



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mia Mesić

Studentica 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Morfološke i površinske karakterizacije metaloorganskih filmova

Kemijski seminar 1

Zavod za fizikalnu kemiju

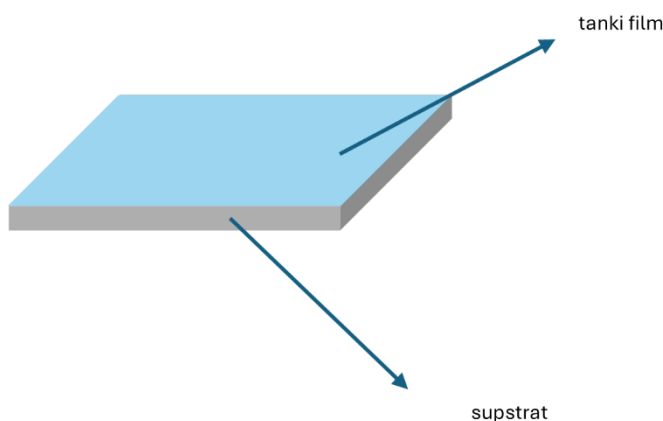
Zagreb, 2024.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Difrakcija rendgenskih zraka	3
2.1.1. Difrakcija na praškastom uzorku	3
2.2. Elektronska mikroskopija	8
2.2.1. Pretražna elektronska mikroskopija.....	8
2.3. Mikroskopija skenirajućom sondom.....	12
2.3.1. Mikroskopija atomskih sila.....	13
§ 3. ZAKLJUČAK	16
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XVII

§ 1. UVOD

Tanki filmovi (slika 1) su sloj materijala čija se debljina kreće u rasponu od par nanometara do nekoliko mikrometara.¹ Uglavnom se pripremaju na ravnoj površini/supstratu (engl. *substrate*) poput silicija, stakla, kvarca, te vodljivih površina ITO (engl. *indium tin oxide*). Veliki izazov u pripravi filmova predstavljaju kontrola debljine, kemijskog sastava, strukture te načini pripreve sukladno načelima zelene kemije. Najčešće metode pripreve tankih filmova su: metoda kapljice (engl. *drop-casting*), uranjanje (engl. *dip-coating*), nanošenje na rotirajuću podlogu (engl. *spin-coating*), metoda sloj po sloj (engl. *layer-by-layer method*) i nanošenje filma uz korištenje električnog polja (engl. *electrospinning*).



Slika 1. Tanki film adsorbiran na supstratu.

Svoju primjenu su pronašli u čipovima, sensorima, kao antibakterijska zaštita, fotonaponske ćelije, u tkivnom inženjerstvu itd. Napredak u dizajnu i primjeni materijala ovisi o razvoju i proizvodnji raznovrsnih filmova. Budući da se svojstva metaloorganskih spojeva mogu relativno lako mijenjati malim promjenama u sastavu i strukturi, to daje motivaciju za proširenje istraživanja ovih materijala u obliku tankih filmova.² Iako metaloorganski tanki filmovi daju obećavajuću primjenu u elektroničkim uređajima, takva vrsta istraživanja je i dalje vrlo rijetka. Jedan od razloga je problem vezanja tih spojeva za površinu supstrata uz razne parametre koji utječu na formiranje filma poput relativne vlažnosti, temperature, koncentracije, pH-vrijednosti otopine, stabilnosti te mnogih drugih koje značajno otežavaju pripremu kvalitetnih tankih

filмова.³ Razumijevanje i optimizacija kvalitete tankih filmova uvelike ovise o njihovoj morfologiji koja se na atomskoj i molekularnoj razini proučava raznim metodama karakterizacije poput difrakcije rendgenskih zraka, mikroskopije atomskih sila te pretražne elektronske mikroskopije. Ove tehnike daju važne informacije o topografiji, svojstvima kristalne strukture i kemijskom sastavu.⁴ Kod tankih filmova vrlo je važna uniformnost, kompaktnost i homogenost koja uvelike utječe na njihova fizikalno-kemijska svojstva, a samim time i na njihovu mogućnost primjene. Karakterizacija morfologije i površine omogućuju znanstvenicima dolazak do važnih informacija koje će pomoći u optimizaciji dizajna, pripreve i performansi nanomaterijala.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

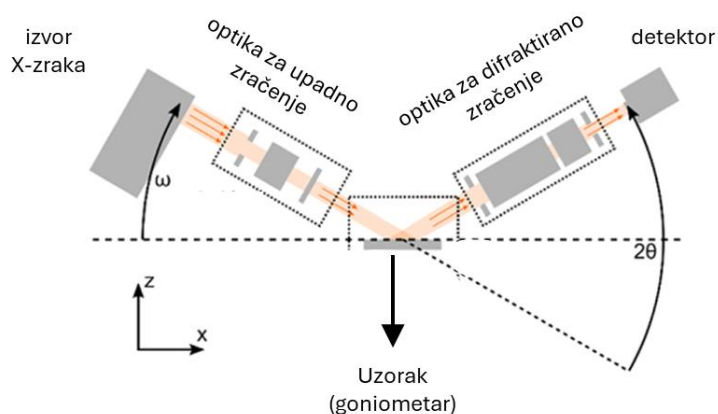
2.1. Difrakcija rendgenskih zraka

U istraživanju materijala važno je znati kemijski sastav i kristalnost pojedinog sustava. Difrakcija rendgenskih zraka jedina je nedestruktivna tehnika pomoću koje se dobivaju informacije o kemijskom sastavu, kristalnoj strukturi, orijentaciji kristala, preferiranoj orijentaciji filmova kao i debljini sloja. Upravo zbog toga znanstvenici koriste difrakciju rendgenskih zraka za analizu praha i krutina te tankih filmova i nanomaterijala.

2.1.1. Difrakcija na praškastom uzorku

Za detaljniju analizu tankih filmova, potrebno je prvo napraviti površinsku karakterizaciju pomoću difrakcije rendgenskih zraka (engl. *X-ray diffraction*, XRD). To je nedestruktivna tehnika koja se koristi za strukturnu analizu i karakterizaciju materijala. Kada se govori o XRD, često se misli na difrakciju rendgenskih zraka na praškastom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD). Udaljenost između atoma u kristalnom materijalu iznosi od 0,15 do 0,4 nm što odgovara valnoj duljini rendgenskih zraka.⁴ Svaki difraktometar ima pet glavnih komponenti: izvor rendgenskog zračenja, detektor, optiku za upadno zračenje, optiku za difraktirano zračenje i goniometar (slika 2). Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi koja se sastoji od metalne anode i katode zatvorene u vakuumskoj komori. Potom elektroni napuštaju užarenu katodu, a nastali snop elektrona ubrzava u jakom električnom polju koje se nalazi između katode i anode. Ti elektroni se ubrzavaju i bombardiraju metu. Potom dolazi do izbacivanja elektrona iz unutarnje ljuske koji onda stvaraju karakteristične rendgenske zrake. Te zrake prolaze kroz kolimator prema uzorku. Kako se uzorak i detektor rotiraju, snima se spektar. Detektor te signale pretvara u pikove odnosno spektar na monitor računala. Energija koja se oslobodi prilikom tih sudara, oslobađa se kao rendgensko zračenje dok se dio pretvara u toplinu, zbog čega je potrebno hladiti uređaj.

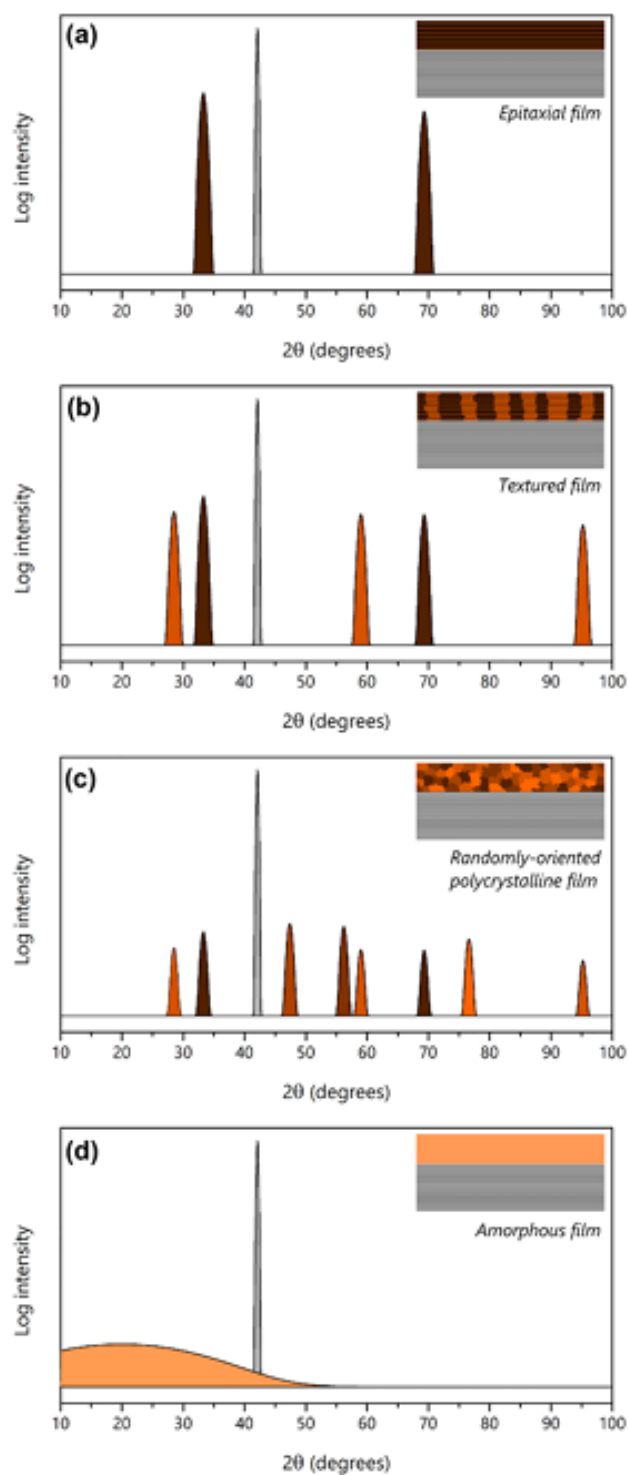
XRD ima široku primjenu: industrija, farmaceutska industrija, forenzika, znanosti o materijalima, biologiji itd. Pomoću XRD-a moguće je odrediti: kristalnost, veličinu čestica, dimenzije jedinične ćelije, čistoću uzorka te analizirati tanki filmovi.⁵



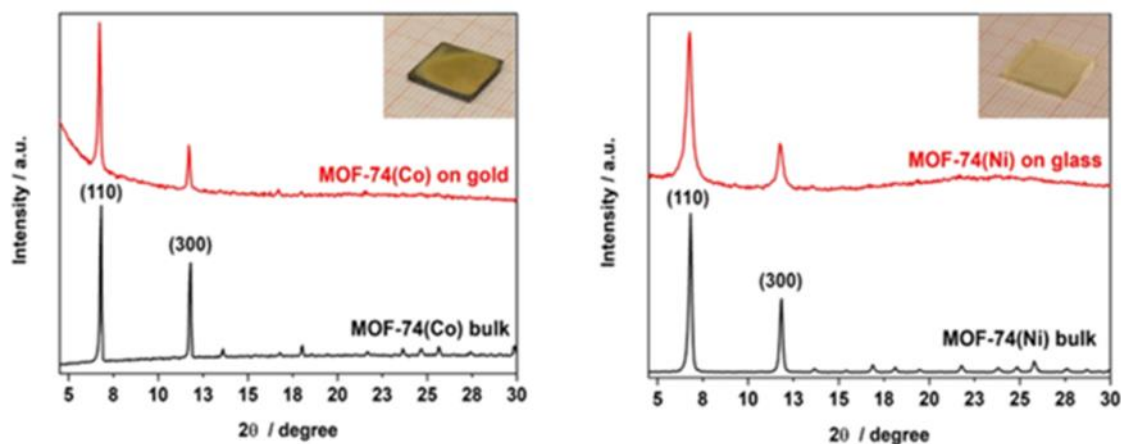
Slika 2. Dijelovi difraktometra. Preuzeto i doručeno iz reference 6.

Struktura tankog filma ovisi o načinima njegove pripreve. S obzirom na raspored atoma u strukturi, filmovi mogu biti amorfni ili kristalni (slika 3). Kristalnu strukturu određuju zrna koja se mogu orijentirati nasumično ili imati određeni stupanj preferirane orijentacije.⁶ U odnosu na praškasti uzorak, difraktogram filma se može razlikovati te mogu postojati pikovi koji nisu vidljivi u *bulku* (slika 4). Pri mjerenju praškastih uzoraka, kristaliti su nasumično orijentirani i sve moguće refleksije bit će prisutne u difraktogramu.⁶

Kod tankih filmova to baš i nije slučaj jer oni često imaju preferiranu orijentaciju te će prisutni pikovi u difraktogramu ovisiti o fazi i njihovoj orijentaciji. Pikovi kod tankih filmova mogu biti pomaknuti u odnosu na praškasti uzorak te su često širi i manjeg intenziteta. S obzirom da su supstrati često monokristali, primjerice silicijski supstrat, često njihovi pikovi dominiraju u difraktogramima tankih filmova.



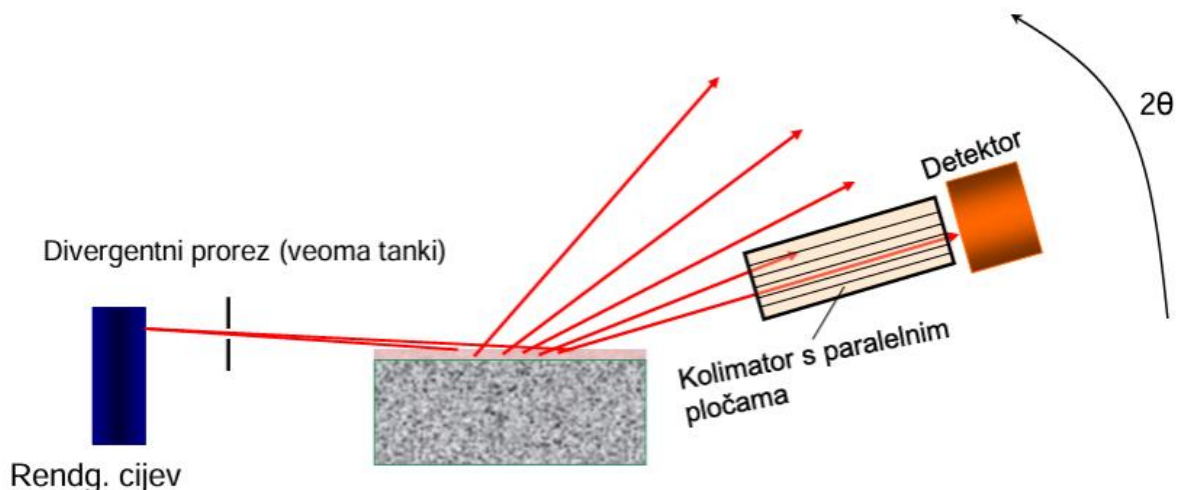
Slika 3. Difraktogrami s obzirom na mogući rast filmova. Preuzeto i doradeno iz ref. 6.



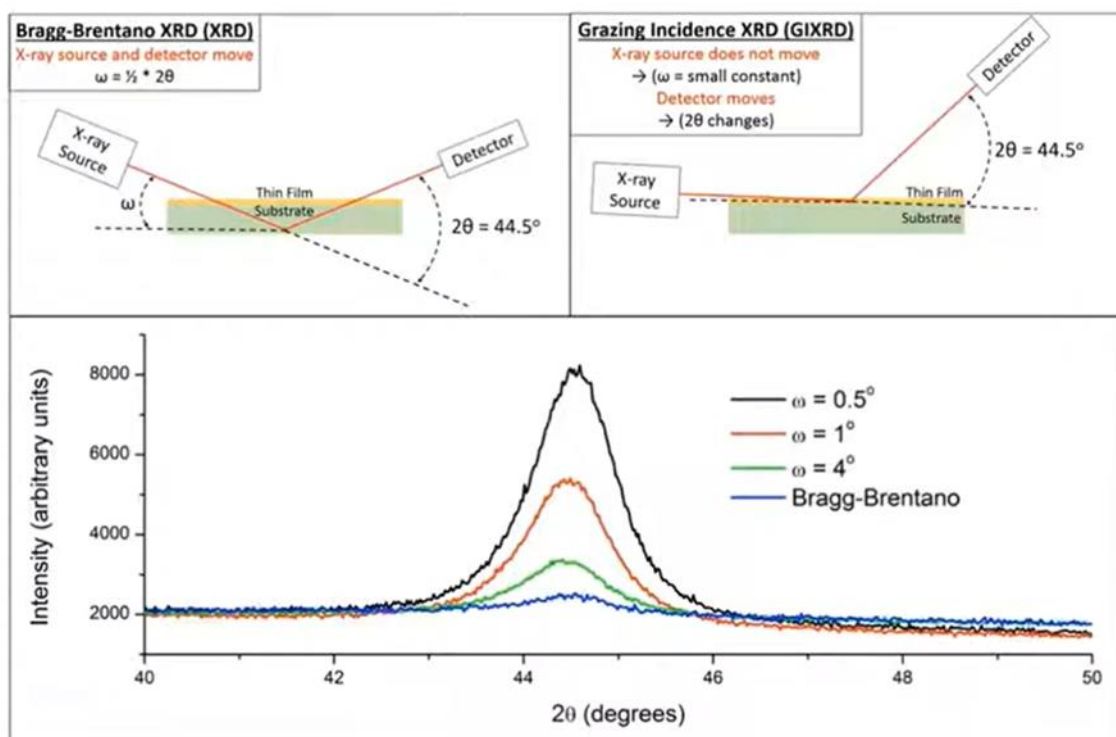
Slika 4. Usporedba difraktograma metaloorganskih filmova i praškastih uzoraka. Preuzeto i doradeno iz reference 7.

3.3.2 Difrakcija rendgenskog zračenja pri malom upadnom kut

Difrakcija rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu (engl. *grazing incidence X-ray diffraction*, GID) je nedestruktivna metoda kojom se određuje kristalna struktura, parametri kristalne ćelije te fizikalna svojstva tankih filmova (slika 5). Kada se analiza tankih filmova, čije su debljine od 1 do 1000 nm, provodi klasičnim XRD metodama tada se loše uočavaju pikovi od površinskog sloja. S obzirom da je dubina prodiranja rendgenskih zraka od 1 do 100 μm , često dominiraju pikovi od supstrata jer su debljine filmova manje od dubine prodiranja.⁶ Jedan od načina da se izbjegne intenzivan signal od supstrata i dobije jači signal od filma je da se snimanje provede s fiksnim malim upadnim kutom. U ovoj metodi, upadni kut (θ) je fiksiran na $0,5\text{--}1^\circ$ dok se detektor pomiče u 2θ smjeru. Upadni kut se odredi tako da nema nikakvog signala iz supstrata. Detektor se postavi na poznati kut nekog od pikova iz podloge i drži na tom kutu, pri tome se mijenja upadni kut do trenutka kad se pojavi pik na tom kutu (iz podloge)-to je tzv. kritični kut. Potom se upadni kut postavi malo iznad kritičnog kuta i drži fiksnim, a skenira se samo s detektorom. Takva postava omogućuje X zrakama prodiranje dublje u uzorak čime se smanjuju pikovi od supstrata, a pikovi od tankog filma bivaju jači i intenzivniji (slika 6).



Slika 5. Osnovna instrumentacije za GIXRD. Preuzeto i doradeno iz reference 8.



Slika 6. Usporedba XRD i GIXRD. Preuzeto i doradeno iz reference 9.

2.2. Elektronska mikroskopija

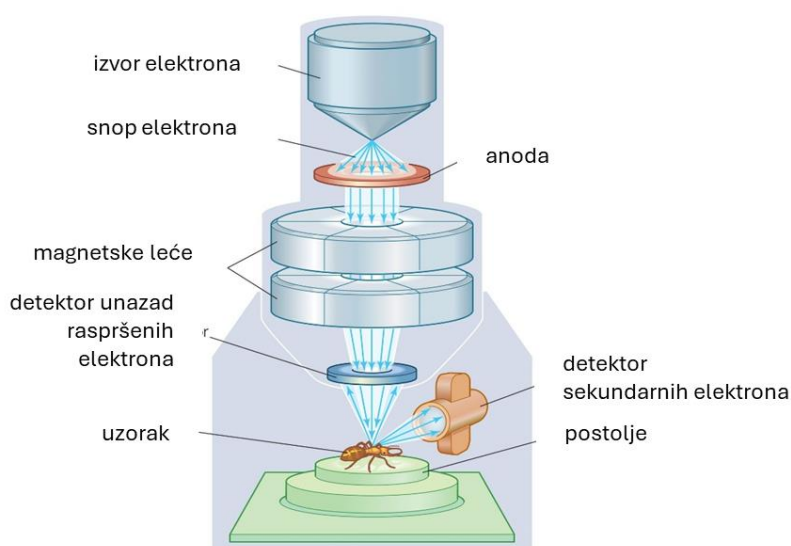
Suvremena mikroskopija omogućava dobivanje slike predmeta koji se ne vide golim okom. Tri glavne vrste mikroskopije su: mikroskopija sa skenirajućom sondom, optička te elektronska. Još jedna vrlo važna tehnika kojom se proučava površina i morfologija je elektronska mikroskopija, koja koristi snop elektrona za snimanje uzorka na nanometarskoj skali.² U principu postoje tri vrste elektronske mikroskopije: pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) i pretražna transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *scanning transmission electron microscopy*, STEM).

2.2.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (slika 7) je jedna od najvažnijih tehnika za proučavanje morfologije tankih filmova.¹⁰ Površina uzorka skenira se pomoću precizno fokusiranog snopa elektrona. Izvor elektrona proizvodi snop elektrona koji se usmjerava na uzorak pomoću serije leća. Energija elektrona se kreće od 1 do 30 keV, dok se za rutinska snimanja energije elektrona kreće od 15 do 30 keV. Upadni elektronski snop izbija elektrone iz atoma uzorka (tzv. sekundarni elektroni) koji se potom detektiraju na fotomultiplikacijskom detektoru. Mikroprocesori ove signale pretvaraju u električne signale pri čemu na zaslonu nastaje realna slika površine uzorka (slika 8). Upadni elektroni stupaju u interakciju s uzorkom te dolazi do nekoliko procesa. Prvo, elastični sudari koji uzrokuju raspršenje primarnih elektrona te neeleastični sudari koji uzrokuju emisiju sekundarnih elektrona. Također, dolazi i do pojave emisije vidljivog i rendgenskog zračenja, difrakcije elektrona i transmisije elektrona.



Slika 7. Pretražni elektronski mikroskop (SEM).

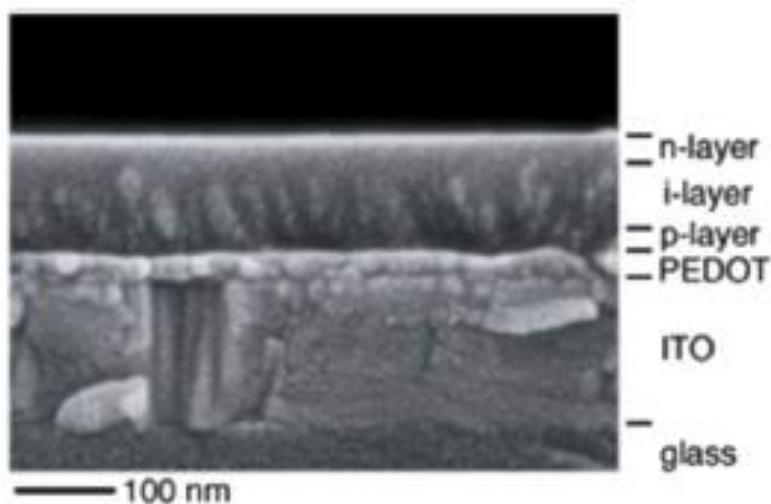


Slika 8. Princip rada SEM-a. Preuzeto i dorađeno iz reference 11.

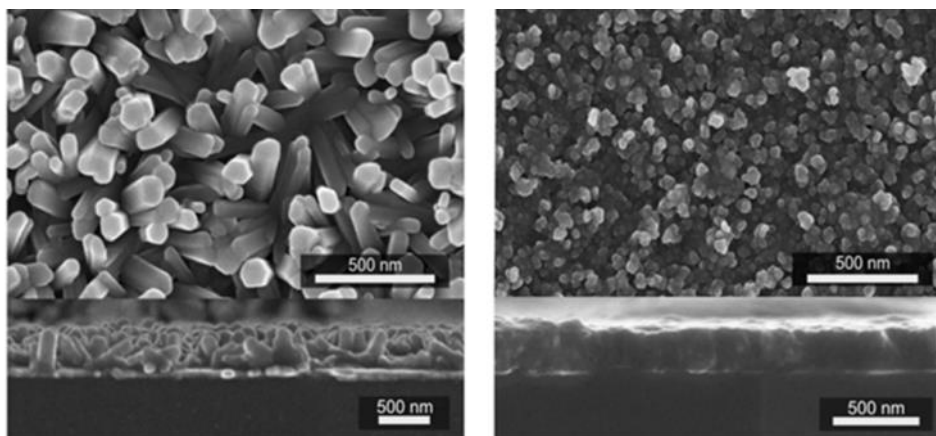
Ovom tehnikom, moguće je promatrati topografiju uzorka s prostornom razlučivošću manjom od 1 nm korištenjem sekundarnih elektrona u idealnim uvjetima.² Prednosti SEM-a su: visoka razlučivost, veliki raspon uvećanja (10 do 500 000 puta) te jake interakcije elektrona s atomima

uzorka. Nedostaci su to da se moraju koristiti vodljivi uzorci, rad u vakumu te visoka energija elektrona.¹⁰

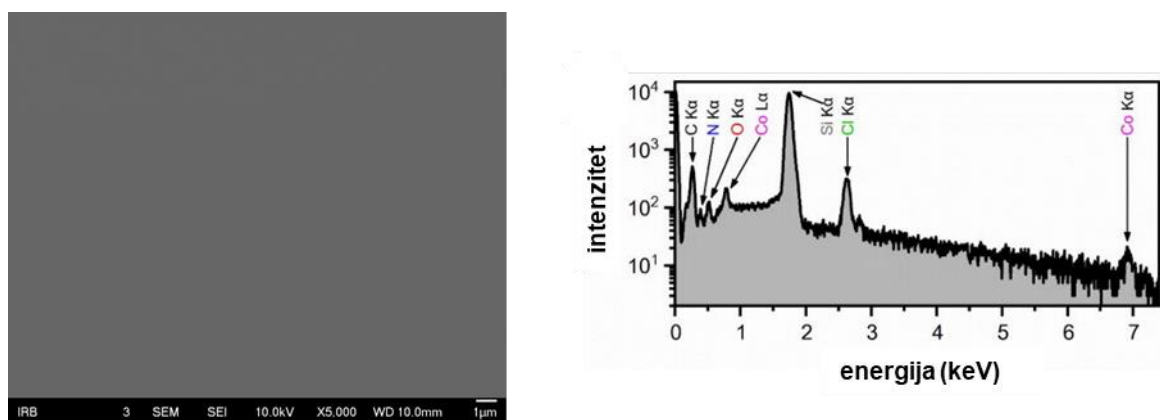
Kod snimanja tankih filmova, SEM koristi sekundarni snop elektrona. Primarni snop elektrona izbija elektrone s površine uzorka koje privlači električno polje. Kako bi snimanje bilo što kvalitetnije, poželjno je da uzorak bude vodljiv. S obzirom da se filmovi često pripremaju na supstratima koji nisu vodljivi, prije početka snimanja potrebno je nanijeti grafitnu traku, zlato ili srebro na uzorak čime se sprječava pojava i snimanje artefakata na površini (npr. prebijanje/izbijanje). SEM je obično spojen s energijski razlučujućom spektrometrijom (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) pri čemu se dobiju i informacije o kemijskoj kompoziciji sloja.² Pomoću SEM-a moguće je odrediti debljinu i pogledati nastale slojeve iz druge perspektive pomoću *cross-section* (slika 9). SEM nije pogodan za snimanje homogenih filmova (slika 11).



Slika 9. Primjer *cross-section* filma. Preuzeto i doručeno iz reference 2.



Slika 10. SEM snimke (*top view* i *cross-section*) filмова. Preuzeto i doradeno iz reference 7.



Slika 11. Primjer homogenog metaloorganskog filma i njegovog EDS spektra.

2.3. Mikroskopija skenirajućom sondom

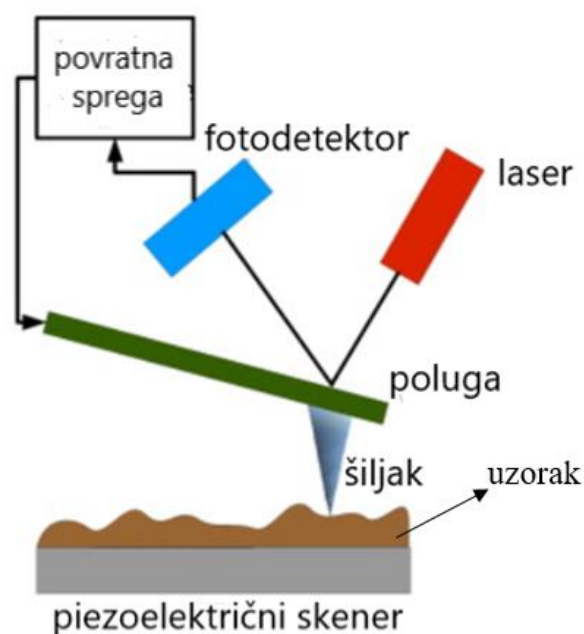
Mikroskopija je jedna od najvažnijih metoda za proučavanje morfologije tankih filmova. Mikroskopija skenirajućom sondom (engl. *scanning probe microscopy*, SPM) je grana mikroskopije koja omogućava analizu topografije površine na nanorazini.¹² Svojstva materijala se analiziraju pomoću vrlo oštne probe čiji radijus iznosi svega 10 nm.² Osim topografije površine, moguće je i odrediti Youngov modul, površinski potencijal, temperaturu staklastog prijelaza itd.² 1982. godine u IBM-u u Zurichu izumljen je skenirajući tunelirajući mikroskop (engl. *scanning tunnelling microscope*, STM) koji je omogućio snimanje površine na atomskoj razini. 1986. godine je za to otkriće dodijeljena Nobelova nagrada Gerdu Binning i Heinrichu Rohrer iz područja fizike. Više riječi bit će o mikroskopiji atomskih sila, a ostale vrste mikroskopa koji koriste skenirajuću sondu su prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Vrste mikroskopa koji koriste skenirajuću sondu. Preuzeto iz reference 13.

MIKROSKOP	DJELOVANJE	OSNOVNE KARAKTERISTIKE
STM	provodne tunelirajuće struje	3D topografija: veličina, oblik i periodičnost značajki, površinska hrapavost; elektronska struktura
AFM	međuatomske i međumolekularne sile	3D topografija: veličina, oblik i periodičnost značajki, površinska hrapavost
MFM	magnetske sile	veličina i oblik magnetskih značajki; čvrstoća i polarnost magnetskih polja na različitim poljima
SThM	prijenos topline	razlike toplinske vodljivosti između površinskih značajki
EFM	elektrostatičke sile	gradijenti elektrostatičkog polja na površini uzorka
NSOM	refleksija, apsorpcija i fluorescencija svjetla	optička svojstva značajki površina

2.3.1. Mikroskopija atomskih sila

1986. godine izumljen je mikroskop atomskih sila (engl. *atomic force microscope*, AFM).¹⁴ Ovakav tip mikroskopa omogućuje snimanje površine u tri dimenzije s atomskom rezolucijom od 1 Å. Topografija površine se određuje pomoću šiljka čija duljina iznosi nekoliko mikrometara, a nalazi se na poluzi (slika 12). Šiljak probe dolazi u interakciju s uzorkom pri čemu se javljaju međudjelovanja između atoma u šiljku i atoma u uzorku, točnije van der Waalsova sila reda veličine od nekoliko pN do nekoliko nN. Piezoelektrični skener (električni potencijal pretvara u mehanički pomak) uzrokuje pomicanje probe iznad površine uzorka, a senzor kontrolira silu između probe i površine. Oscilacije proba kontrolira piezoelektrični element, a kontroler održava amplitudu oscilacija. AFM proba tako putuje po uzorku i daje topografski signal.



Slika 12. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM-a). Slika je preuzeta i doradena iz reference 15.

AFM daje trodimenzionalni zapis topografije. Kako bi se dobili optimalni rezultati prilikom analize uzoraka, važno je imati relativno glatke uzorke čija je hrapavost manja od 100 nm.² AFM-om je moguće dobiti više informacija iako su topografska mjerenja najvažnija

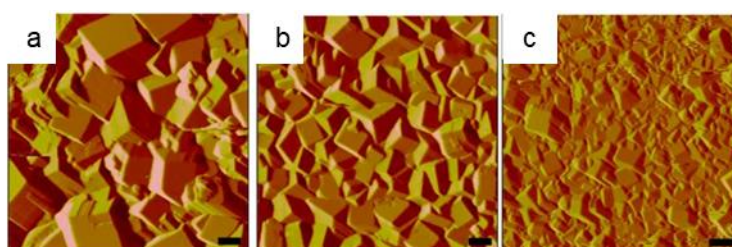
AFM je često kombiniran s optičkim mikroskopom koji omogućuje promatranje uzoraka i na milimetarskoj skali. Optički mikroskop obično služi za odabir područja snimanja.

Postoje tri načina rada AFM-a: kontaktni, nekontaktni i tapkajući (slika 13).¹⁶ U kontaktnom načinu šiljak probe je u konstantnom dodiru s površinom tako da iznos sile između vrha šiljka i površine bude konstantan. Pomicanje šiljka po uzorku odgovara topografiji uzorka. Jedna od glavnih mana ove metode je kontaminiranje šiljka zbog stalnog doticaja s uzorkom. Ako se primjeni prevelika sila, može doći do pucanja probe ili oštećenja uzorka. Vrijednost sile može se kontrolirati pomoću računala. U nekontaktnom načinu rada šiljak prolazi po uzorku bez da ga dodiruje te oscilira gore-dolje. Frekvencija i amplituda oscilacija se mijenjaju duž površine zbog slabih interakcija. Slabe privlačne van der Waalsove sile i velika konstanta sile poluge probe (za smanjenje privlačenja prema uzorku) uzrokuju slab signal i slabo skeniranje.¹⁴ Ova metoda ima najslabiju rezoluciju. Tapkajući način rada koristi se za analizu mekih uzoraka. Sličan je kao nekontaktna metoda, samo što se primjenjuje jača sila i ima bolju rezoluciju. U svakom oscilirajućem ciklusu dođe do kratkog kontakta šiljka i uzorka.

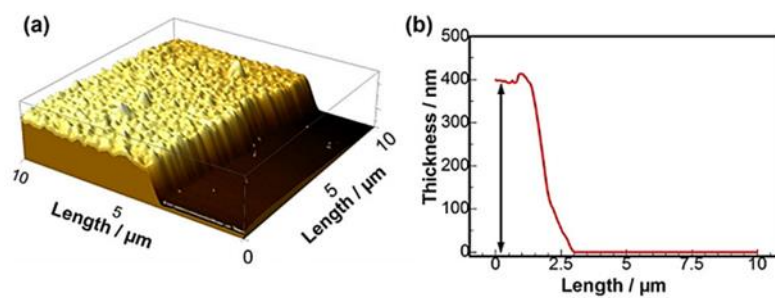
Pomoću AFM-a može se odrediti morfologija površine te mehanička i električna svojstva. Jedno od važnijih svojstva je hrapavost površine koja se opisuje pomoću RMS (engl. *root mean square roughness*, R_q) hrapavosti te prosječne vrijednosti hrapavosti (engl. *roughness average*, R_a). Ti podaci se dobiju prilikom obrade podataka AFM snimki na računalu.



Slika 13. Načini rada AFM-a. Preuzeto i dorađeno iz reference 16.



Slika 14. AFM snimke metaloorganskih filmova. Preuzeto i dorađeno iz reference 17.



Slika 15. 3D prikaz metaloorganskog filma i njegova debljina. Preuzeto i doradeno iz reference 18.

§ 3. ZAKLJUČAK

Tanki filmovi važna su grana istraživanja s vrlo širokom primjenom. Razumijevanje i kontrola morfologije tankih filmova važno je za napredak područja i njihove primjene. Mnogi parametri poput samog materijala, temperature, vlažnosti zraka, koncentracije, pH-vrijednosti, itd. utječu na formaciju filma. Morfologija predstavlja važan faktor kada se govori o primjeni, a nije ju uvijek lako kontrolirati. Kako bi se ona proučila, potrebno je upotrijebiti tehnike koje će dati detaljnije uvide i moguća objašnjenja. U ovom seminaru pokazano je da je za površinsku karakterizaciju najbolje koristiti difrakciju rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku pri čemu je moguće dobiti informacije o strukturi, kristalnosti i orijentaciji filma. Ukoliko je film dosta tanak, često su samo vidljivi pikovi od supstrata. Tada je potrebno koristiti difrakciju rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu kako bi pikovi od filma bili vidljivi. Nakon što se pomoću XRD-a potvrdi strukturu, filmove je potrebno analizirati mikroskopskim tehnikama. Pretražni elektronski mikroskop koristi snop elektrona za snimanje topografije tankih filmova, a može se odrediti i debljina nastalog filma. Mana je što supstrat na kojem se film priređuje mora biti vodljiv, a ako nije, potrebno je nanijeti srebro, zlato ili platinu. Također, nije pogodan za homogene filmove. Za još detaljniji uvid u morfologiju, koristi se mikroskopija atomskih sila pomoću koje se može snimati topografija u tri dimenzije pomoću oštrog šiljka koji prolazi po površini. Obradom tih snimki, moguće je dobiti i informacije o debljini i hrapavosti priređenih filmova.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. J. Budida, K. Srinivasan, *Mater. Today*. **92** (2023) 1030–1033.
2. H. Ejima, J. J. Richardson, K. Liang, J. P. Best, M. P. Van Koeverden, G. K. Such, J. Cui, F. Caruso, *Science* **341** (2013) 154–157.
3. J. Conesa-Egea, N. Nogal, J. I. Martínez, V. Fernández-Moreira, U. R. Rodríguez-Mendoza, J. González-Platas, C. J. Gómez-García, S. Delgado, F. Zamora, P. Amo-Ochoa, *Chem. Sci.* **9** (2018) 8000–8010.
4. W. Chen, M. P. Nikiforov, S. B. Darling, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 8045.
5. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (datum pristupa 20. ožujka 2024.)
6. G. F. Harrington, J. Santiso, *J. Electroceram.* **47** (2021) 141–163.
7. P. I. Scheurle, A. Mahringer, A. Biewald, A. Hartschuh, T. Bein, D. D. Medina, *Chem. Mater.* **33** (2021) 5896–5904.
8. chrome-extension://efaidnbmnmbnibpcajpcglefindmkaj/https://moodle.srce.hr/2020-2021/pluginfile.php/5132581/mod_resource/content/1/7_Neutronska-Tanki%20filmovi-SAXS-z.pdf. (datum pristupa 20. ožujka 2024.)
9. <https://www.jiamdiffraction.com/copy-of-videos> (datum pristupa 28. ožujka 2024.)
10. E. Kaya, B. Coskun, *J. Mater. Electron. Device.* **3** (2023) 32–39.
11. <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (datum pristupa 13. ožujka 2024.)
12. M. Ceravić, *Analiza utjecajnih veličina na mjerenje parametara topografije površine kod primjene mikroskopa atomskih sila*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2020, 1–30.
13. F. Razumić, *Analiza topografije površine primjenom mikroskopa atomskih sila*, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2020, 1–10.
14. R. N. Agtap, A. H. Ambre, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13** (2008) 368–384.
15. <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/atomic-force-microscopy> (datum pristupa 16. ožujka 2024.)
16. N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **14** (2004) 907–945.

-
17. W. J. Li, J. Liu, Z. H. Sun, T. F. Liu, J. Lu, S. Y. Gao, R. Cao, J. H. Luo, *Nat. Commun.* **7** (2016) 11830.
 18. A. Mukanova, A. Nurpeissova, S. S. Kim, M. Myronov, Z. Bakenov, *ChemistryOpen* **7** (2018) 92–96.