způsob přípravy zahrnuje fáze částečné dehydratace při teplotách asi $200\text{ }^\circ\text{C}$, mletí a třídění částic, kalcinace v rozmezí teplot $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, rozpuštění sulfátů, filtrace a sušení. Příkladem reakce v kapalně fázi je reakce železité soli a redukovatelné aromatické nitrosloučeny se zásaditou složkou ve vodném prostředí při teplotách $25\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

Při přípravě vzorků jednotlivými metodami byly měněny fyzikální podmínky procesu, především teplota a doba reakcí.

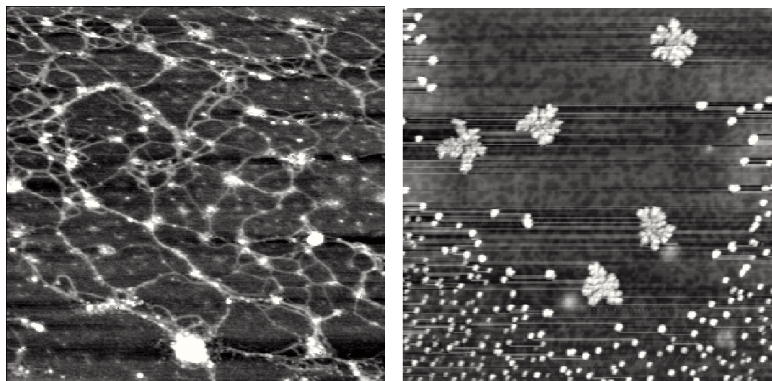
3 ANALÝZA NANOČÁSTIC Fe_2O_3 S VYUŽITÍM AFM – PŘÍPRAVA PREPARÁTŮ

Veškerá AFM měření byla prováděna mikroskopem AFM Explorer (ThermoMicroscopes, USA) v nekontaktním režimu s Si hroty typu 1650-00 (ThermoMicroscopes, USA) s rezonanční frekvencí 180 až 240 kHz, poloměrem zakřivení $<10\text{ nm}$. Hroty byly použity ve stavu v jakém byly dodány, bez předchozího čištění. Použitý skener není vybaven hardwarovou korekcí nelinearit. K odstínění vibrací byl mikroskop umístěn pod tlumícím krytem na pneumatickém antivibračním stole. Měření bylo prováděno v rozsazích $2\text{ }\mu\text{m}$ až 100 nm s rozlišením 300×300 pixelů. K veškerému zpracování byl využit dodaný software SPMLab.

Pro AFM analýzu je nutné nanést práškové vzorky na vhodný podklad. Tím byla zvolena synteticky připravená slída (Structure Probe, USA, Grade V-4), z níž byly těsně před nanesením vzorku strhnuty svrchní vrstvy pro dosažení atomárně hladkého a čistého povrchu. Proces strhnutí slídy má velký vliv na kvalitu měření a pokud nedojde ke strhnutí celé vrstvy, může měření znehodnotit. Při strhávání tenkých plátek mohou vzniknout praskliny, podél nichž se pak částice seřazují.

Vlastní práškový vzorek je před nanesením rozptýlen ve vodě ve zkumavce. Protřepáním se částečně rozruší aglomeráty a ihned po protřepání je mikropipetou odebráno $20\text{ }\mu\text{l}$ vzorku. Roztok je nanesen na předehřátou slídu ($50\text{ }^\circ\text{C}$), a vysušen při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$ v sušící peci. Doba sušení má velký vliv na výslednou kvalitu vzorku a jako optimální se jeví 10–15 minut. Dlouhá doba sušení či vyšší teplota signifikantně snižuje stabilitu měření Fe_2O_3 prášků, pravděpodobně v důsledku elektrostatické interakce mezi hrotem a částicemi. U vzorků sušených po kratší dobu je tato interakce snížena a částice zřejmě ulpívají ve vodní vrstvě adsorbované na povrchu slídy. Příliš krátká doba sušení se naopak projeví existencí spojů mezi částicemi (obr. 2a), které často vytvářejí zesíťovanou strukturu, případně velkým shlukováním částic na sebe. Způsob vysušení se může také projevit na distribuci poloh částic, čímž mohou vznikat 2D shluky, které jsou v blízkém okolí velmi podobné (obr. 2b). Mezi jednotlivými částicemi shluku lze často nalézt stopy přetrvávající vody, okolí shluku však bývá téměř vyprázdněno. Vysoká teplota navíc způsobí prudké vypařování, což snižuje interakci mezi částicemi a slídou.

Snížení stupně aglomerace částic Fe_2O_3 jejich protřepáním ve vodném prostředí může mít za následek



Obrázek 2: Efekty spojené s vysoušením vzorku. a) Vodní spoje mezi částicemi b) 2D shluky (skenovací rozsah $2 \times 2 \mu\text{m}$)

rozdělení částic podle velikosti v důsledku různé rychlosti jejich sedimentace. Na distribuci velikostí částic tedy může mít značný vliv způsob jejich odběru (doba po protřepání, hloubka odběru). Pro objektivní zhodnocení je proto zapotřebí provádět více odběrů z jednoho vzorku nebo provést odběr bezprostředně po protřepání a ze stejné hloubky.

Na kvalitu AFM měření má vliv také množství vzorku, které bylo dispergováno. Příliš malé množství ztěžuje vyhledávání částic a jejich následnou statistickou analýzu (ve skenovacím okně je málo částic), velké množství částic vede k větší aglomeraci částic, snižuje jejich rozlišitelnost a navíc ztěžuje správné nastavení zpětné vazby. Při AFM analýzách Fe_2O_3 se jako optimální hustota částic jevila koncentrace $0,8 \text{ mg/ml H}_2\text{O}$.

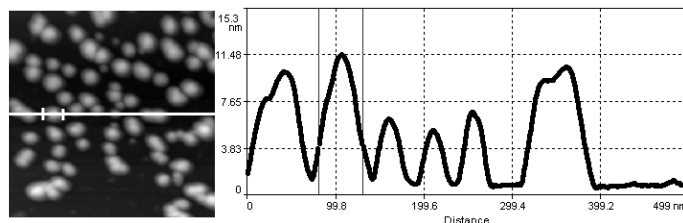
Souhrnně je možné konstatovat, že příprava preparátu s nanočásticemi Fe_2O_3 ovlivňuje stabilitu AFM měření, velikost analyzovaných částic, jejich distribuci na povrchu podložní slídy a ve skenované oblasti, stupeň aglomerace částic a tudíž jejich interpretaci. Dobře připravený preparát s diskrétními nanočásticemi vede k pořízení kvalitního 3D obrazu.

4 POČÍTAČOVÉ ZPRACOVÁNÍ OBRAZU, ARTEFAKTY A INTERPRETACE MĚŘENÍ

Pro kvalitní analýzu částic je nutno provádět korekce na sklon a pozadí vzorku. Vzhledem k nestabilitám při skenování, zvláště v rozsazích pod $500 \times 500 \text{ nm}$, se jeví jako užitečné prokládání jednotlivých řádků, které odstraní proužkování obrazu. Dalším nezbytným krokem pro zvýraznění částic či jejich automatickou analýzu je sférická korekce pozadí. Poloměr sféry je ovšem nutno zvolit tak, aby nedocházelo k deformaci tvaru částic. Zabírají-li jednotlivé částice jen malou plochu obrazu, osvědčila se volba desetiny skenovacího rozsahu. V případě částic, které mají značný rozměr vzhledem ke skenovacímu rozsahu, způsobí odstranění pozadí deformaci jejich obrazu je lepší ji neprovádět. Experimentálně bylo ověřeno, že uvedené procedury mají jen minimální vliv na určení rozměrů částic.

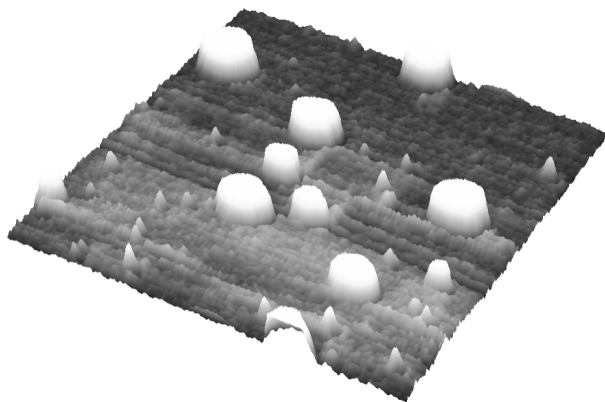
Hlavním představitelem artefaktů je prostorová konvoluce vzorku s hrotem, která zkresluje tvary objektů a zvětšuje jejich laterální rozměry. Pro analýzy nanočástic Fe_2O_3 je konvoluce významná ze dvou hledisek. Za prvé nelze očekávat obrazy krystalitů s ostrými hranami a za druhé, budou deformovány poměry šířka/výška pro různé druhy částic. Vliv konvoluce lze v obraze odhadnout z hodnoty nejužší, ale dostatečně vysoké částice.

Na obr. 3 je zobrazen profil několika částic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Je na něm vidět možnost stanovení šířky částice a také vliv hrotu, který se projeví zaoblením úpatí píků. Pro názornost je možno porovnat vzhled profilu jednotlivých částic s profilem aglomerátů dvou částic (krajní píky), které vykazují dvě maxima. Pro správné určení rozměrů částic je důležité vést řez středem částice. Menší píky na obrázku neodpovídají nižším částicím, ale řezům mimo střed částice. Pro analýzu ultrajemných částic mohou být použity některé dekonvoluční procesy [14-16].

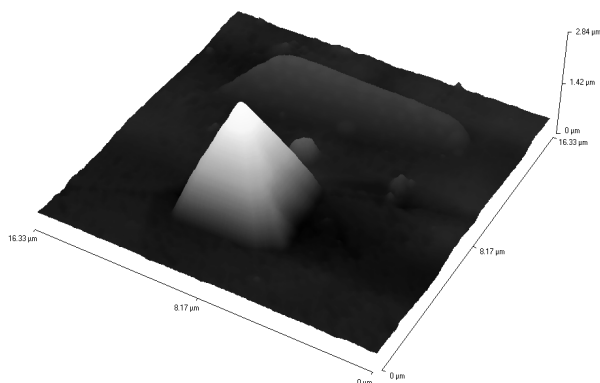


Obrázek 3: Profil částic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Extrémním projevem konvoluce je tzv. zobrazení hrotu, které nastává při zobrazování jehlicovitých útvarů, jejichž strmost je větší než vrcholový úhel hrotu, čímž dochází k zobrazení kuželu či pyramidy hrotu. Vliv hrotu lze očekávat také u zobrazení nanočástic Fe_2O_3 . Charakteristické je zakončení ve tvaru špičky, pozorovatelné v 3D modelech, viz. obr. 4. Ukázka extrémního případu „hrotového obrazu“ je na obr. 5 (jiný vzorek než nanočástice Fe_2O_3)



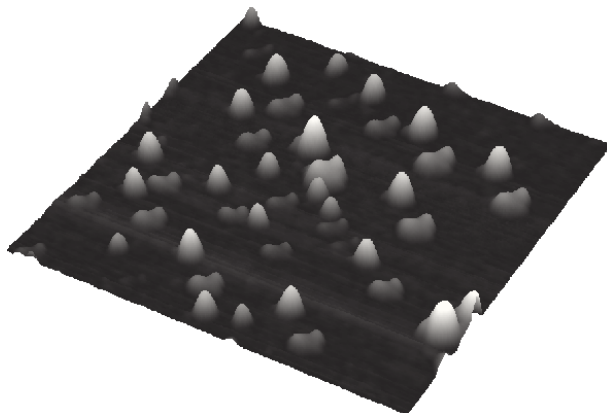
Obrázek 4: Konvoluční artefakt „hrotové zobrazení“ na nanočásticích $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Obrázek 5: Extrémní příklad hrotového obrazu

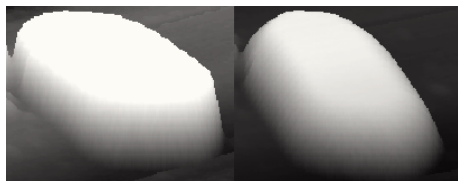
Podobným extrémem je vznik zdvojených obrazů nebo stejně orientovaných rysů, které jsou způsobeny nekvalitním koncem hrotu. V našich měřeních se artefakt nejčastěji projevuje existencí „spárovaných částic“, u nichž je obraz virtuální částice mnohem menší a její orientace vzhledem k reálné částici je v obryse stejná, viz. obr. 6. Konvoluce nesymetrického hrotu se může projevit prodloužením částic v jednom směru.

S ohledem na konvoluci je pro zhodnocení morfologie částic nutné provádět rovinné řezy. Nejsnazším



Obrázek 6: Konvoluční artefakt „zdvojení částic“ na nanočásticích γ - Fe_2O_3

způsobem je ořezání histogramem, které vytvoří rovinu rovnoběžnou s povrchem, viz. obr. 7. Jeho nevýhodou je různý stupeň seřezání pro různé vysoké částice. Tuto nevýhodu lze obejít opakovaným použitím ořezání v různých výškách. Vizualní zvýraznění morfologie je vhodné podpořit rozdělením barevné palety s úrovní šedí pod prahovou hodnotou a kontrastní barvou nad prahem. Pro kvalitní posouzení je nutno spojit analýzu v 2D i 3D znázornění.



Obrázek 7: Aplikace histogramu k vytvoření řezu

Některé artefakty také souvisí s nastavením parametrů měření (integrální parametr zpětné vazby, amplituda kmitů a relativní snížení amplitudy oscilace). Tyto artefakty se mohou projevit neostrým či deformovaným obrazem. Důležitým faktorem je vhodná volba relativního poklesu amplitudy kmitání nosníku. Jeho vyšší hodnota (např. na 60% oproti standardním 50%) může vést k vyšší stabilitě měření, ovšem za cenu snížení rozlišení obrazu. Naopak snížení tohoto parametru může vést k častějšímu výskytu artefaktů, mimo jiné v důsledku větší interakce mezi hrotem a částicemi.

S ohledem na konstrukční řešení mikroskopu Explorer (magnetický držák vzorku i nosníku) je nutno zvažovat také magnetismus použitých částic. V našich experimentech dosahujeme odlišných výsledků při měření ferimagnetických forem (γ , ϵ - Fe_2O_3) než v případě paramagnetického β - Fe_2O_3 či antiferomagnetického α - Fe_2O_3 . V AFM obrazech ferimagnetických částic Fe_2O_3 je patrná jejich orientace, nicméně není snížena možnost vyhodnocení jejich morfologie a velikosti.

5 ZÁVĚR

Z uvedeného příspěvku vyplývá, že AFM je výkonnou experimentální technikou pro stanovení charakteristik ultrajemných prášků, přestože jeho užití pro částice menší než 10 nm je omezeno vlivem konvoluce hrotu. V mezích od 10 do 100 nm AFM přináší informaci o laterálních rozměrech částic srovnatelnou s TEM. Možnost stanovit vertikální rozměr přináší významné morfologické charakteristiky i přesto, že je nutné klást důraz na správnou interpretaci AFM obrazových dat.

Literatura

- [1] R. Zboril, M. Mashlan and D. Petridis: *Chemistry of Materials* Vol. 14 (2002), p. 969.
- [2] R. M. Cornel and U. Schwertmann: *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses*, (VCH, Weinheim 1996).
- [3] T. Muruyama and T. Kanagawa: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 143 (1996), p. 1675.
- [4] T. Gonzales-Carreno, M.P. Morales and C.J. Serna: *J. Mater. Sci. Lett.* Vol. 13 (1994), p. 381.
- [5] R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova and P. Pikal: *Hyperfine Interact.* Vol. 121-122 (1999), p. 497.
- [6] R. Zboril, M. Mashlan and D. Krausova: in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* (Eds.: M. Miglierini, D. Petridis), (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999), p. 49.
- [7] E. Tronc, C. Chanéac and J. P. Jolivet: *J. Solid State Chem.* Vol. 139 (1998), p. 93.
- [8] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung and H.B. Na: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 123 (2001), p. 12798.
- [9] Z.Y. Zhong, T. Prozorov, I. Felner and A. Gedanken: *J. Phys. Chem. B* Vol. 103 (1999), p. 947.
- [10] R.D. Zysler, M. Vasquez-Mansilla, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra and C. Saragovi: *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 224 (2001), p. 39.
- [11] C. Liu and P. M. Huang: *Soil. Sci. Soc. Am. J.* Vol. 63 (1999), p. 65.
- [12] X. Zeng, N. Koshizaki and T. Sasaki: *Appl. Phys. A* Vol. 69 (1999), p. S253.
- [13] L.M. Lacava, B.M. Lacava, R.B. Azevedo, Z.G.M. Lacava, N. Buske, A.L. Tronconi and P.C. Morais: *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 225 (2001), p. 79.
- [14] D.L. Wilson, K.S. Kump, S.J. Eppell and R.E. Marchant: *Langmuir* Vol. 11 (1995), p. 265.
- [15] D.Q. Yang, Y.Q. Xiong, Y. Guo, D.A. Da and W.G. Lu: *J. Mater. Sci.* Vol. 36 (2001), p. 263.
- [16] D.J. Keller and F.S. Franke: *Surf. Sci.* Vol. 294 (1993), p. 409.