

# **APLIKACE AFM PŘI STUDIU POVRCHŮ A NANOČÁSTIC OXIDŮ ŽELEZA**

***Roman Kubínek, Milan Vůjtek, Renata Holubová***

***Univerzita Palackého v Olomouci  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra experimentální fyziky  
tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká republika  
Telefon: 00-420 68-5634285, Fax: 00-420-5225737  
e-mail:kubinek@sloup.upol.cz (<http://atmilab.upol.cz>)***

## ***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 morphological characteristics study in dependence on condition of their preparation.*

**KLÍČOVÁ SLOVA:** Mikroskopie atomární síly, nanočástice oxidů železa, morfologické charakteristiky

## **1 Úvod**

Slovo "nanotechnologie" je v současné době skloňováno v odborné literatuře ve všech slovesných pádech. Řada lidí si pod tímto slovem představí nejspíše čip, který je ve skutečnosti připraven "mikrotechnologií", která uvažuje objekty o tří řády větší než "nanotechnologie". Řízená syntéza nanočastic přináší zpevněné povrchy, nanomotory nebo v podobě úpravy řetězců biomolekul možnosti genových manipulací. Na zobrazení "nanosvěta" již nestačí konvenční světelné a elektronové mikroskopy. Pro práci oblasti nanotechnologií musel být vytvořen nástroj, který by umožnil nejen objektivně hodnotit organizaci nanoobjektů, ale dokázal by i manipulace s jednotlivými atomy.

Cestu do tohoto světa otevřeli v roce 1981 Gerd Binning 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[1]. Pro tyto příbuzné metody se používá skupinový název "Rastrovací sondová mikroskopie" (Scanning Probe Microscopy – SPM). Mikroskopie atomární síly je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku (Atomic Force Microscopy – AFM).

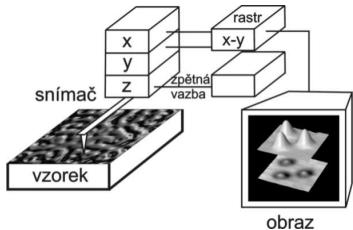
## **2 Mikroskopie atomární síly (AFM)**

SPM přístroje pracují na zcela odlišném principu než konvenční mikroskopické techniky[2]. Principem nejblížší mikroskopickou technikou je rastrovací elektronová mikroskopie, která k analýze povrchu využívá urychlený a fokusovaný svazek elektronů. 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, viz. obr. 1. 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.

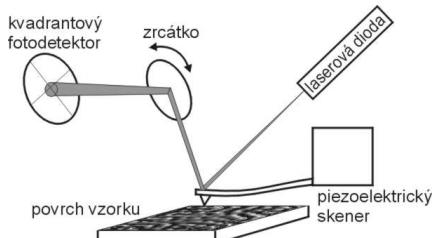
Mikroskopie AFM mapuje rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou vyvolány těsným přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpudivá síla, která způsobí ohyb raménka s hrotom. Toto ohnutí je snímáno citlivým detekčním zařízením. Zřejmou výhodou této metody je možnost studovat jak nevodivé, tak i vodivé vzorky.

Detekce ohybu raménka se provádí zpravidla laserovou diodou a fotodetektorem. Laserová dioda vytváří skvrnu konečné velikosti dopadající na špičku raménka a odražené světlo dopadá na citlivý fotodetektor, který je rozdělen na čtyři části. Při

měření se ohyb raménka projeví posunem odražené stopy. Z velikosti energie v jednotlivých kvadrantech je možno určit vychýlení raménka. Kromě výchylky raménka ve vertikálním směru je možné detekovat i jeho zkrut. Princip detekce je uveden na obr. 2.

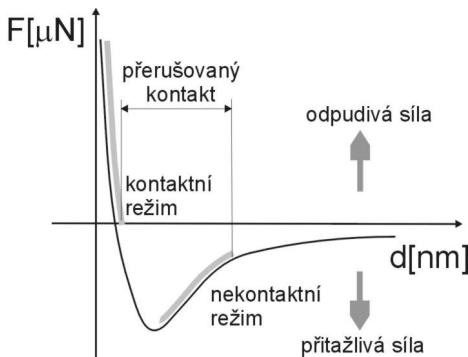


Obr. 1 Princip rastrovací sondové mikroskopie



Obr. 2 Princip detekce AFM

Na hrot, který je v těsné blízkosti povrchu působí především krátkodosahové odpudivé síly elektrostatického původu a dlouhodosahové, přitažlivé van der Waalsovy 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. 3. Na křivce najdeme úseky charakteristické pro základní režimy mikroskopu atomární síly – kontaktní, bezdotykový a poklepovalý režim.



Obr. 3 Působení sil u AFM

Kontaktní AFM 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 hrotom (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 měronosnou veličinou, vedoucí k zobrazení povrchu změna rezonanční frekvence při přiblížení hrotu k povrchu. Jistou nevýhodu tohoto způsobu měření je, že hrot "kopíruje" i mikrokapky vody kondenzované na povrchu analyzovaného vzorku. Toto zkreslení 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**

Srdcem všech zařízení SPM, tedy i AFM, je polohovací zařízení, které musí zajistit mimořádně přesnou pozici hrotu nad povrchem a jeho pohyb vzhledem k povrchu vzorku. Podle způsobu pohybu hrotu, který toto zařízení zprostředkovává, se pro něj vžil pojem skener. 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.

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 ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ).

### **Raménko s hrotom**

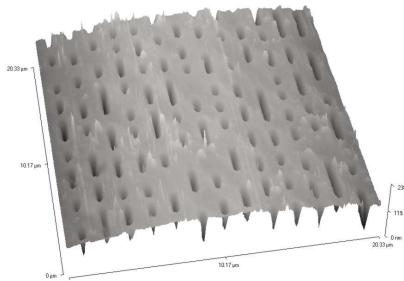
Raménka a jejich hroty jsou klíčovou komponentou AFM přístrojů, protože zprostředkovávají sílu mezi hrotom a povrchem vzorku a z jejich konstrukce vyplývá i příčná rozlišovací mez. Raménko, na jehož konci je umístěn hrot, bývá vyrobeno například z křemíku nebo nitridu křemíku. Nejběžnější jsou raménka tvaru písmene "V", protože poskytují nízký mechanický odpor k vertikálnímu ohybu a vysoký odpor k příčnému zkroucení (torzi). 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 tvaru a materiu, ze kterého je vyrobeno. Požadované vlastnosti ramének potom vyplývají z dané aplikace [1]. Tuhost komerčně dostupných ramének se pohybuje od tisícin do desítek  $\text{Nm}^{-1}$ . Protože

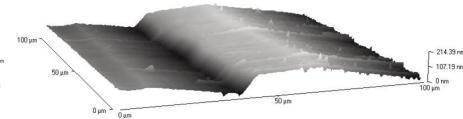
interakce mezi atomy hrotu a povrchu vzorku závisí na křivosti hrotu, hroty pro rozlišení 1 až 2 nm musí mít poloměr křivosti okolo 5 nm.

### Aplikace mikroskopie atomární síly – povrchy

Mikroskopie 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 kontrolovat stopy digitálního záznamu na CD (obr. 4), proměřit tloušťku tenké vrstvy na povrchu optického skla (obr. 5) 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. 6.



Obr. 4 Stopy na CD (20x20 μm)



Obr. 5 Tenká vrstva (100x100 μm)

### Aplikace mikroskopie atomární síly – nanočástice

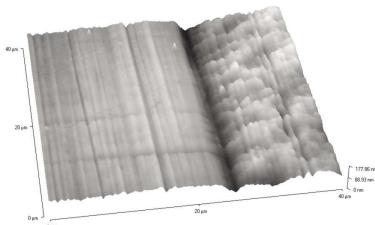
Další aplikací, kde vynikají přednosti AFM, je analýza práškových částic nanometrových rozměrů. Jedním z výzkumných úkolů katedry experimentální fyziky PřF UP je výzkum nanočástic oxidu železitého –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3]. Oxidy železa jsou velmi důležité materiály, nacházející uplatnění v řadě oblastí vědy a průmyslu. Užívají se jako katalyzátory, pigmenty, plynové senzory, abraziva, leštidla nebo pro záznamová média. Oxidy železa se dají použít pro výrobu feritů. Je rovněž velmi dobře známo, že oxidy železa patří mezi nejstarší známá, chemicky stabilní, netoxická a neblednoucí barviva. 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 heptahydruátu síranu železnatého na monohydruát při teplotě 200 °C, mletí a třídění částic, kalcinace při teplotě 600–800 °C, filtrace a sušení finálního pigmentu.

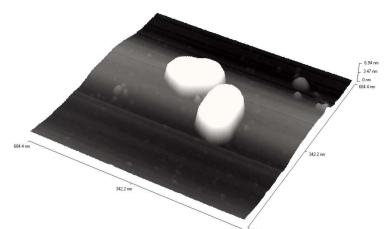
Velikost  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  částic se mění v závislosti na teplotě kalcinace a třídě použitých výchozích částic.

Při použití "mokrého" způsobu přípravy jsou oxidy železa připraveny působením železitých solí, redukujících aromatických dusíkatých složek a základní složky, volené z hydroxidů amonných a alkalických kovů při teplotě 25 – 200 °C ve vodném prostředí. Velikost 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. 7. Prokázalo se, že částice připravené za sucha mají přibližně třikrát větší vertikální rozměr v porovnání s přičným rozměrem, než krystality připravené mokrou cestou.



Obr. 6 Laserové povlakování  
(rozměr skenované oblasti 40x40μm)



Obr. 7 AFM obraz  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  nanočástic  
připravených mokrou cestou  
(rozměr skenované oblasti 680x680 nm)

### 3 Závěr

Cílem příspěvku je především poskytnout informaci o mikroskopii atomárních sil, jako zobrazovacího nástroje využitelného v oblasti nanotechnologií. Publikace vznikla z podpory grantového projektu FRVŠ 1490 a Výzkumného záměru MSM 153100007 "Přístrojové centrum fyzikálního a chemického výzkumu na PřF UP v Olomouci".

### 4 Literatura

- [1] Chunli Bay: Scanning Tunneling Microscopy and its application, Springer 1995.
- [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., Pikal, P.: The influence of synthesis on the size and morphology of  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  particles. Material Structure 2001, **8**, no. 1a, Special Issue, p.48–49