



**Morfologie částic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**   
studium pomocí AFM

25. 1. 2001

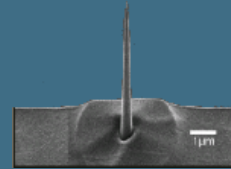
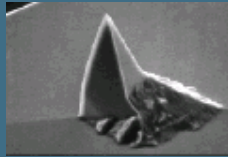


# Plán přednášky

- Mikroskopie atomárních sil
- Artefakty důležité pro studium částic
- Oxidy železa, příprava vzorků
- Výsledky
- Diskuze



# Mikroskopie atomárních sil



- patří do skupiny mikroskopii se skenující sondou (SPM)
- první použití — 1986 Binnig
- měření v blízkém poli
- detekuje síly působící mezi velmi malým hrotem, připevněným na nosníku, a vzorkem, převažují síly van der Waalsovy, kapilární a Pauliho
- parazitně se mohou projevit síly elektrostatické, magnetické, tření
- obraz se skládá z jednotlivých bodů, kterými sonda postupně prochází při skenování
- pracovní prostředí – vzduch, voda nebo vakuum
- běžné rozlišení řádově nm
- princip známý velmi dlouho, technologická obtížnost
- interpretace — pro mikrometrové rozměry měří topografii

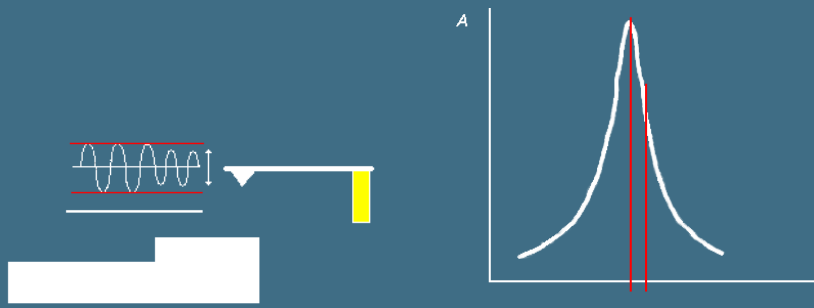


# Základní režimy činnosti

**dotekový** — hrot je v přímém kontaktu se vzorkem (odpudivé síly) a při skenování po něm „klouže“

- měří se ohyb nosníku, který vzniká interakcí se vzorkem (nejčastěji detekce laserovým odrazem)
- dva různé způsoby
  1. konstantní rovnovážná poloha nosníku — rychlejší, pouze menší nerovnosti, problémy s kalibrací
  2. konstantní prohnutí nosníku — pomalejší (mech. pohyb), není třeba „kalibrovat“ nosník, pouze piezo (externí detektor piezorezistivní, kapacitní či optický), používá se zpětná vazba
- vznikají parazitní třecí síly, které mohou navíc poškodit vzorek
- dosahuje vyššího rozlišení (v extrémních případech až atomárního)

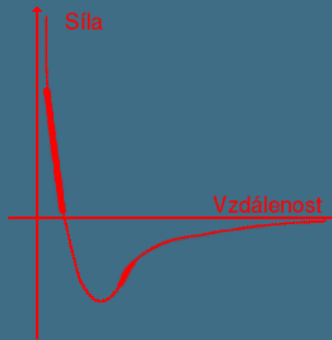




**bezdotekový** — hrot se pohybuje v malé vzdálenosti nad vzorkem (přitažlivé síly)

- ve statickém uspořádání velmi malý signál (nosník musí být tuhý, aby nedošlo k zachycení)
- dynamické metody – nosník je rozkmitáván poblíž rezonance, vyhodnocují se změny amplitudy nebo rezonanční frekvence vlivem změny tuhosti nosníku v silovém poli ( $k_{\text{eff}} = k_0 - \frac{\partial F}{\partial z}$ )
- amplituda kmitů (jednotky až desítky nm) menší než vzdálenost od vzorku
- opět dva způsoby měření
- větší vliv adsorbovaných vrstev (kapilární síly), mohou i hrot zachytit
- složitější detekce i teorie



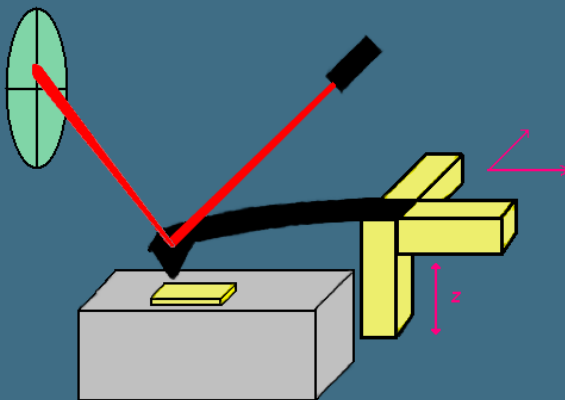


**poklepový** — oscilační metoda, amplituda je tak velká, že dochází k přerušovanému kontaktu se vzorkem

- zavedení metody pro neschopnost udržet hrot ve střední vzdálenosti od vzorku
- malé (nulové) boční síly — pohyb podél vzorku v době mimo dotyku
- vyšší rozlišení než bezkontaktní (blíže k povrchu)
- rozlišení dáno tvarem hrotu (při vícenásobném doteku v jednom bodě)
- snížený vliv adsorbovaných kapalin (velká energie k překonání kapilárních sil)
- realizace volbou měřicí frekvence na vzestupné části rezonanční křivky
- odlišnosti — časový průběh interakce, znaménko derivace síly
- omezená platnost aproximace efektivní tuhosti



# Uspořádání mikroskopu



- pohyb vzorku — skener pohybuje větší zátěží, pomalejší
- pohyb hrotu — možnost vybuzení dalších vibrací



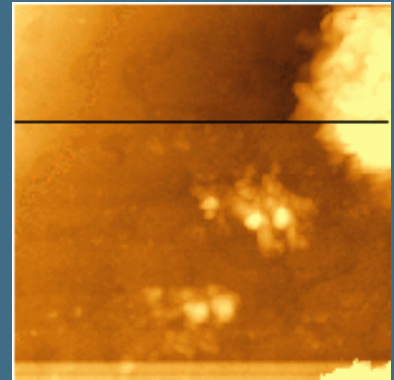
# Artefakty a problémy měření

- vliv geometrie hrotu
  - poloměr zakřivení ovlivňuje rozlišení
  - štíhlost ovlivňuje laterální velikosti objektů
  - délka určuje maximální hloubku děr
  - nesymetrie může způsobit zkreslení tvaru a spádů
  - zdvojení obrazu vlivem dvojitého hrotu
  - ohyb štíhlých hrotů

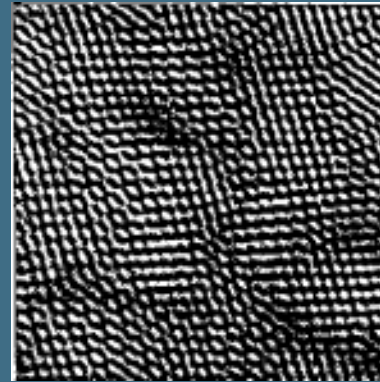
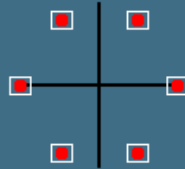
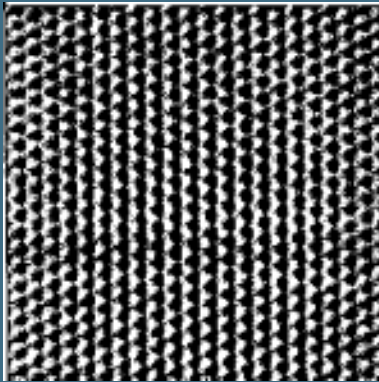




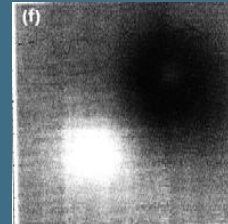
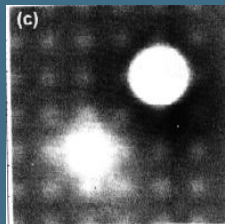
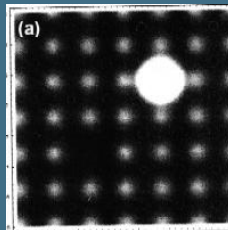
- přenos vnějších vibrací
- vlastnosti materiálu skeneru – piezokeramiky
  - nelinearita — zkreslení výšek, zaoblení
  - hystereze — rozdílnost výsledků v opačných směrech
  - tečení — zvlnění na strmých stranách
- tepelný drift — posun mezi jednotlivými obrazy
- nastavení zpětné vazby
  - slabá potlačí detaily
  - silná způsobí kmity a šum



# Artefakty zpracování



- nesprávné provádění filtrace
- interpretace grafického zobrazení
- odstranění sklonu vzorku, vliv na výkonové spektrum ( $P'(\omega) = P(\omega) - \frac{a}{i\omega}$ )
- interpretace obrazu a jeho vzniku (vzájemná interakce — př. HOPG)



# Rozlišení

- měřený signál odpovídá nejmenší vzdálenosti hrot–vzorek
- pro bezdotekový režim zkreslení i při dokonalém hrotu
- nelze zobrazit „zářezy“



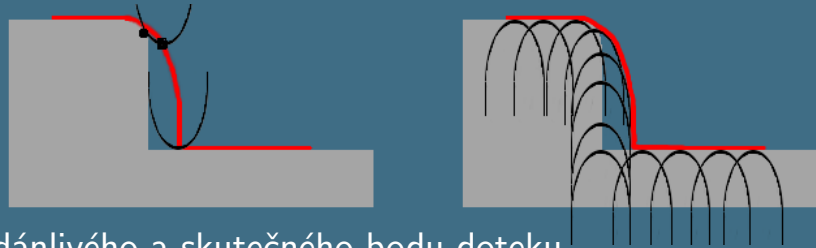
- rozlišení závislé na konkrétním povrchu
- příklad s kuličkami poloměru  $R = 7$  nm



Výška	Rozměr [nm]	Naměřený rozměr [nm]		Podíl hrotu [%]	
		přímo	rekonstrukce	přímo	rekonstrukce
$0R$	14	69,0	69,0	80	80
$1R$	14	50,5	25	72	44
$1,5R$	12	37,5	15,6	68	22



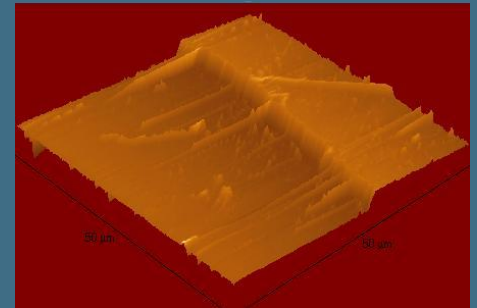
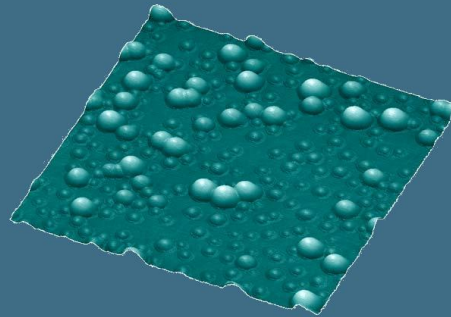
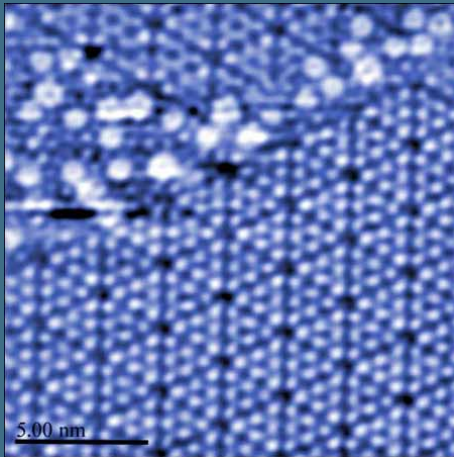
# Rekonstrukce obrazu



- vzájemný posun zdánlivého a skutečného bodu dotyku
- obraz povrchu — skutečný povrch dilatovaný strukturálním elementem ve tvaru hrotu
- rekonstruovaný povrch — s lepším rozlišením než měřený, odpovídá operaci uzavření
- nutnost znát parametry hrotu
- tři oblasti rekonstrukce:
  1. ideální na svrchních částech, kde je i obraz ideální
  2. ideální na částech, kde je obraz zhoršený
  3. nedokonalá v oblastech mezi dvěma doteky — otisk hrotu
- necitlivá na šumy směrem nahoru
- alternativní pohled — obraz jako obálka obrácených hrotů
- rekonstrukce — zobrazení obrazu ze spodní strany obráceným hrotem



# Ukázky aplikací



- Si(111)  $7 \times 7$  rekonstruovaný povrch, bezdotekový režim
- Ni částice na povrch  $\text{SiO}_2$  plátku, poklepový režim
- tenká vrstva Al na skleněné podložce, bezdotekový režim



# Formy $\text{Fe}_2\text{O}_3$

- krystalické formy oxidu železitého
  - hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), v přírodě nejrozšířenější, hexagonální struktura, pro nízké teploty anti-feromagnetikum, nad  $260\text{ }^\circ\text{C}$  slabý feromagnetismus, ultrajemné částice superparamagnetické, tepelně stálá forma
  - $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , v přírodě se nevyskytuje, kubická struktura, paramagnetismus
  - maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), kubická symetrie, ferimagnetický
  - $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , kosočtverečná struktura, „přechodová“ modifikace mezi  $\alpha$  a  $\gamma$ , velikost částic v úzkém rozmezí 30–80 nm
  - další formy: beta (tetragonální), vysokotlaká
- příprava superparamagnetických nanočástic — tepelný rozklad, sol-gel metody, elektrochemická syntéza
- tepelný rozklad  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- využití — pigmenty, katalytické účinky, plynové sensory, . . .

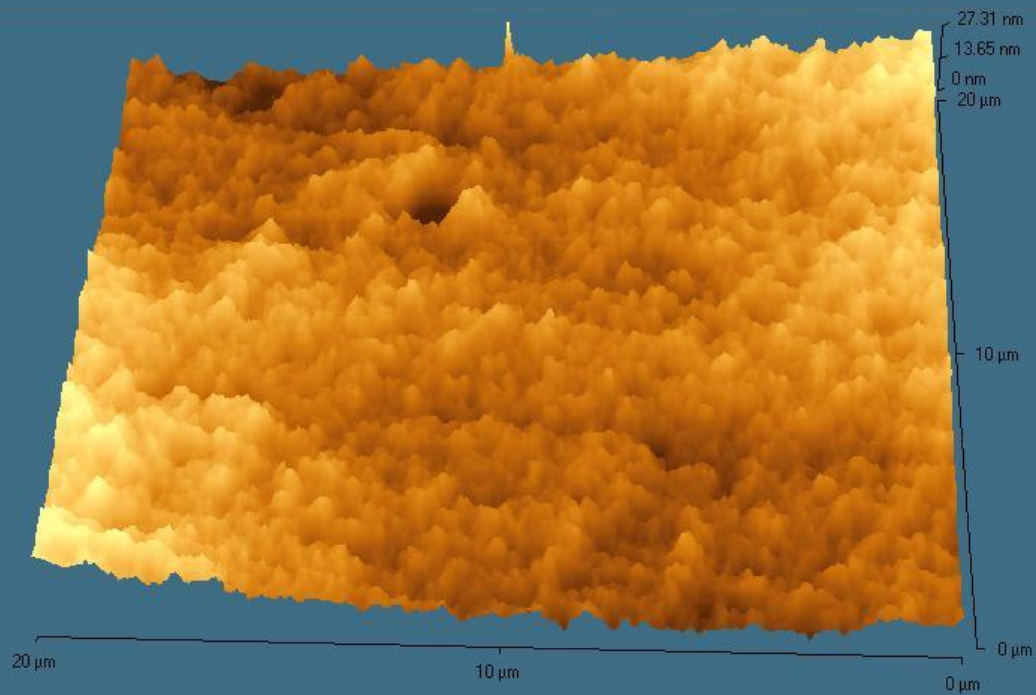


# Příprava vzorků

- nutno zabránit aglomeraci — příprava vzorku v kapalině
- dostatečně silná vazba k povrchu (fixace)
  - pro velmi malé částice čerstvý štěpný povrch slídy
  - pro větší částice použití lepidla, nutno zajistit pouze částečné zapadnutí do objemu
- vzájemná slučitelnost předchozích bodů
- odlišitelnost podkladu od vzorku



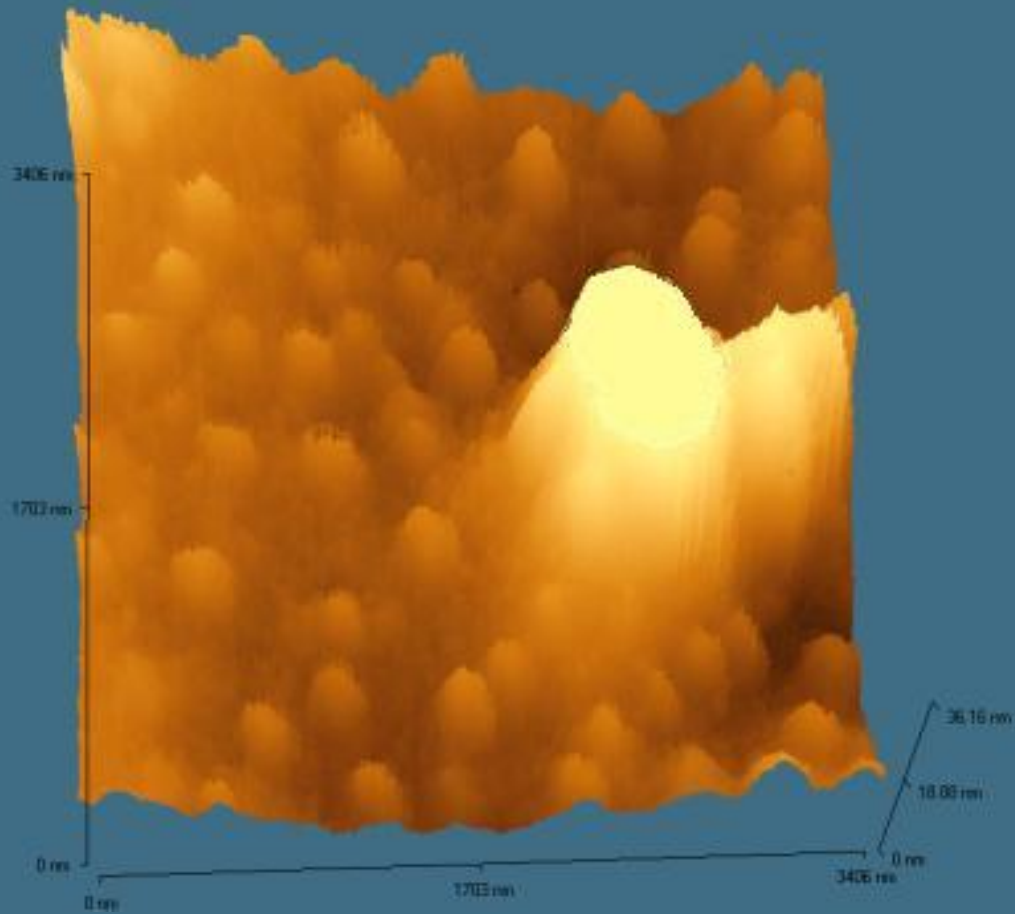
# Výsledky



- povrch použitého lepidla

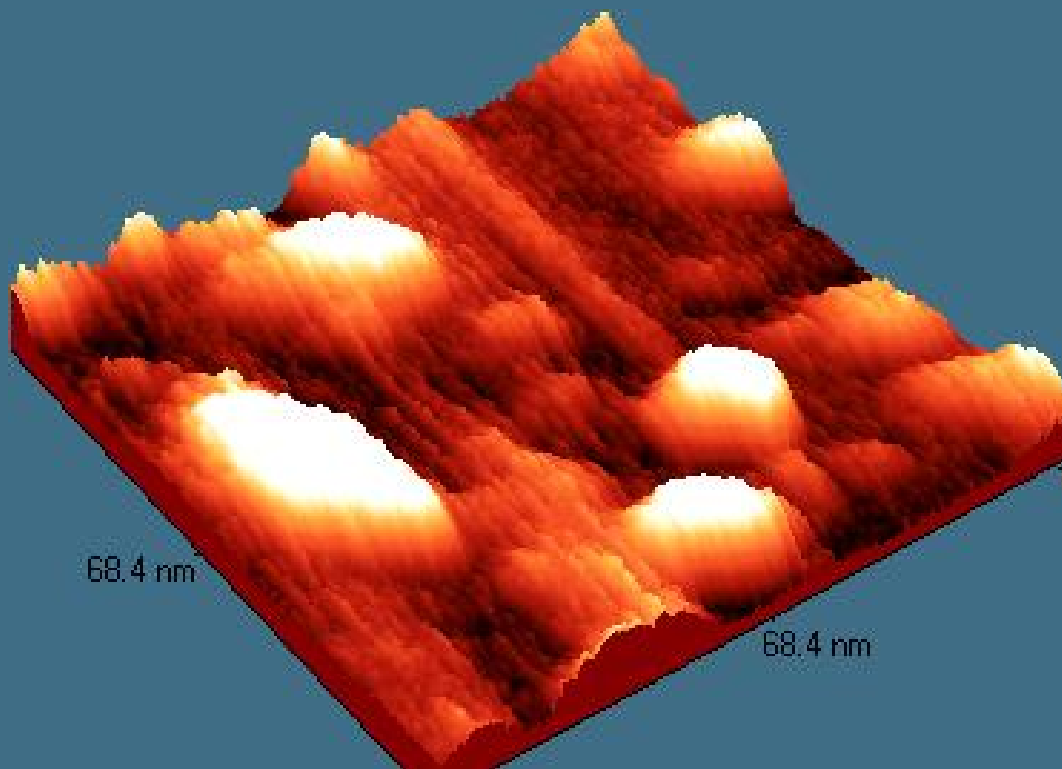






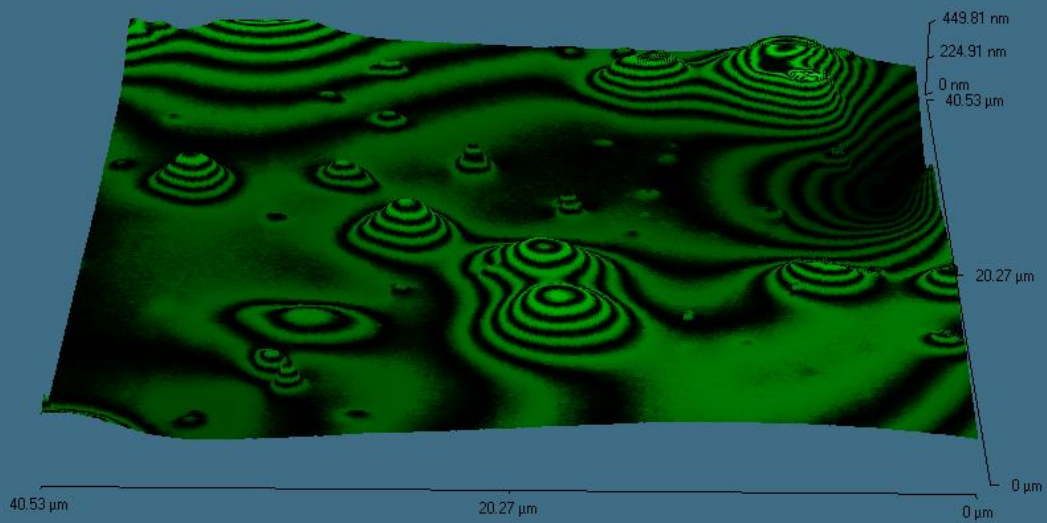
- provozní pigment





- směs  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$





- povrch vzorku



# Literatura

1. Bai, Ch.: *Scanning tunneling microscopy and its application*, Springer 1995
2. Howland, R.; Benatar, L.: *A practical guide to scanning probe microscopy*, PSI 1997
3. Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J.: *Scanning tunneling microscopy II*, Springer 1995
4. Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J.: *Scanning tunneling microscopy III*, Springer 1996
5. Stroscio, J. A.; Kaiser, W. J.: *Scanning tunneling microscopy*, Academic press 1993
6. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986)
7. obrázky <http://www.spmtips.com>, <http://www.spmprobes.com>
8. Wilson, D. L.; Dalal, P.; Kump, K. S.; Benard, W.; Xue, P.; Marchant, R. E.; Eppell, S. J.: J. Vac. Sci. Technol. **B14**(4), 1996
9. Keller, D. J.; Franke, F. S.: Surface Science **294**, 1993
10. Baba, M.; Kakitani, S.; Ishii, H.; Okuno, T.: Chemical Physics **221**, 1997
11. Sokolov, I. Yu.; Henderson, G. S.: Surface Science Letters **464**, 2000

