

LABORATORIA
APARATURA
BADANIA

ISSN-1427-5619

1 / 2018

DWUMIESIĘCZNIK

PREMIUM QUALITY

MADE IN GERMANY

Retsch[®]

MILLING SIEVING ASSISTING

NOWOŚĆ
MŁYN NOŻOWY
GM 200

Funkcja doładowania
dla zwiększenia
mocy

Retsch[®]
GM 200

Rozwiązania w preparatyce próbki

Firma RETSCH aktywnie działa w dziedzinie rozdrabniania i homogenizacji próbek przygotowywanych w laboratoriach na potrzeby dalszej analizy, a także pomiaru i oceny wielkości cząstek materiałów sypkich. Przeszło 100-letnie doświadczenie wykorzystujemy, by produkować urządzenia cechujące się niezwykłą wydajnością, łatwością obsługi, bezpieczeństwem i trwałością.

www.retsch.pl

part of **VERDER**
scientific

Analiza powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych

*Bogusław Ziębowicz, Marcin Staszuk, Paweł Jarka**

Wstęp

Wchodząca w skład grupy mikroskopii sond skanujących, mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy – AFM) opiera się na wykorzystaniu międzyatomowych oddziaływań bliskiego zasięgu, których intensywność zależy od topografii powierzchni próbki poddawanej badaniom. Analiza powierzchni pod względem kształtu oraz położenia punktów charakterystycznych za pomocą mikroskopii AFM najczęściej realizowana jest w trzech trybach:

- statycznym – kontaktowym (mikroskopia oddziaływań odpychających), w którym sonda znajduje się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią próbki. W tym przypadku nacisk sondy na powierzchnię próbki wynosi pomiędzy 10-11 N a 10⁻⁷ N, a odległość między atomami sondy a atomami ok. 1 Å. Wykorzystanie tego trybu umożliwia bardzo dokładne obrazowanie topografii powierzchni, jednak w przypadku materiałów o niskiej twardości (cienkich warstwach organicznych) istnieje niebezpieczeństwo uszkodzenia próbki, co wymusza stosowanie niskich sił nacisku.
- dynamicznym – rezonansowym (mikroskopia oddziaływań przyciągających), tj.

bezkontaktowym, w którym sonda znajduje się w odległości 1-10 nm od powierzchni próbki. W tym przypadku proces obrazowania oparty jest na pomiarze sił przyciągania dalekiego zasięgu (sił van der Waalsa, sił magnetycznych, czy elektrostatycznych). Tryb ten zapewnia mniejszą rozdzielczość obrazów niż w przypadku trybu kontaktowego, jednak może być stosowany w celu analizy powierzchni materiałów o bardzo małej twardości oraz łatwo odkształcalnych.

- kontaktu przerywanego – semikontaktowego (rezonansowa mikroskopia oddziaływań odpychających), w którym sonda wprowadzana jest w drgania o częstotliwości zbliżonej do częstotliwości rezonansowej (50-500 kHz), w odległości umożliwiającej analizę oddziaływań zarówno sił dalekiego, jak i krótkiego zasięgu, a ostrze cyklicznie wchodzi w kontakt z powierzchnią próbki. Obraz w każdym z wymienionych trybów jest uzyskiwany w wyniku pomiaru sił występujących między mikrosondą a badaną powierzchnią. Mikrosonda umieszczona jest na sprężystej dźwigni (belce), która jest uginana jest pod działaniem sił międzyatomowych. Ugięcie belki przetwa-

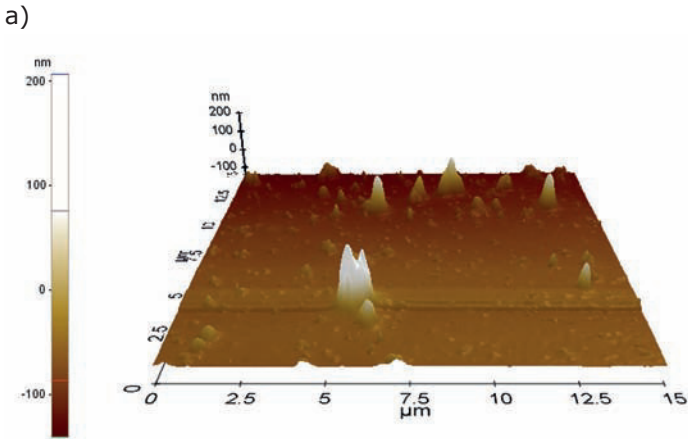
rzane jest przez fotodetektor na sygnał prądowy, co pozwala na uzyskanie obrazu powierzchni próbki.

Badania topografii powierzchni cienkich warstw organicznych o niskiej twardości

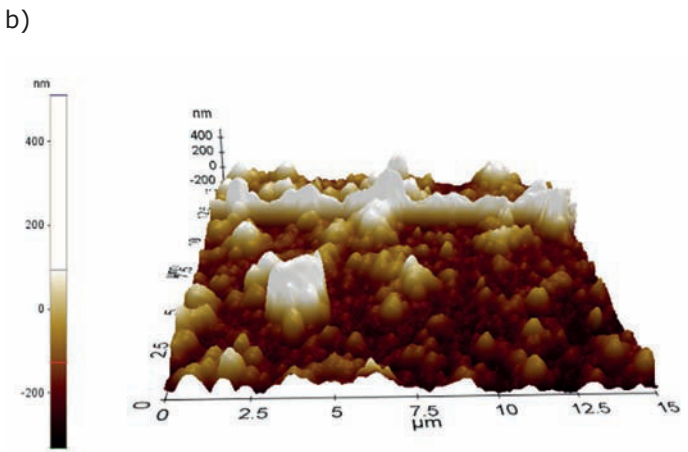
Mikroskop sił atomowych umożliwia szczegółową analizę topografii powierzchni cienkich warstw organicznych lub materiałów kompozytowych o osnowie organicznej i wypełniaczach mikro- oraz nanostrukturalnych. Wyniki analizy obrazów topograficznych uzyskanych przy użyciu tej metody umożliwiają uzyskanie szczegółowych informacji o stanie powierzchni, uszkodzeniach w skali nano, zbrzyleniach materiału osadzanego oraz ewentualnych aglomeratach w przypadku kompozytów wzmacnianych nanocząstkami. Mikroskopia AFM stanowi podstawową metodę badań materiałów organicznych nie tylko z uwagi na możliwość uzyskiwania bardzo dużych powiększeń do 108 oraz rozdzielczości rzędu 0,1 m w osi x, y oraz 0,01 nm w osi z, ale również ze względu na możliwość badania powierzchni materiałów dielektrycznych. Uzupełniająca metoda badania powierzchni materiałów, jaką

może być skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) wymusza – w przypadku materiałów organicznych nieprzewodzących – pokrywanie ich powierzchni cienkimi warstwami materiału przewodzącego prąd (m. in. złota, srebra, aluminium) w celu wykonania badania. W przypadku cienkich warstw o nanometrycznej grubości (poniżej 100 nm) z materiałów organicznych o najczęściej bardzo niskiej gęstości, osadzenie warstwy przewodzącej może spowodować znaczny spadek dokładności obrazowania np. w postaci spękań dodatkowego materiału przewodzącego. Konieczność osadzania cienkich warstw przewodzących na powierzchni materiału organicznego powoduje również brak możliwości wykonania dalszych badań nad cienką warstwą organiczną tworzącą np. hetero złącze p-n, z uwagi na zmianę własności optycznych układu. Dodatkowo cienkie warstwy materiałów organicznych łatwo ulegają degradacji pod wpływem działania wiązki elektronów wykorzystywanych w mikroskopii SEM.

Czynniki te powodują, że mikroskopia AFM jest niezastąpioną metodą obrazowania zapewniającą uzyskanie obrazu powierzchni materiałów



RMS = 27nm; Ra = 21nm



RMS = 113nm; Ra = 85nm

Rys. 1. Obraz topograficzny otrzymany przy użyciu mikroskopu sił atomowych: powierzchni cienkiej warstwy polimeru MEH-PPV(Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) (a); warstwy MEH-PPV(Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) z wprowadzonymi nanocząstkami TiO₂ (b)

organicznych ze zdolnością rozdzielczą rzędu wymiarów pojedynczego atomu.

Niska wytrzymałość mechaniczna, a w szczególności niska odporność na ścierani cienkich warstw organicznych oraz nanokompozytów o osnowie organicznej sprawia, że w badaniach tego rodzaju materiałów wykorzystywany jest najczęściej tryb bezkontaktowy. W przypadku warstw kompozytowych z nanowypełnierzami – ze względu na dużą skłonność do tworzenia aglomeratów nanocząstek o rozmiarach powyżej 1 μm – stosowanie w obrazowaniu trybu bezkontaktowego pozwala na uniknięcie niebezpieczeństwa uszkodzenia sondy.

Tryb bezkontaktowy wykorzystuje siły dalekiego zasięgu, a belka z sondą za pomocą piezoelementu wprowadzana jest w drgania o częstotści zbliżonej do jej częstotści rezonansowej. Obraz uzyskiwany jest przez analizę zmiany amplitudy i częstotści drgań w wyniku oddziaływania sondy z powierzchnią próbki. Ilościowa analiza topografii powierzchni warstw jest przepro-

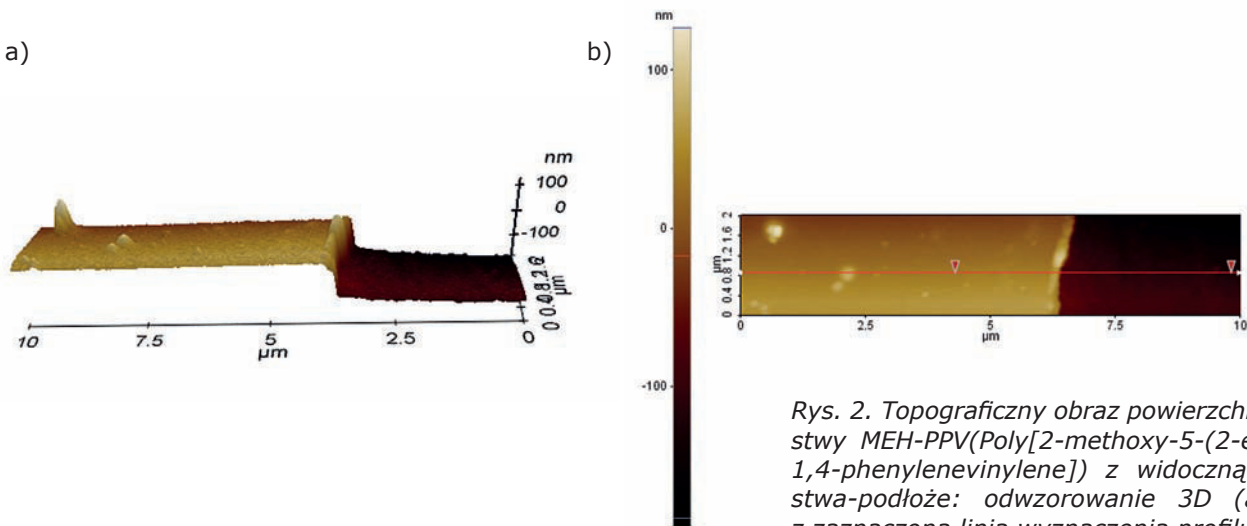
wadzana w oparciu o parametry nierówności powierzchni. Podstawowymi parametrami opisującymi topografię powierzchni są: RMS (ang. Rough Mean Square) oraz parametr R_a. Parametr RMS jest określony jako odchylenie standardowe od wartości średniej obliczane z obszaru na podstawie siatki punktów (charakteryzowanych przez wysokość Z_i) według wzoru:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (1)$$

gdzie:

n – liczba punktów,
Z_i – wysokość każdego punktu dla współrzędnej w osi z,
 \bar{Z} – średnia wartość wysokości próbki dla współrzędnej w osi z.

Przykładem pomiaru topografii powierzchni jest obraz powierzchni cienkiej warstwy polimeru MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) (Rys.1a) oraz warstwy MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) z wprowadzonymi nanocząstkami TiO₂ (Rys. 1b).

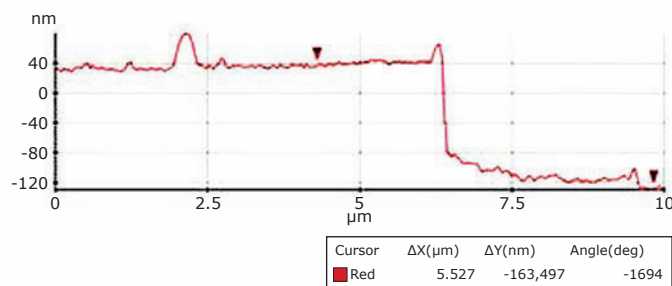


Rys. 2. Topograficzny obraz powierzchni cienkiej warstwy MEH-PPV(Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) z widoczną granicą warstwa-podłoże: odwzorowanie 3D (a); obraz 2D z zaznaczoną linią wyznaczenia profilu (b)

W przedstawionym przykładzie analiza uzyskanego obrazu wskazuje na występowanie gładkiej powierzchni matrycy polimerowej. W przypadku warstwy kompozytowej na powierzchni widoczne są duże zbrylenia materiału sugerujące występowanie aglomeratów nanocząstek. Występowanie nierówności powierzchni warstw o znacznych rozmiarach znajduje swoje odzwierciedlenie również w wartościach parametrów RMS oraz R_a (Rys. 1).

Pomiar grubości cienkich warstw materiałów organicznych lub o osnowie organicznej

Mikroskopia AFM umożliwia również pomiar grubości cienkich warstw organicznych, co jest niezwykle wygodne zwłaszcza w przypadku materiałów o niskiej twardości. Metody wykorzystujące określenie grubości warstw na podstawie pomiaru własności optycznych wymagają wykonania skomplikowanych obliczeń lub są względnie czasochłonne. W przypadku wykorzystania mikroskopii AFM pomiar grubości jest prosty oraz szybki. Przeprowadzenie pomiaru polega usunięciu materiału warstwy aż do materiału podłoża (Rys. 2a), a następnie przeprowadzenie pomiaru topografii powierzchni na granicy warstwy oraz podłoża (Rys. 2b). Przez analizę liniową profilu topograficznego (Rys. 3) przy użyciu oprogramowania umożliwiającego analizę obrazów AFM uzyskuje się wartość zmiany wysokości profilu, co jest jednoznaczne z grubością



Rys. 3. Profil powierzchni cienkiej warstwy MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) z zaznaczonymi markerami wskazującymi na punkty pomiaru różnicy wysokości w płaszczyźnie y stanowiącej grubość warstwy

warstwy. Dokładność badania należy jednak uzależnić od całkowitego odsłonięcia podłoża oraz wyboru reprezentatywnego miejsca badania grubości. Stąd też – szczególnie w przypadku warstw o złożonej topografii – konieczne jest kilkukrotne wykonanie pomiarów w celu wyznaczenia wartości średniej.

Badania topografii powierzchni warstwy ZrO₂ osadzonej metodą ALD na tytanie do zastosowań stomatologicznych

Metoda nanoszenia warstw ALD (ang. Atomic Layer Deposition) stanowi nowoczesne rozwiązanie zarówno materiałowe jak i technologiczne

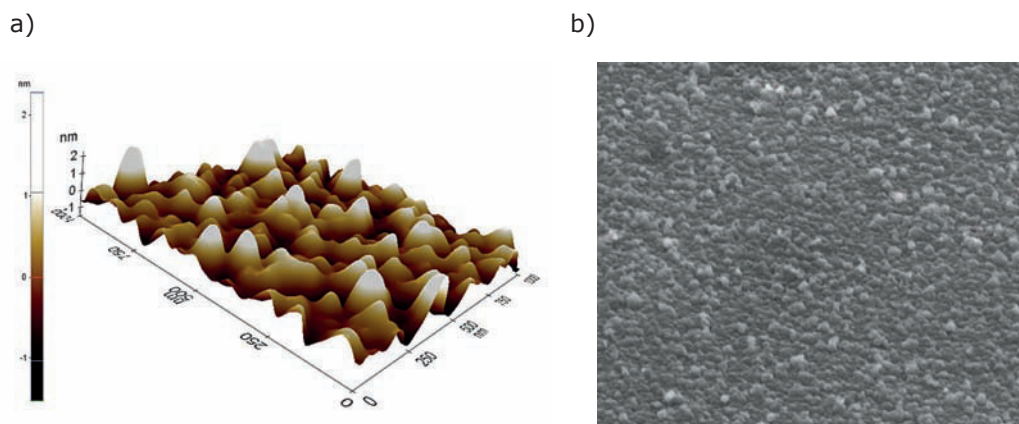
używane w wielu gałęziach przemysłu. Odgrywa również dużą rolę w protetyce stomatologicznej jako jedna z najnowocześniejszych technik nakładania powłok. ALD jest wariantem chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (ang. Chemical Vapour Deposition), polegającą na podawaniu naprzemiennym gazowych reagentów (prekursorów) do komory reakcyjnej urządzenia, w której znajduje się pokrywany element. Metoda ta pozwala na osadzanie powłok bardzo dokładnie odwzorowujących topografię podłoża oraz zapewnia kontrolę grubości osadzonej powłoki z dokładnością do warstwy o gru-

bości atomowej, co pozwala na pokrywanie powierzchni o bardzo skomplikowanym kształcie.

W przypadku warstw materiałów stosowanych w stomatologii wytworzonych przy użyciu metody ALD, zastosowanie AFM do badań morfologii powierzchni warstw stanowi ważne uzupełnienie prowadzonych do tej pory badań jakości powierzchni (Rys. 4). Niezwykle istotne jest zbadanie chropowatości wytworzonych warstw, której niska wartość praktycznie umożliwia zastosowanie innej metody badawczej. Ważnym zagadnieniem jest również możliwość określenia jakości wykonanej warstwy z bardzo dużym powiększeniem.

Badania topografii powierzchni powłok PVD i CVD osadzanych na podłożu z ceramicznych materiałów narzędziowych

Wykorzystanie mikroskopii sił atomowych dostarcza szczegółowych informacji na temat morfologii warstwy powierzchniowej w badaniach powłok PVD i CVD uzyskiwa-

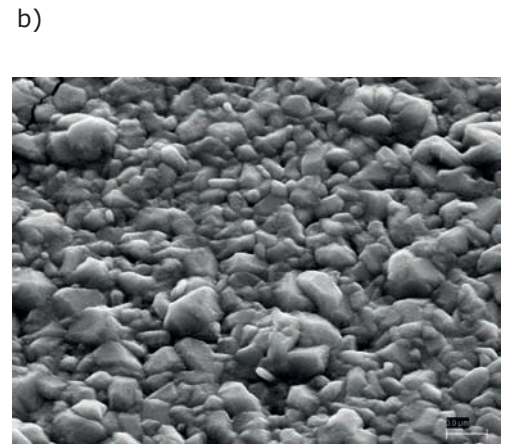
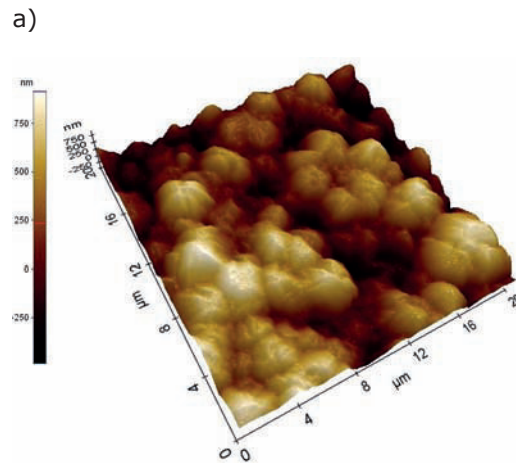


Rys. 4. Obraz topografii powierzchni warstwy ZrO₂ naniesionej na tytanie: obraz uzyskany przy użyciu mikroskopu AFM (a); obraz uzyskany przy użyciu SEM (b)



nych m.in. na ceramicznych materiałach narzędziowych. Analiza powierzchni powłok $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ pozwala na wykazanie charakterystycznej dla podpowierzchniowej warstwy Al_2O_3 topografii, składającej się z licznych wielościągów (Rys. 5a). W tym przypadku wykorzystana mikroskopia sił atomowych umożliwiła obrazowanie nanowymiarowych struktur oraz precyzyjny pomiar wysokości badanych elementów strukturalnych powierzchni przez analizę ich profilu (Rys. 6), co jest nieosiągalne przy zastosowaniu innych technik obserwacji powierzchni, np. SEM (Rys. 5b).

Należy pamiętać, że niezwykle istotnym elementem poprawnie przeprowadzonego badania topografii powierzchni jest analiza wyników, zawierająca odpowiednią interpretację procesów i zjawisk zachodzących na powierzchni materiału badanego. Analiza obrazów AFM przeprowadzana jest z wykorzystywaniem programów dedykowanych konkretnym aplikacjom sprzętowym. W przedstawionych badaniach wykorzystano oprogramowanie XEI dedykowane dla mikroskopu XE-100 firmy Park Systems. Oprogramowanie to wykorzystywane jest do analizy i pomiaru podstawowych parametrów powierzchni obrazu takich jak ilościowe pomiary cech powierzchni w wybranych obszarach, dane statystyczne, obszar geometryczny, pole powierzchni i stosunek pola powierzchni do powierzchni geometrycznej (Rys. 7). Narzędzie „powierzchnia geometryczna”



Rys. 5. Obraz topografii powierzchni powłoki $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ naniesionej na ceramice sialonowej: a) obraz uzyskany przy użyciu mikroskopu AFM; b) obraz uzyskany przy użyciu mikroskopu SEM

(GeometricArea) pozwala na uzyskanie wartości powierzchni geometrycznej wybranego obszaru przy założeniu, że pole powierzchni wynosi 1 piksel i jest złożone z czterech punktów oznaczonych przez z1, z2, z3 i z4. Punkt z5 obliczany jest jako średnia wysokość wartości z1 i z4. W ten sposób powstają cztery powierzchnie: A1, A2, A3 oraz

A4, dla których obliczane są pola powierzchni. Współczynnik pola powierzchni (SurfaceArea Ratio(%)) wyznaczany jest z zależności:

$$\frac{A_g - A_s}{A_g} \times 100\% \quad (2)$$

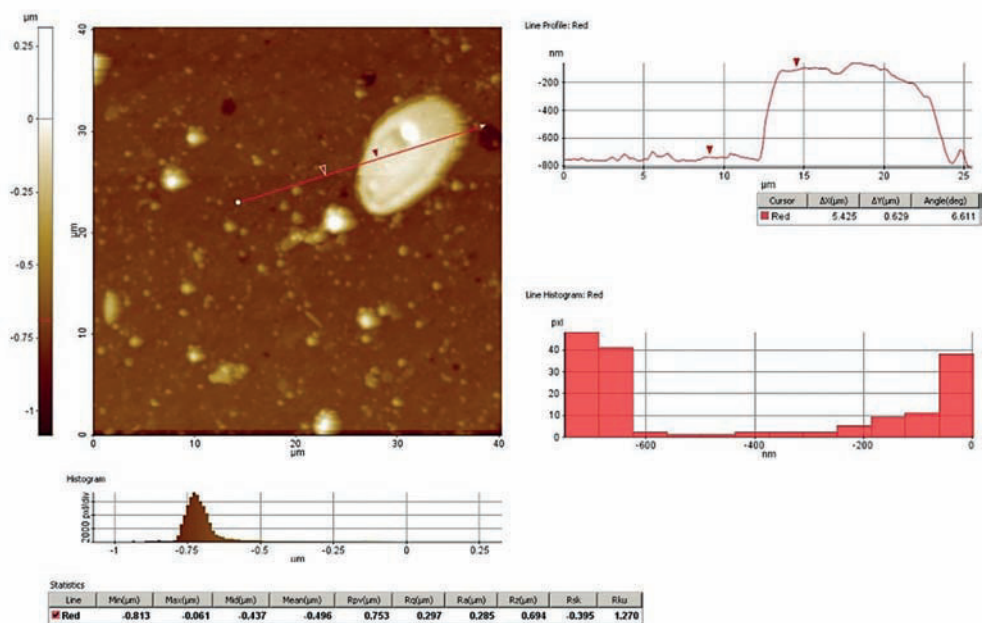
gdzie:

A_g – powierzchnia geometryczna, μm^2 ,

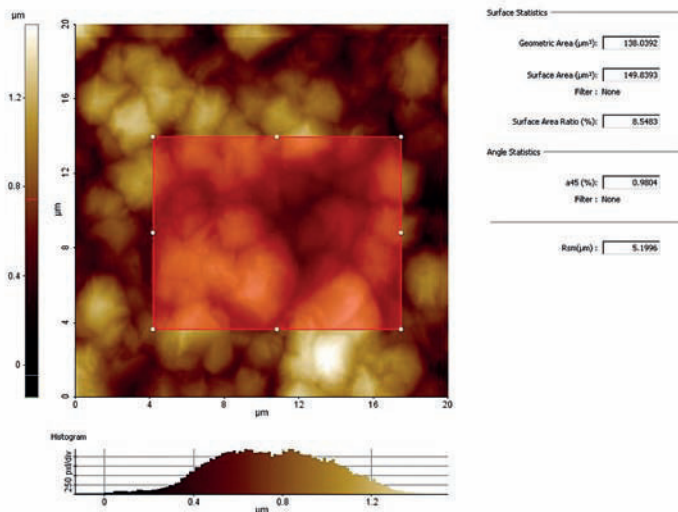
A_s – pole powierzchni, μm^2 .

Podsumowanie

Mikroskopia AFM jest narzędziem umożliwiającym tworzenie obrazów morfologii powierzchni, jak również tworzenie dokładnych odwzorowań topografii powierzchni wszystkich grup materiałów inżynierskich. Pozwala na dokonywanie obrazowania badanych powierzchni z bardzo dużą rozdzielczością, względem



Rys. 6. Obraz topografii powierzchni powłoki $Ti(C,N)$ naniesionej na ceramice sialonowej wraz z profilową analizą mikroprofi



Rys. 7. Obraz topografii powierzchni powłoki $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ naniesionej na ceramice sialonowej wraz z analizą powierzchni

wszystkich trzech osi. W porównaniu z klasyczną skaningową mikroskopią elektronową pozwala na obrazowanie materiałów dielektrycznych bez konieczności nanoszenia warstw przewodzących oraz umożliwia określenie parametrów chropowatości powierzchni

bez konieczności realizowania dodatkowych badań. Z tych względów metoda ta jest ciągle rozwijana oraz cieszy się uznaniem w wielu dziedzinach nauki i techniki. Szczególne znaczenie mikroskopii AFM podkreśla się w badaniach nad jakością powierzch-

ni materiałów funkcjonalnych, wykorzystujących możliwość analizy powierzchni na poziomie nanometrycznym. Obszar zastosowań mikroskopii AFM ze względu na olbrzymie możliwości niedostępne dla innych technik badawczych jest ustawicznie rozszerzany.

Literatura

[1] T.P. Gotszalk, Systemy mikroskopii bliskich oddziaływań w badaniach mikro- i nanostruktur, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
 [2] G. Haustad, Atomic force microscopy. Understanding basic modes and advanced applications, Wiley 2012.
 [3] Prater C. B. i in., Tapping Mode Imaging: Applications and Technology. Santa Barbara, Digital Instruments 1997.
 [4] Klaus D Jand, Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces,

Surface Science, 3/491 (2001) 303-332.

[5] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, Journal of Applied Physics 69 (1991) 668.

[6] Bray, M.T., Cohen, Samuel H., Lightbody, Marcia L. (eds.), Atomic Force Microscopy/scanning Tunneling Microscopy, Springer, 2004.

[7] T. Kruk, Mikroskopia Sił Atomowych (AFM), Lab, 18/1, 47.

* B. Ziębowicz ^a, M. Staszuk ^b, P. Jarka ^b - Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach



ZOSTAŃ CZŁONKIEM

**Klubu
Polskich Laboratoriów
Badawczych**

www.pollab.pl