

TEM - Transmisní Elektronová Mikroskopie

Nanotechnologie - inženýrství v měřítku neviditelném prostým okem

JAK POZORUJEME NANOOBJEKTY/ATOMY?



RNDr. Mariana Klementová, Ph.D.
Fyzikální ústav AV ČR, Praha

makrosvět

mikrosvět

nanosvět

1 000 000 000 nm

1 000 000 nm

1 000 nm

1 nm

1 m

1 dm

1 cm

1 mm

100 μm

10 μm

1 μm

100 nm

10 nm

1 nm

1 m

1×10^{-3} m

1×10^{-6} m

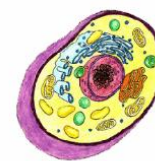
1×10^{-9} m



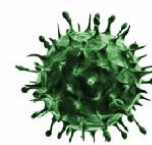
sklenička



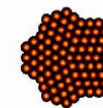
tloušťka CD



živočišná
buňka



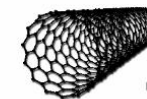
virus



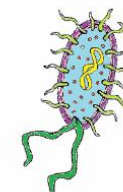
nanočástice
zlata



molekula
vody



uhlíková
nanotruba



bakterie



rostlinná
buňka



snubní prstýnek



lidské oko



lupa



optický
mikroskop (OM)



skenovací elektronový
mikroskop (SEM)

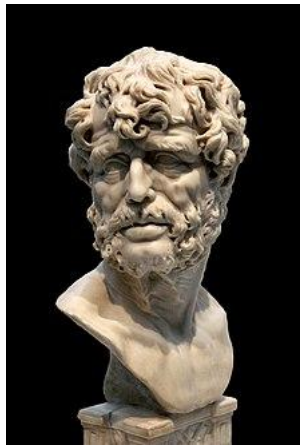


transmisní elektronový
mikroskop (TEM)

ČOČKA

„Písmena, jakkoliv malá a nejasná
se jeví větší a jasnější
při pohledu skrze kouli nebo
sklenici naplněnou vodou.“

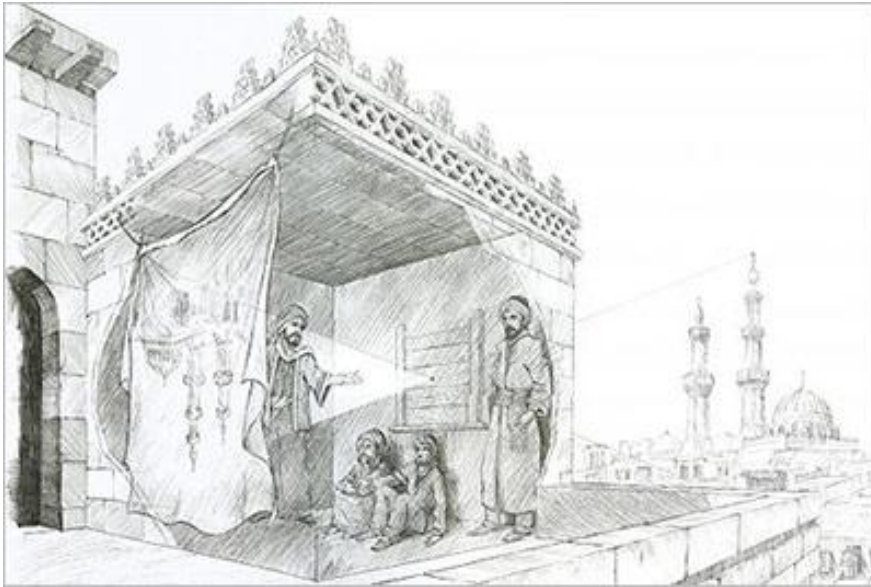
Seneka (4 př.n.l. – 65 n.l.)



Nejstarší čočky z leštěného křišťálu
jsou známe už od roku 750 př.n.l.
Nimrudova čočka – Asýrie

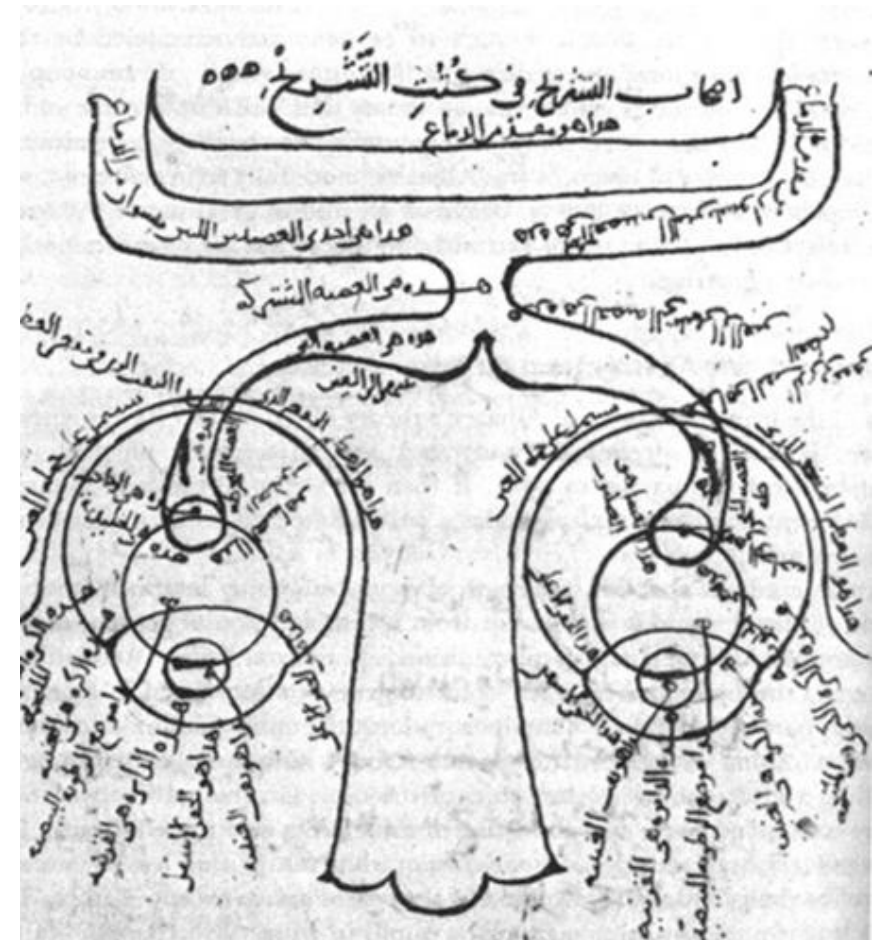
„Velká optika“ Kitab al-Manazir

Narodil se v Basře v dnešním Iráku. Studoval zde a v Bagdádu. Káhirský panovník al-Hákim jej pozval do Egypta. Alhazen měl podle pověsti vymyslet, jak by se daly předvídat a následně omezit záplavy způsobené rozvodněným Nilem. Když pochopil, že to není možné, předstíral šílenství a žil deset let v domácím vězení, aby tak ušel jistému trestu smrti. To mu ovšem nezabránilo, aby se věnoval přírodovědným studiím. Podařilo se mu opravit některé Aristotelovy omyly.

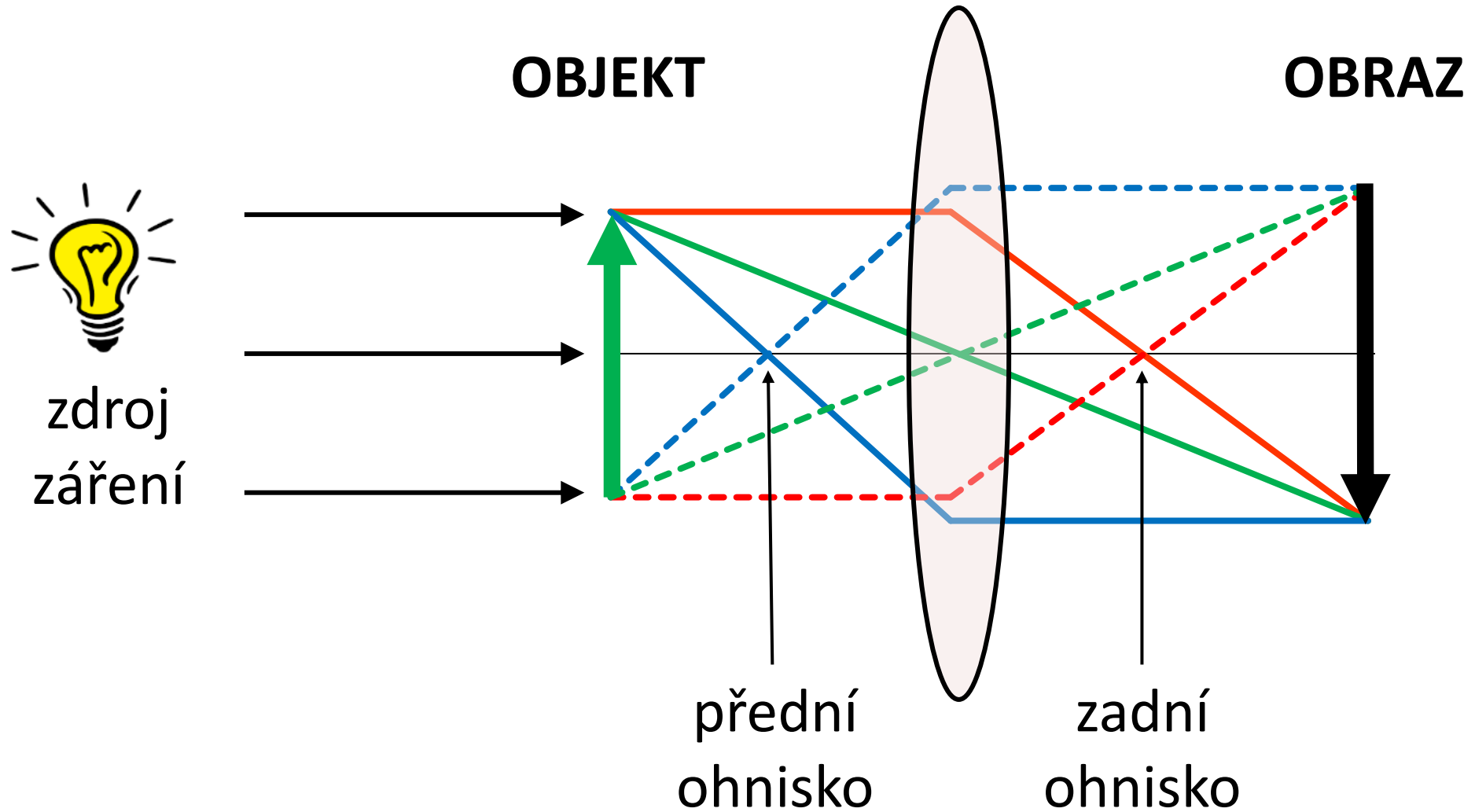


- funkce oka
- paprsky putují po přímkách - camera obscura
(řekové - Aristoteles, Eukleides, Ptolemaios - se domnívali, že paprsky vycházejí z oka a rozptylují se od předmětů)

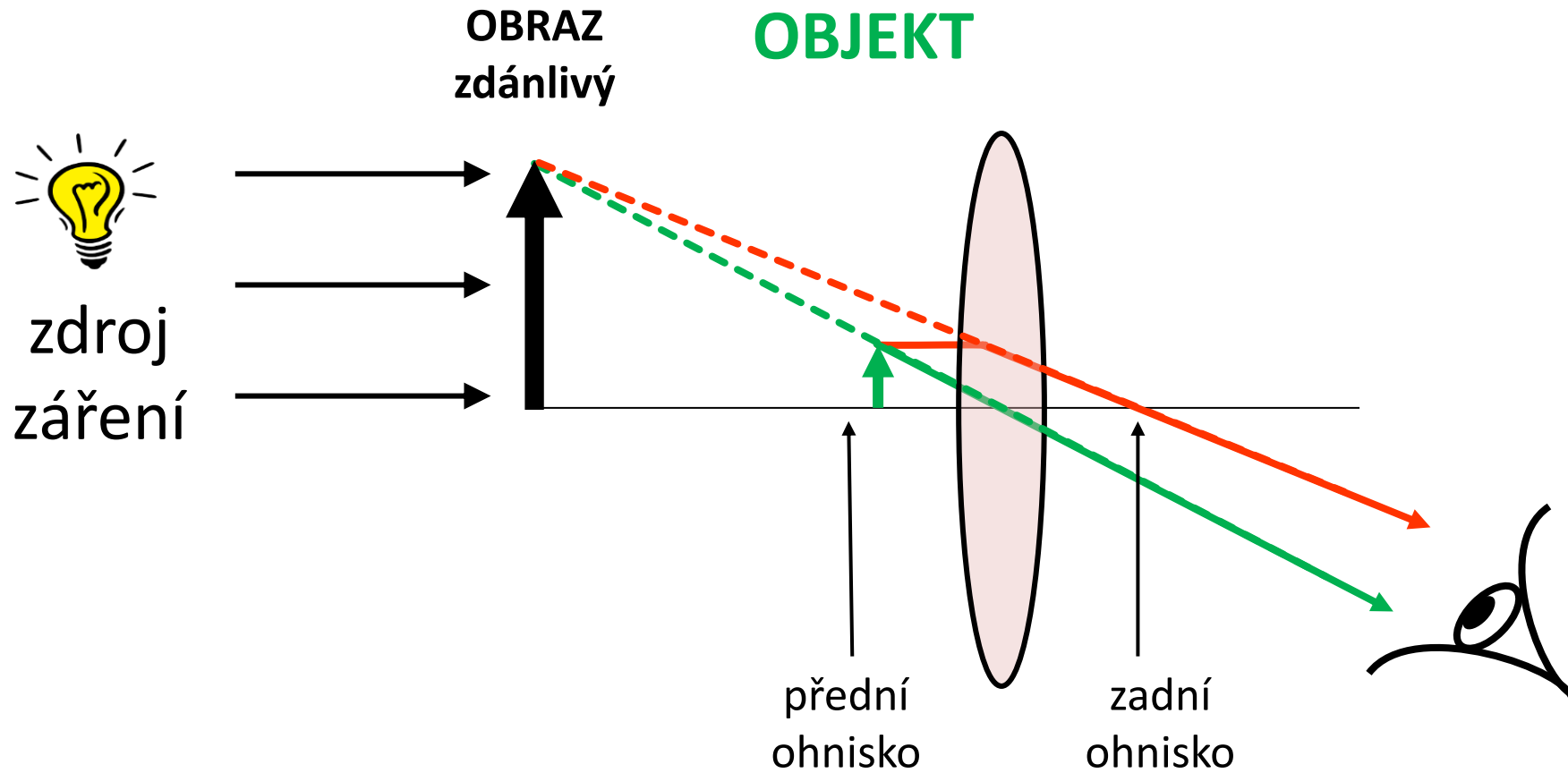
Alhazen (965 – 1039)
Abú Alí al-Hasan ibn al-Haytham
zakladatel optiky



ČOČKA



LUPA - zvětšovací sklo

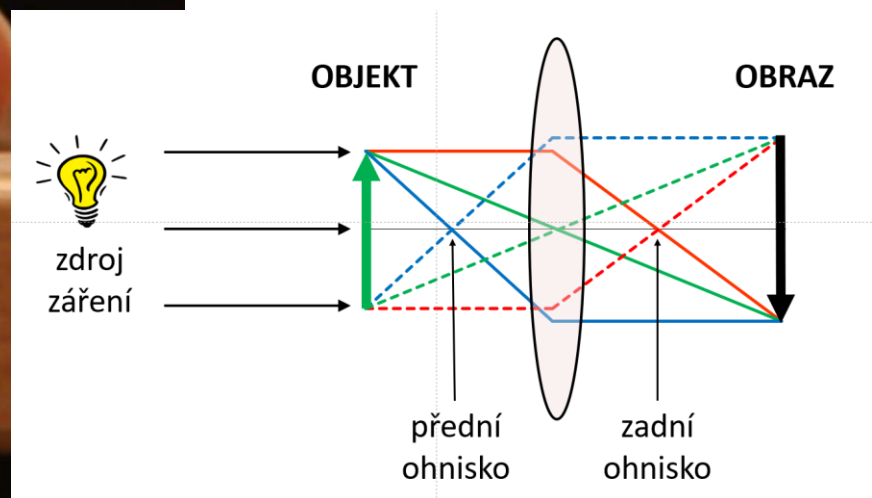
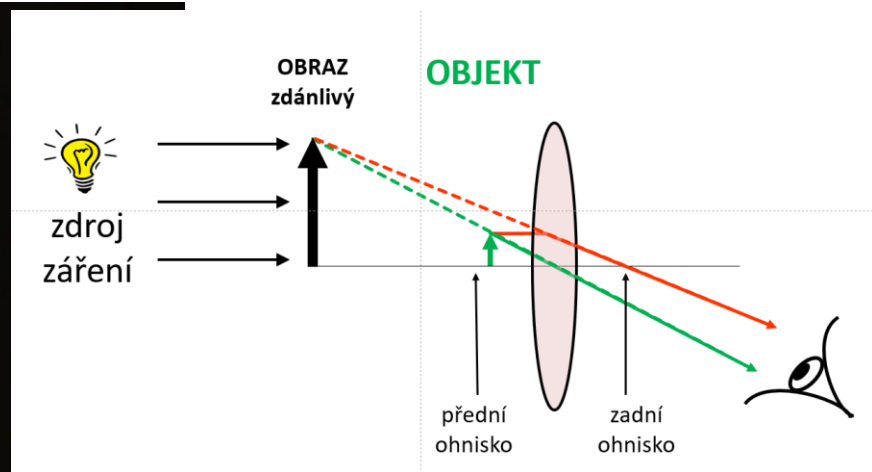


**zvětšení
5 - 12x**

„Písmena, jakkoliv malá a nejasná
se jeví větší a jasnější
při pohledu skrze kouli

zhotovenou ze sklenice naplněnou vodou

Scénář



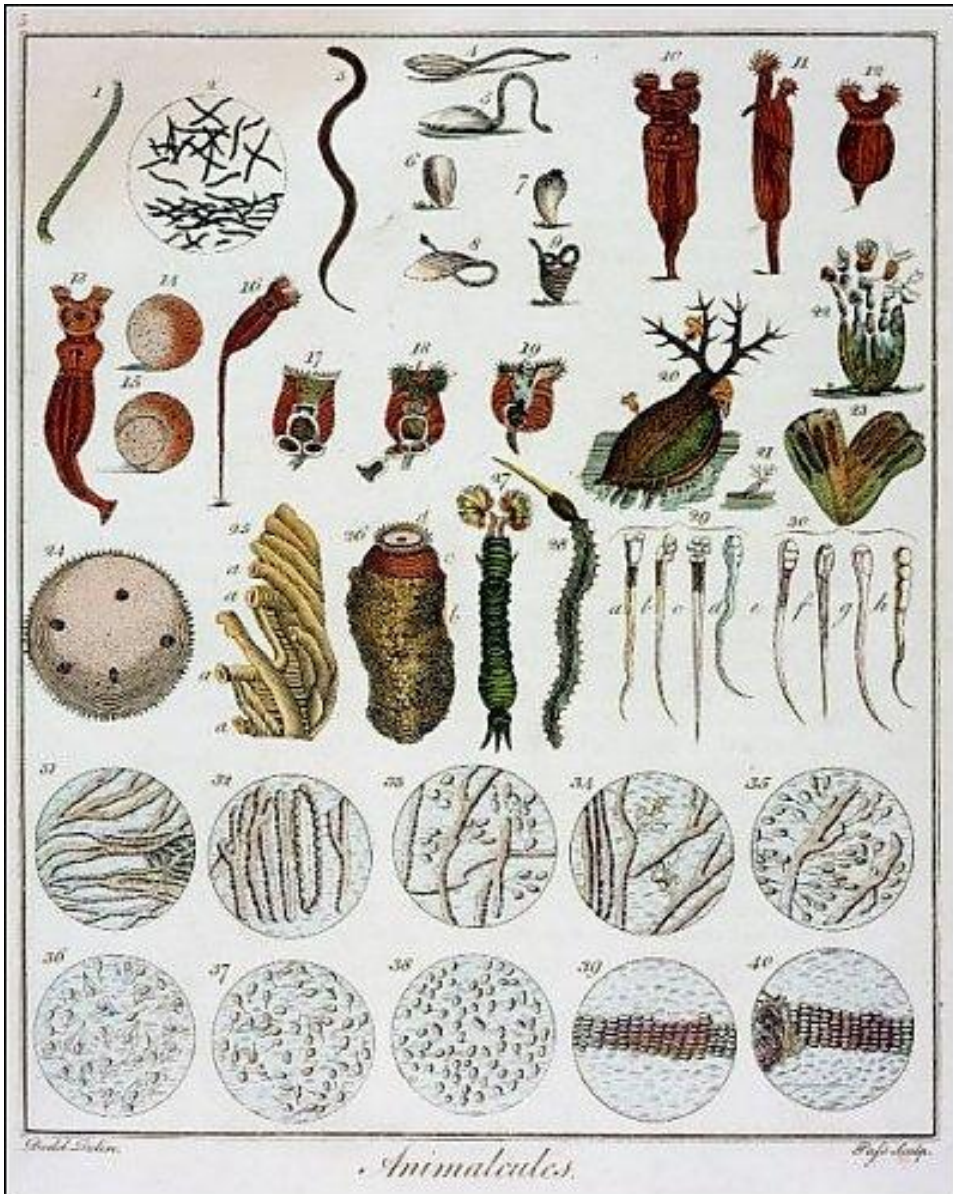
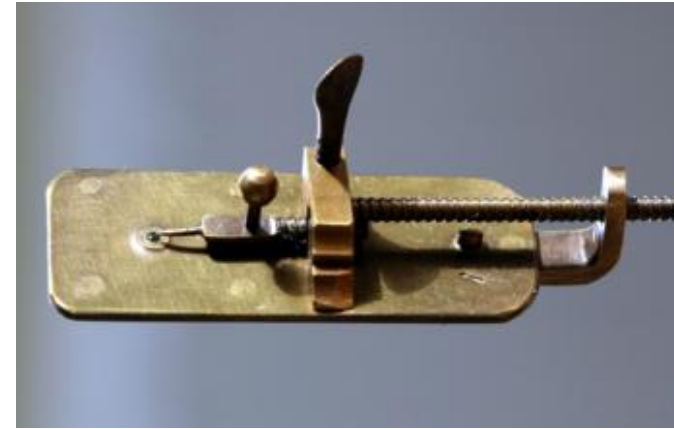
Antoni van Leeuwenhoek (1632 – 1723)



mikroskopická pozorování

(μικρός, *mikrós*, "small" and σκοπεῖν, *skopeîn*, "to look" or "see")

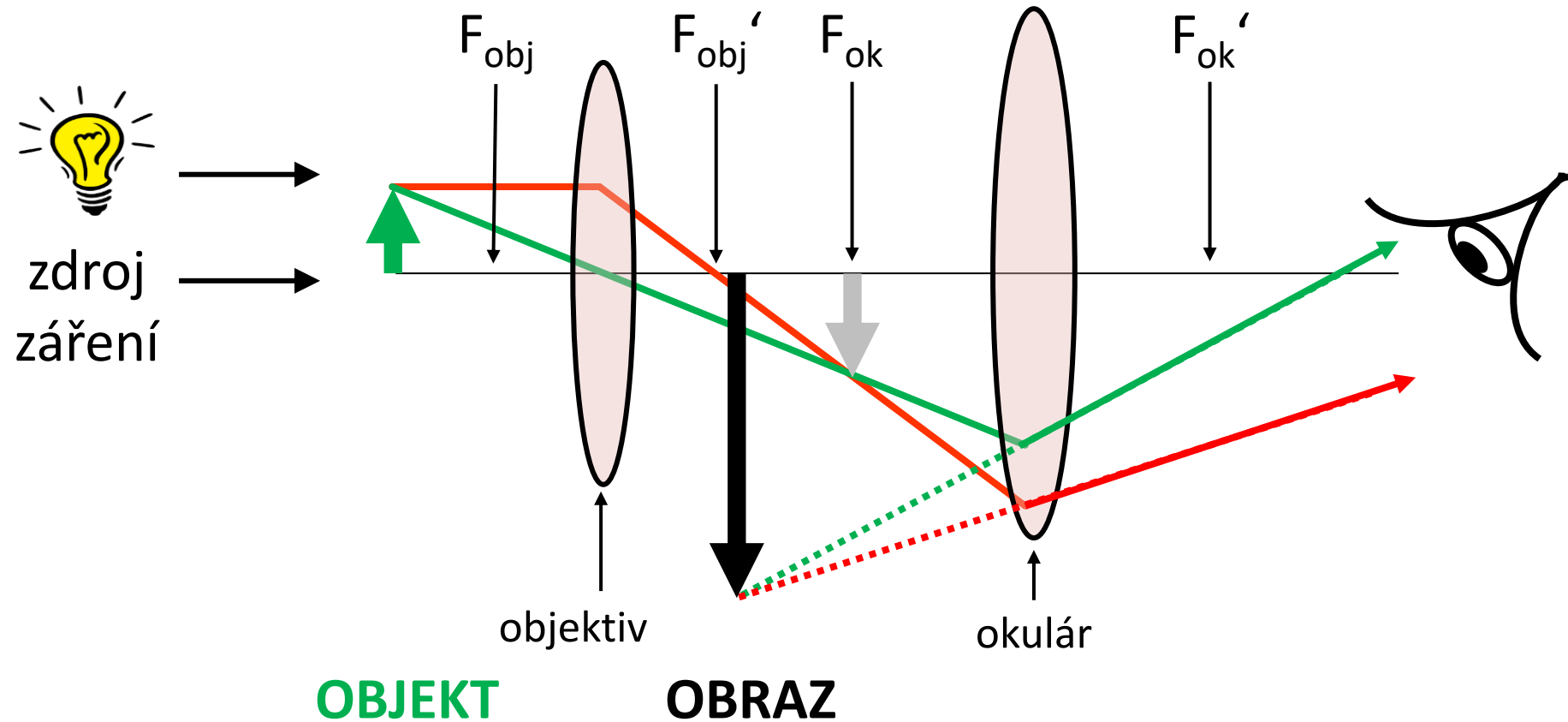
- kulová čočka v otvoru mosazné desky
- vzorek na hrotu jehly, ostření šroubem
- vlastní technologie výroby čoček (zvětšení 275x)
- postup výroby utajen
trvalo 200 let než vznikly srovnatelné přístroje



„otec mikrobiologie“

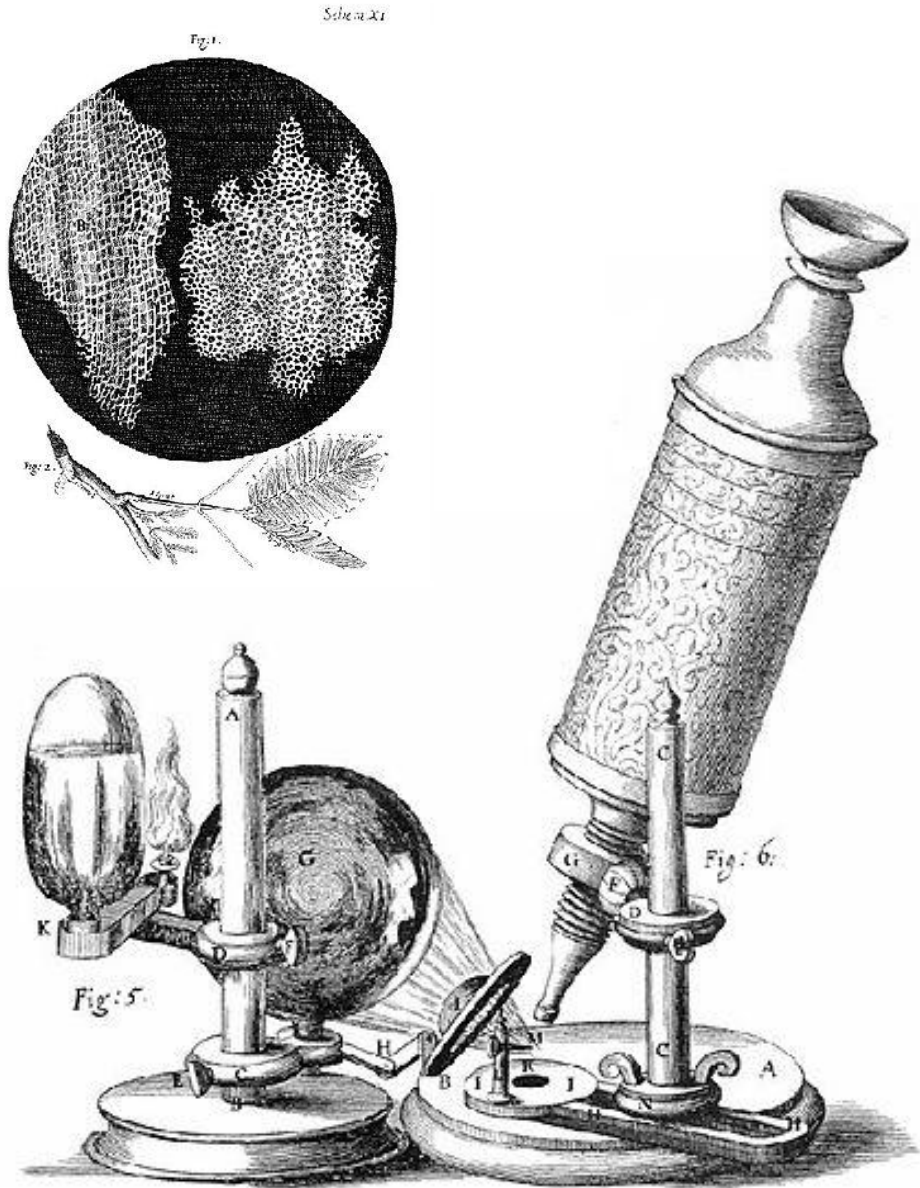
- objevitelem mikroorganismů, krevních buněk, spermií, svalových vláken
- poprvé uviděl pod mikroskopem bakterie, které označil jako animalcules („zvířátka“)

MIKROSKOP



zvětšení
50 - 1 000x

MIKROSKOP



1590 - první mikroskop (6-10x) - Hans a Zaccharias Janssen

1609 - slovo „mikroskop“ - Giovanni Faber

mikroskop

- zdroj světla – petrolejová lampa + zrcadlo
- 4 soustředné zasouvací tubusy

1668 – kniha „Micrographia“

- zavedl pojem buňka
- pozorování buněk s průměrem $40\text{ }\mu\text{m}$



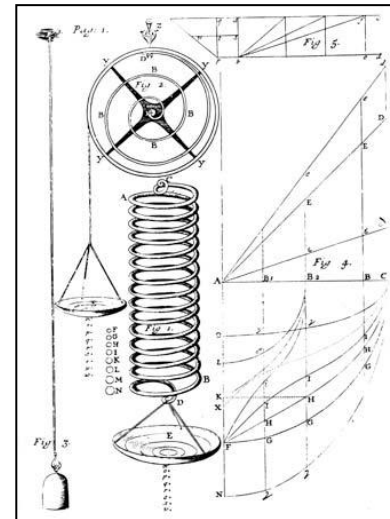
Robert Hooke
(1635 – 1703)
„anglický Leonardo“

1660 - skupina „experimentálních filosofů“ v Londýně
- dnes „Královská společnost“

1664 - pozoruje rotaci Jupiteru
- určování dráhy komet (s C. Wren, E. Halley)

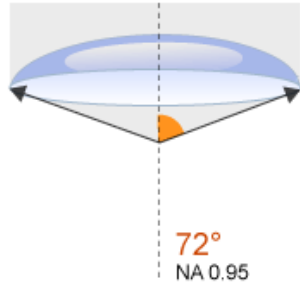
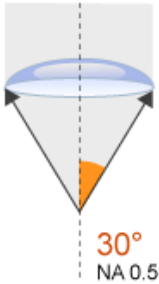
1667 - přestavba Londýna do 1676 9 (s C. Wren)

1676 - **Hookův zákon – chování natažené pružiny**



ROZLIŠENÍ

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$$

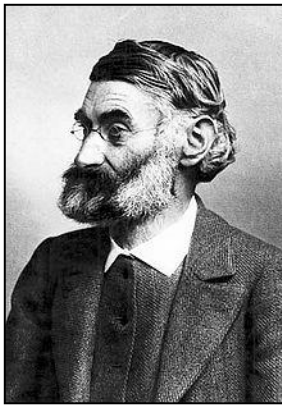


numerická apertura ($NA = n \sin \theta$)

n - index lomu média index, v kterém čočka pracuje

(1.00 - vzduch/vakuum, 1.33 - voda, 1.52 – imerzní olej)

θ - maximální poloviční úhel, pod kterým svazky vstupují/vystupují z čočky



Ernst Abbe
(1840 – 1905)

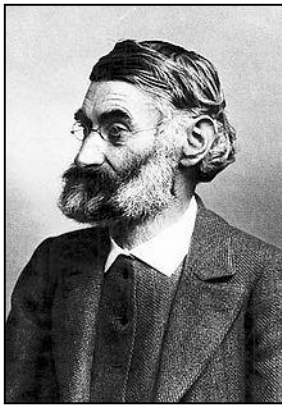
ROZLIŠENÍ

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$$

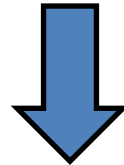
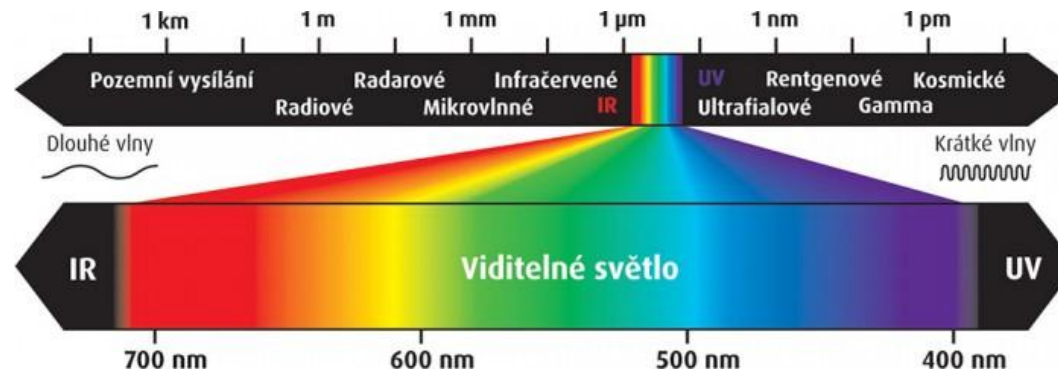
~ 200 nm

½ vlnové délky světla
(400 - 700nm)

- průměr bakterie
- NELZE pozorovat viry



Ernst Abbe
(1840 – 1905)



Pro dosažení lepšího rozlišení už nelze použít viditelné světlo – nutno použít kratší vlnové délky

ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

1897 objev elektronu - J.J. Thomson

1925 vlnová povaha elektronu - Louis de Broglie

1927 elektronová difrakce

1931 návrh elektronového mikroskopu - E. Ruska/M. Knoll

$$\lambda = \frac{1,22}{\sqrt{E}}$$

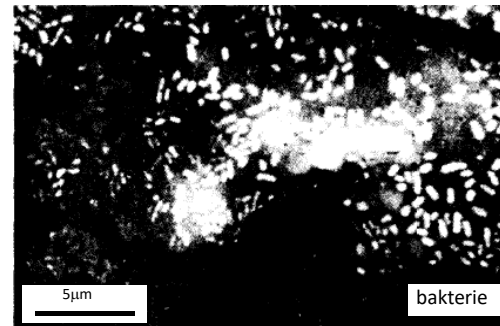
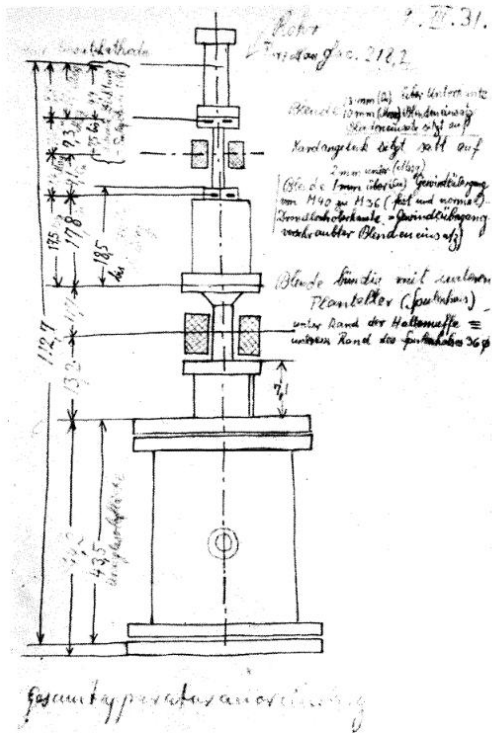
 λ - vlnová délka elektronů

100 kV ~ 0.004 nm

300 kV ~0.002 nm



Ernst Ruska (1906 - 1988)
Max Knoll (1897 – 1969)



1933 – první elektronový mikroskop

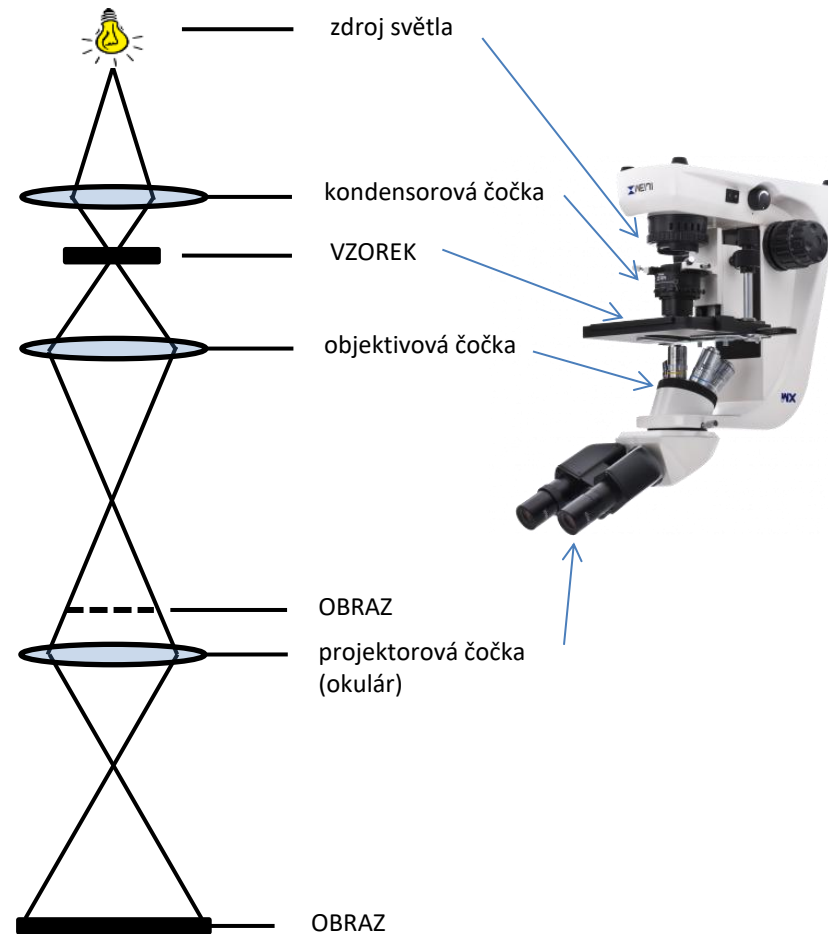
- transmisní elektronový mikroskop (75kV)

- zvětšení 12 000 x, rozlišení 10 nm

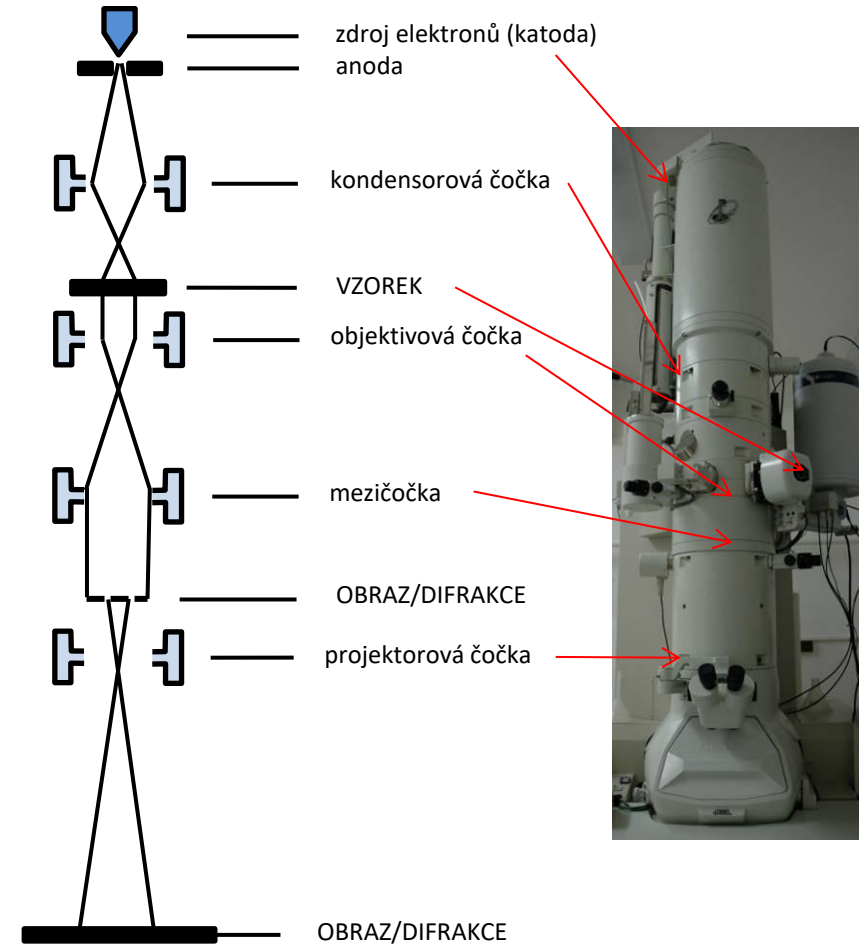
1938 – první komerční EM (Siemens)

1986 – Nobelova cena za fiziku

MIKROSKOP optický *versus* elektronový

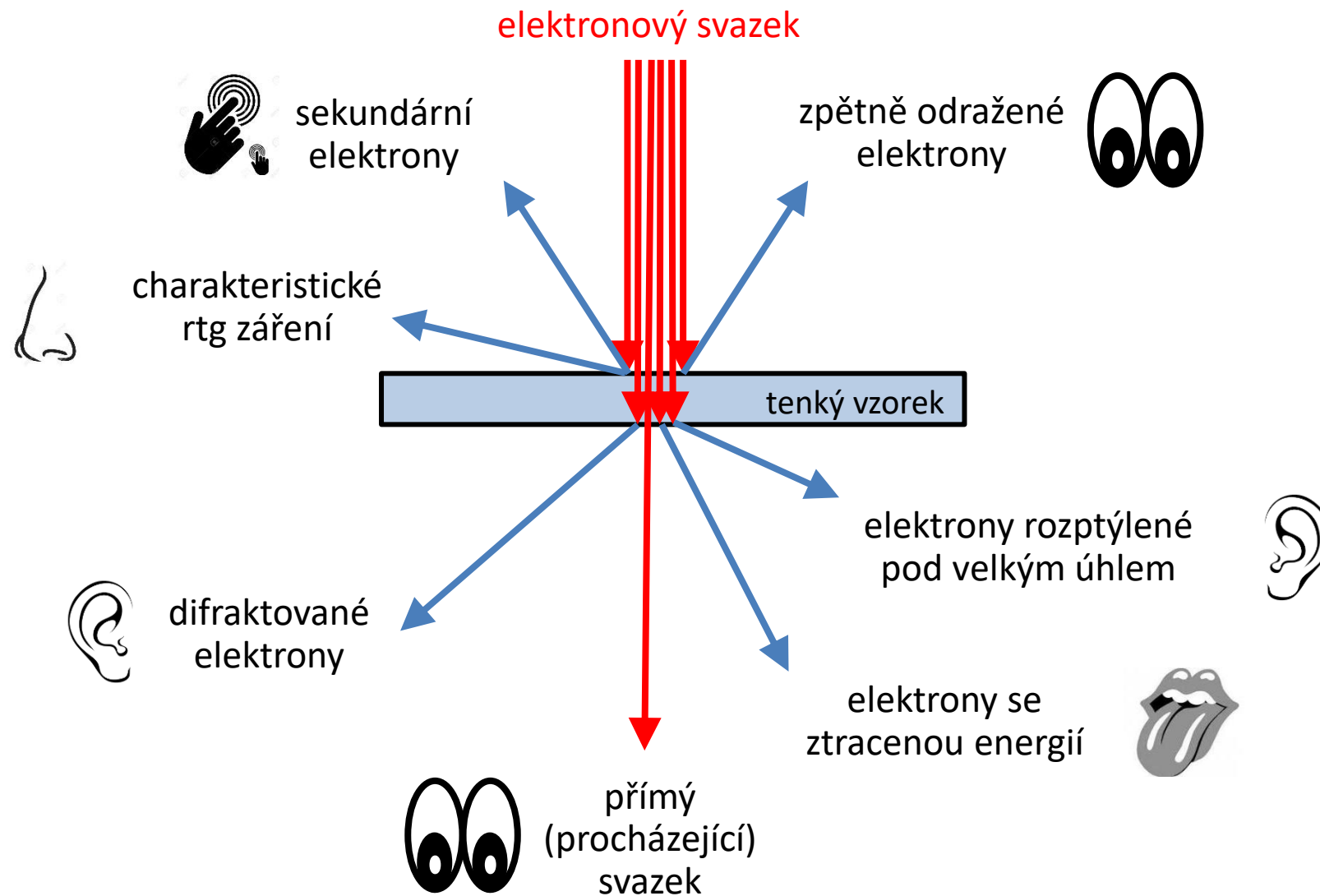


zvětšení 1 000x

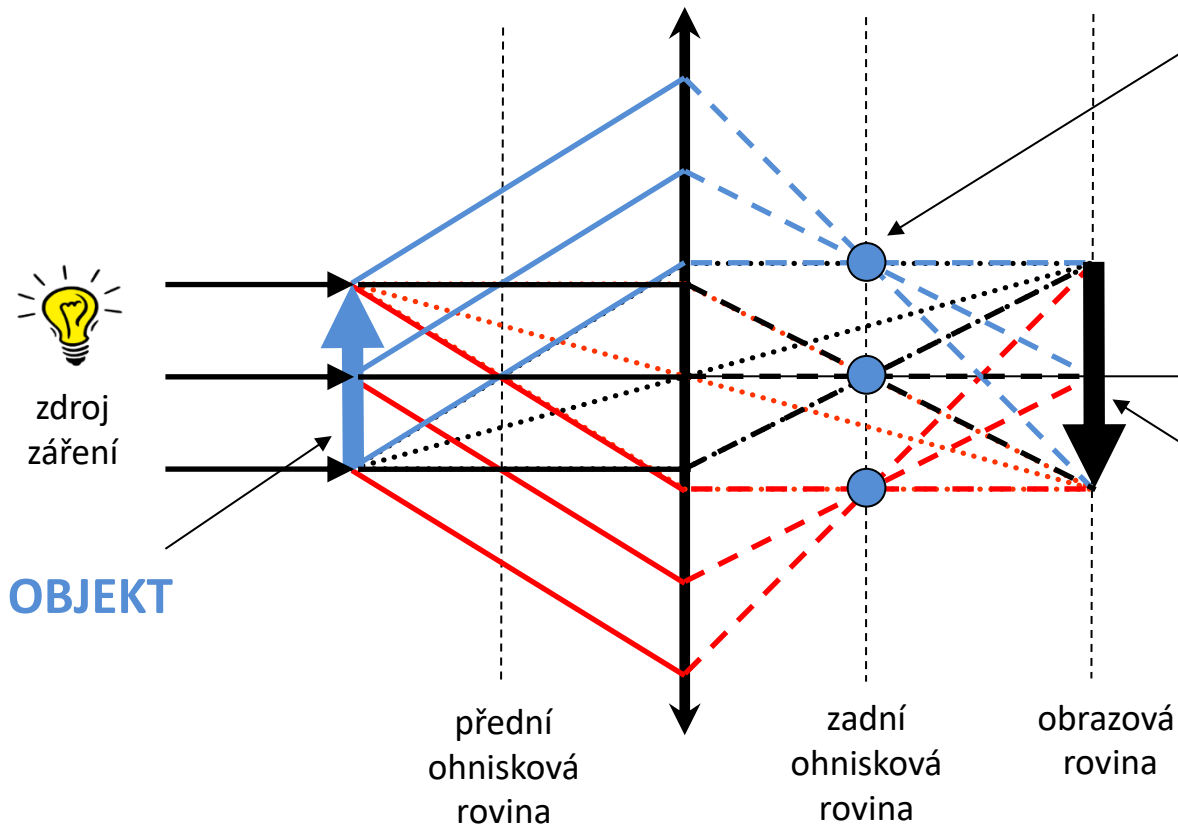
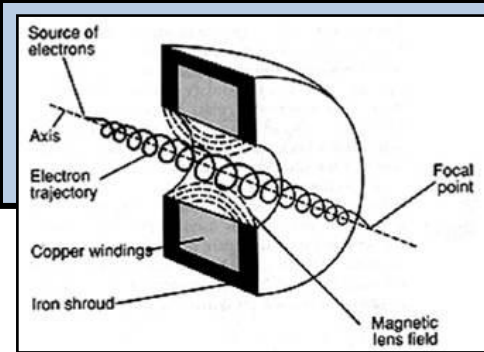


zvětšení 1 000 000x

ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE



Elektronová optika



difrakční obraz

vzniká tam, kde se protínají
paprsky jdoucí stejným směrem
⇒ **zadní ohnisková rovina**

*každý difrakční bod obsahuje
informaci z celého objektu*

obraz

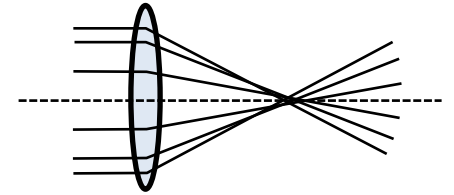
vzniká tam, kde se protínají
paprsky jdoucí ze stejného místa
⇒ **obrazová rovina**

*každý bod obsahuje informaci pouze
z jemu odpovídajícího bodu objektu*

Vady čoček

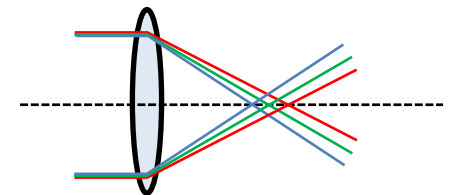
sférická (kulová)

paprsky na okraji čočky se lámou
více než paprsky poblíž optické osy



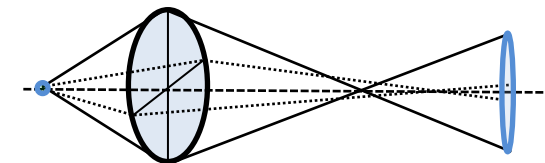
chromatická (barevná)

paprsky s různou vlnovou délkou se
lámou pod různým úhlem



astigmatismus

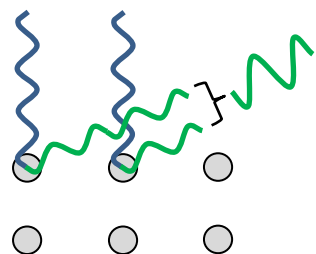
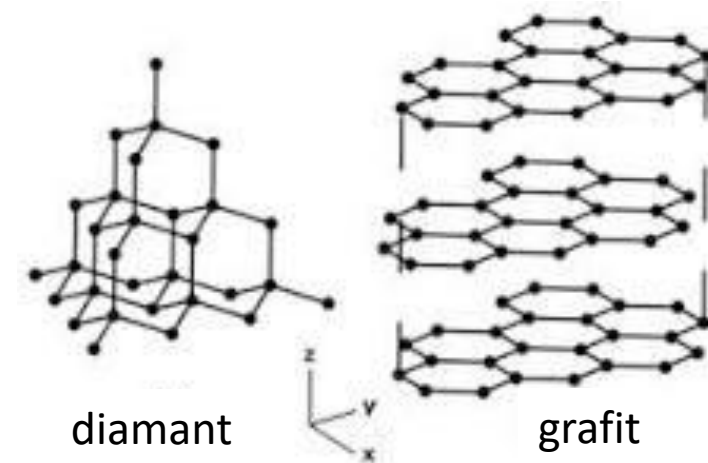
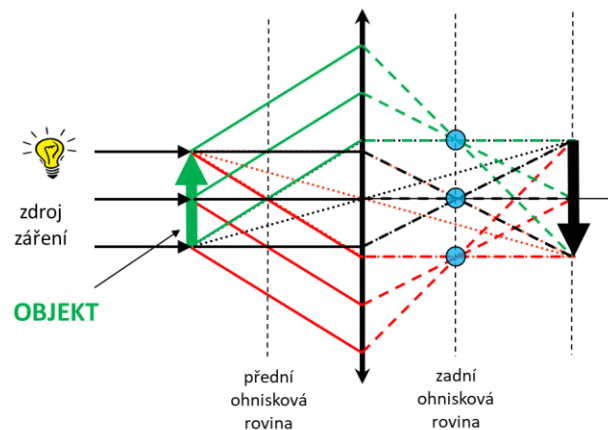
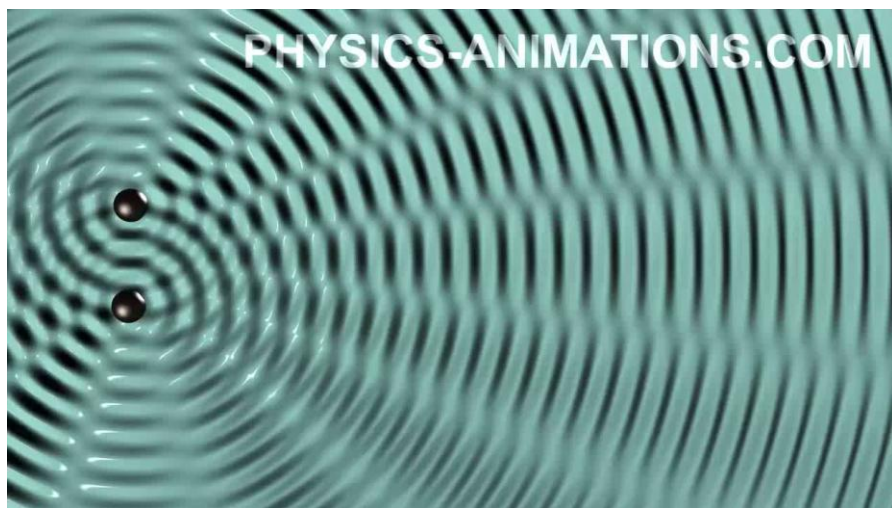
paprsky na sebe kolmé se lámou
odlišně



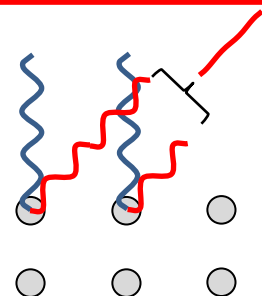
DIFRAKCE

struktura vzorku

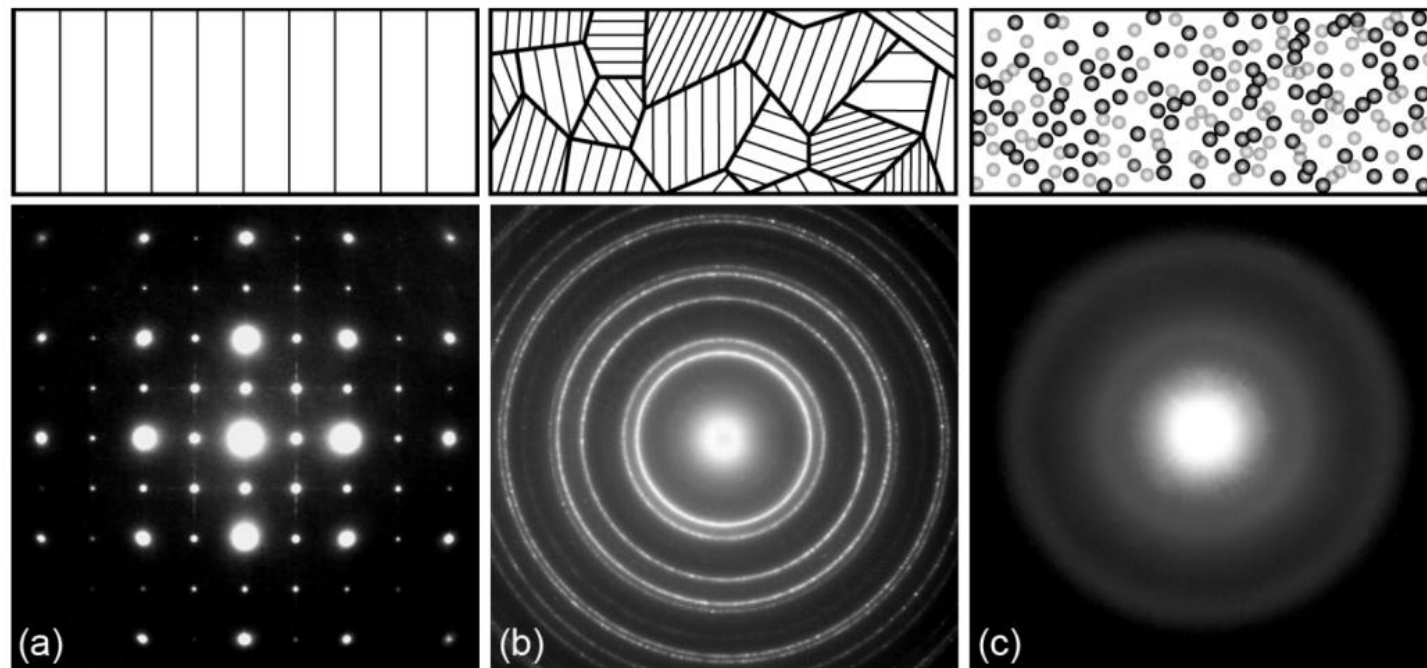
elektron se chová jako vlna



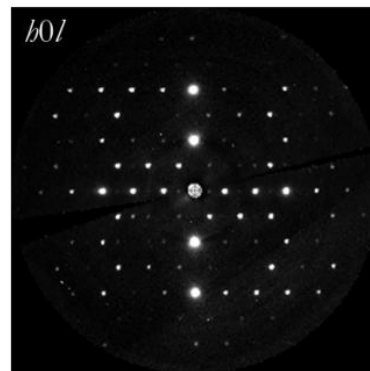
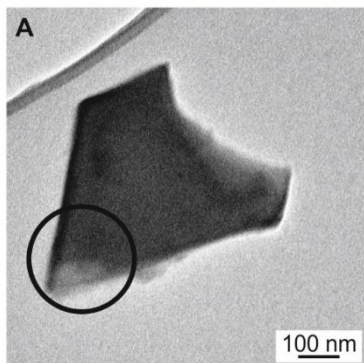
konstruktivní
skládání vln
=
zesílení signálu



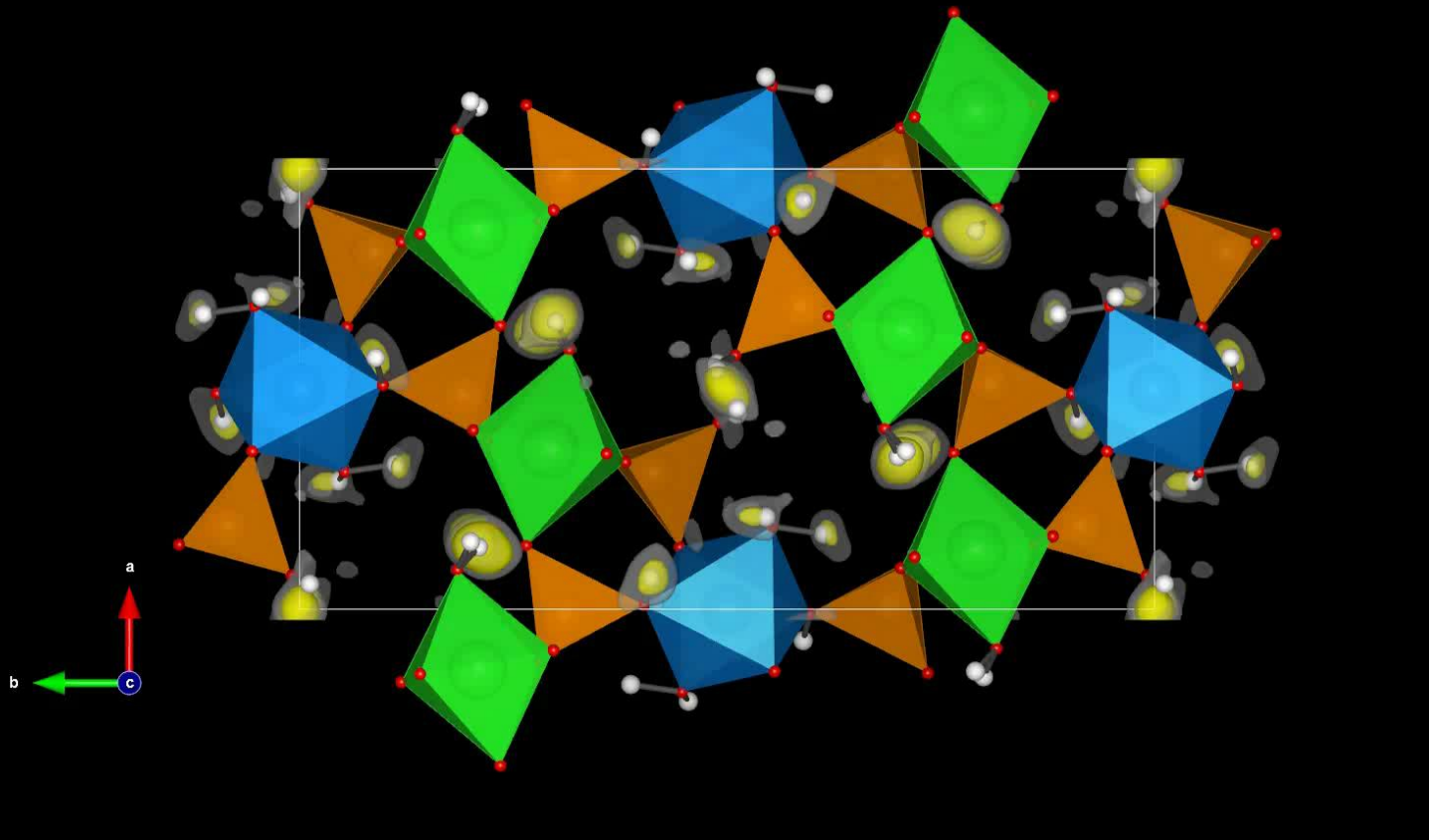
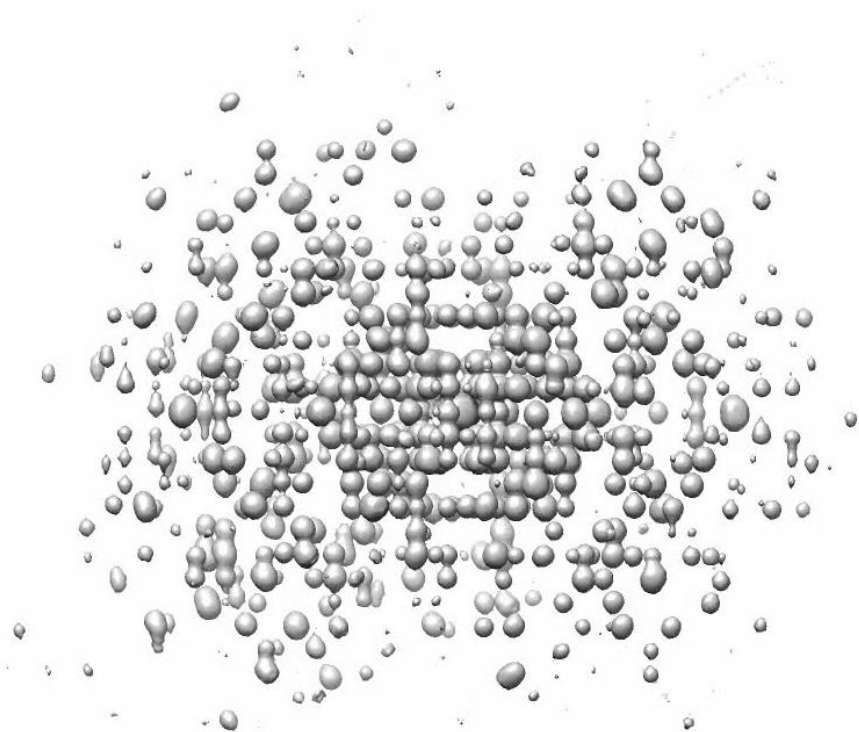
destruktivní
skládání vln
=
vyrušení signálu



ED – určení struktury nanokrystalů

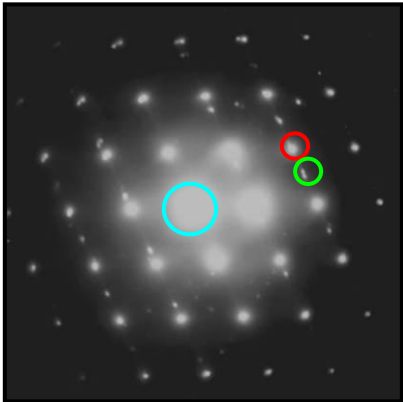


struktura $\text{CoAlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



KONTRAST

AMPLITUDOVÝ - difrakční



zobrazení ve světlém poli (BF)



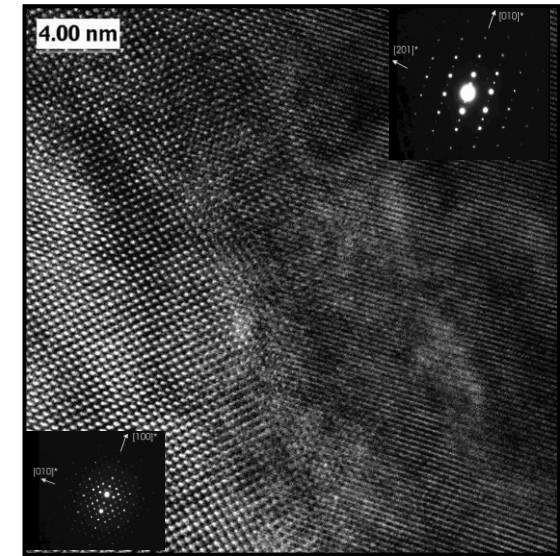
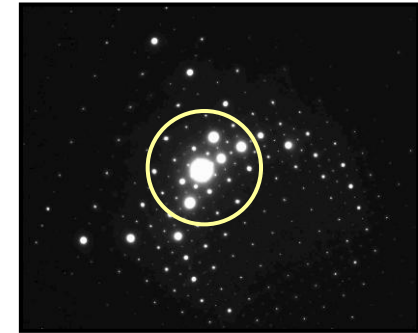
zobrazení v tmavém poli (DF)

SnO_2

$P4_2/m\ n\ m$

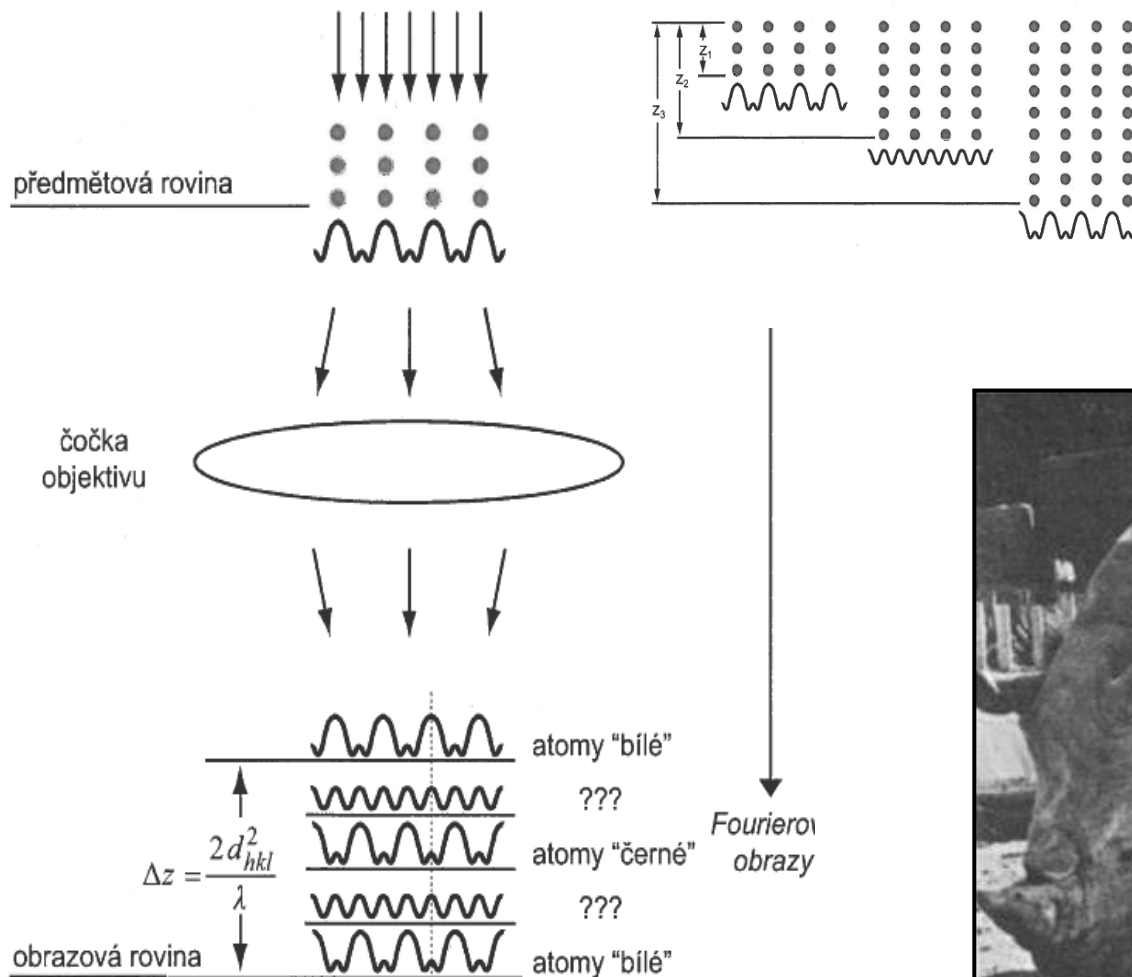
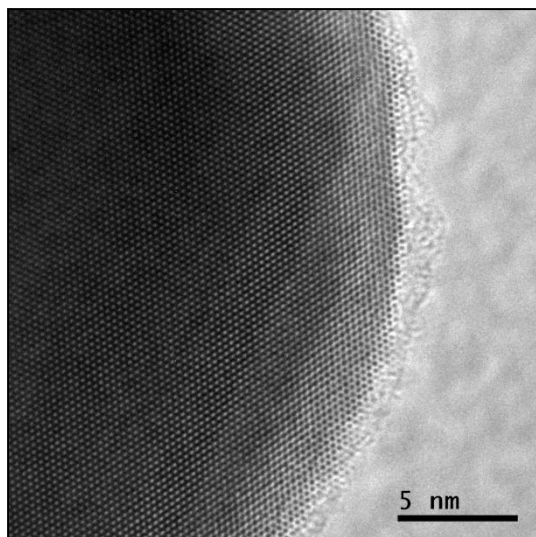
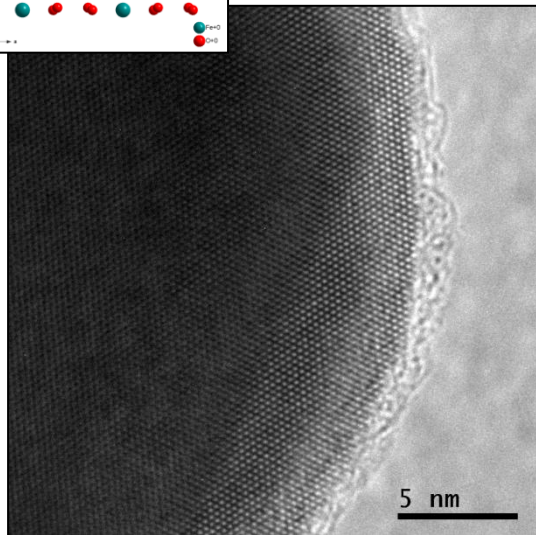
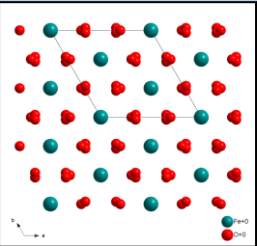
$a = 3.187\ \text{\AA}$, $c = 4.738\ \text{\AA}$

FÁZOVÝ

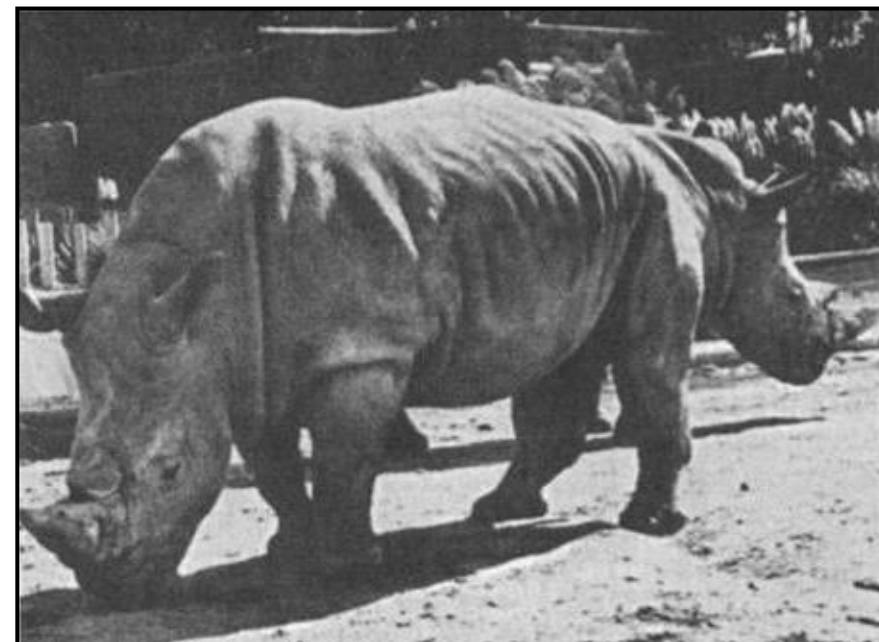


vysokorozlišovací zobrazení (HRTEM)

2D projekce 3D struktury



"When we see this image we laugh, but when we see equivalent (but more misleading) images in the TEM, we publish!"
Hayes



hematit Fe_2O_3 [001]

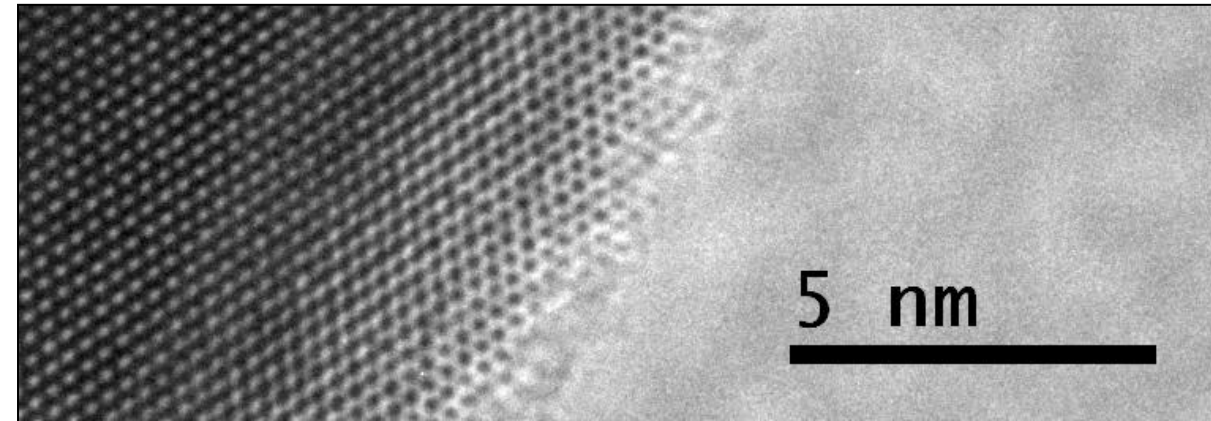
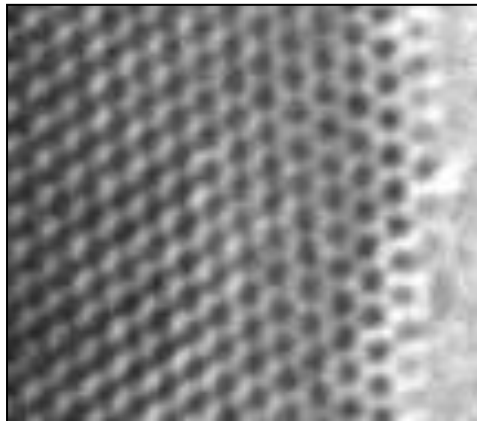
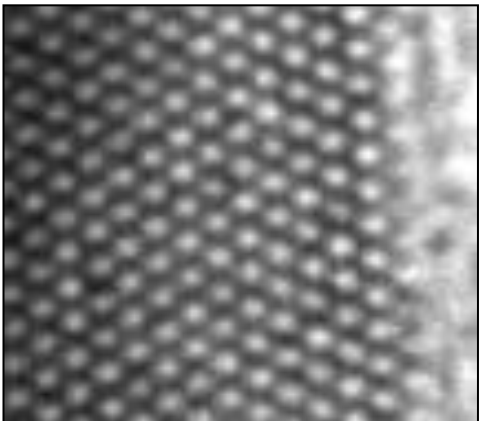
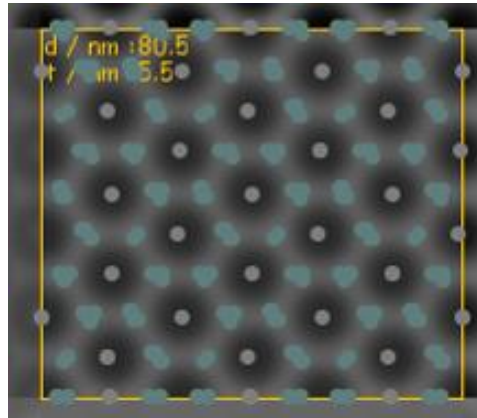
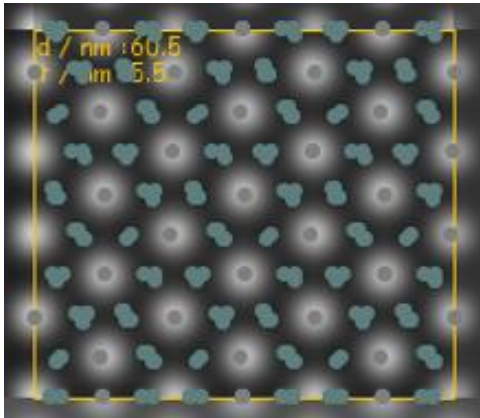
$R - 3c$

$a = 5.035 \text{ \AA}, c = 13.72 \text{ \AA}$

Simulace

SIMULACE

- změna fokusu (TFS)
- změna tloušťky (TTS)
- porovnání s experimentálními snímky



thickness [nm]

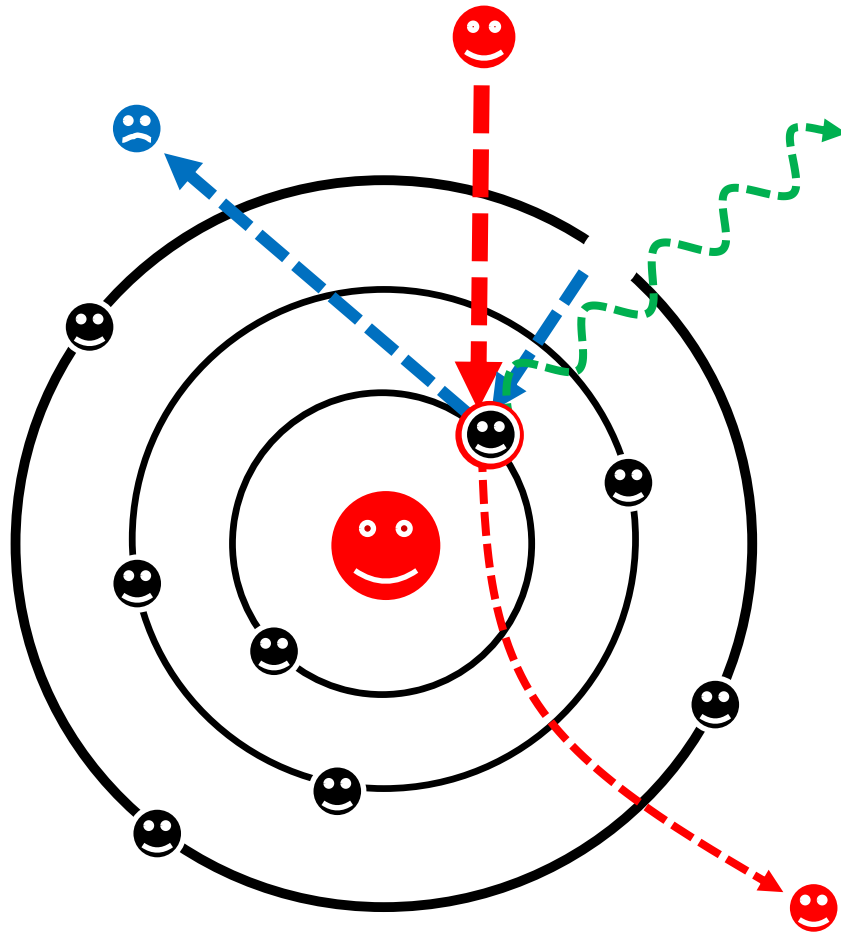
defocus [nm]

<http://cecm.insa-lyon.fr/CIOL/ems.html>

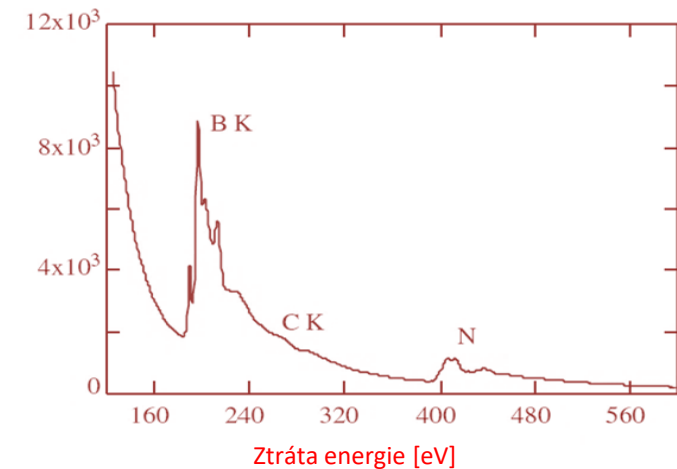
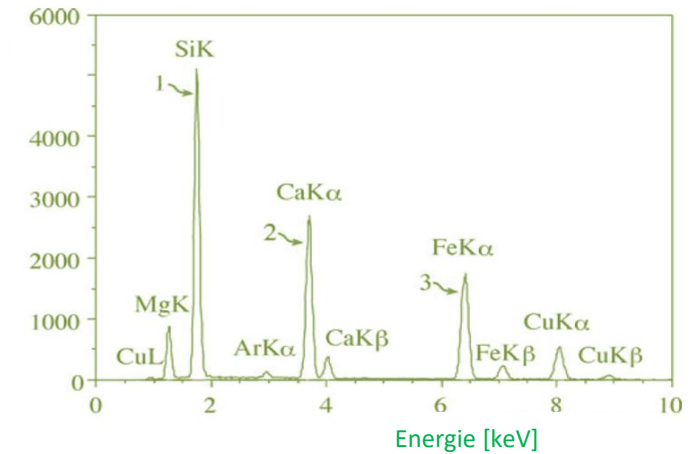
SPEKTROSKOPIE

prvkové složení vzorku

elektron se chová jako částice

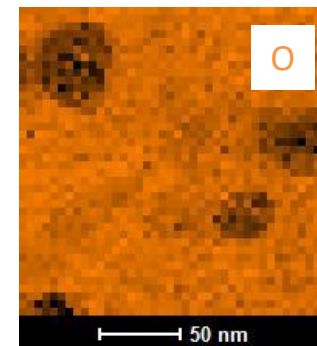
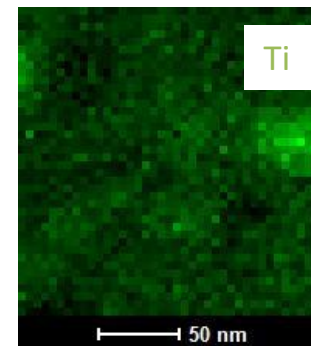
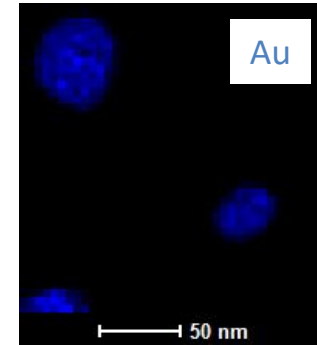
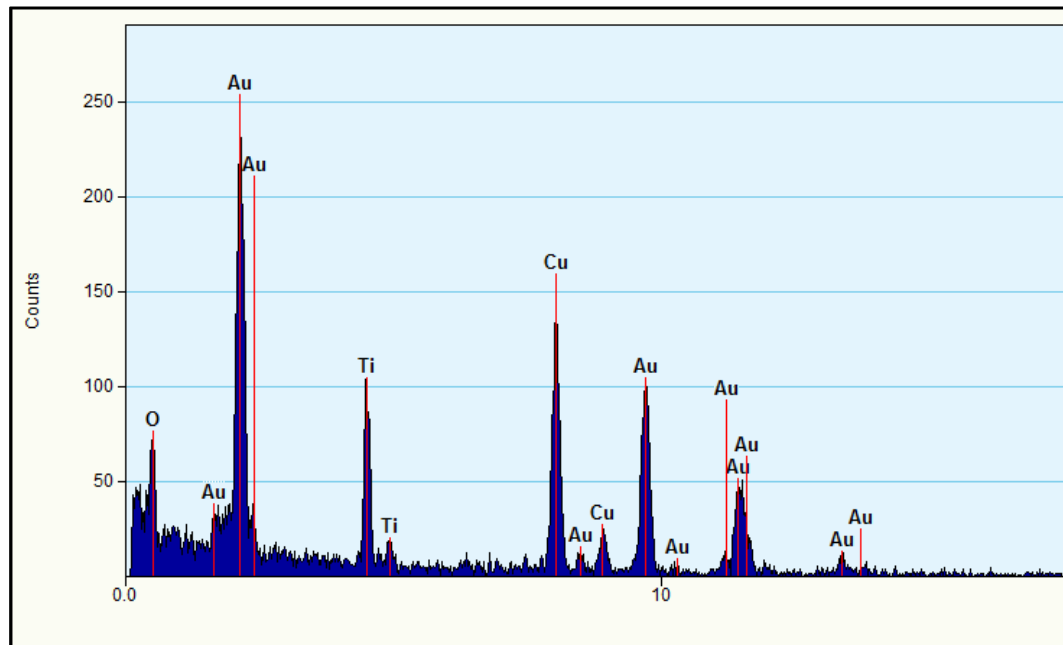
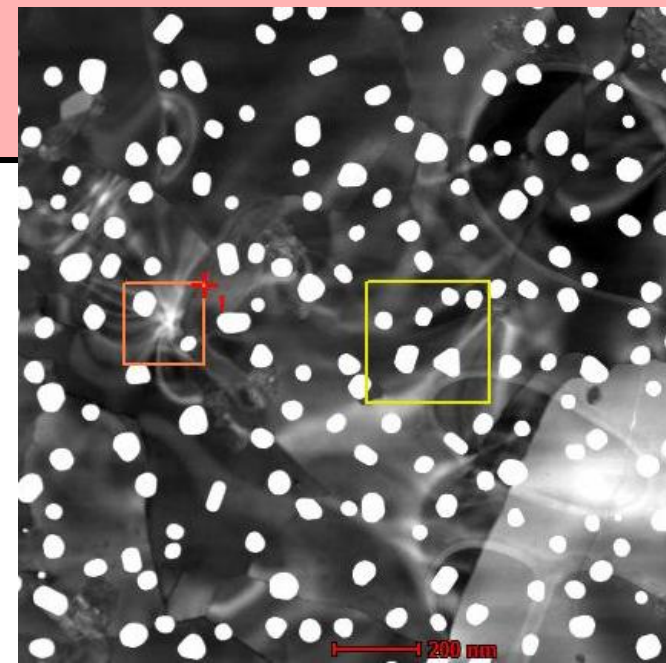
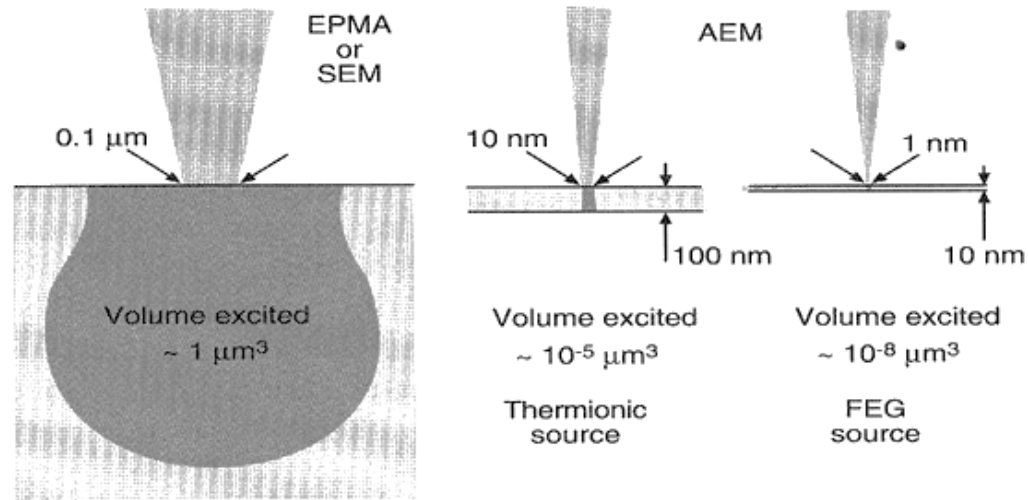


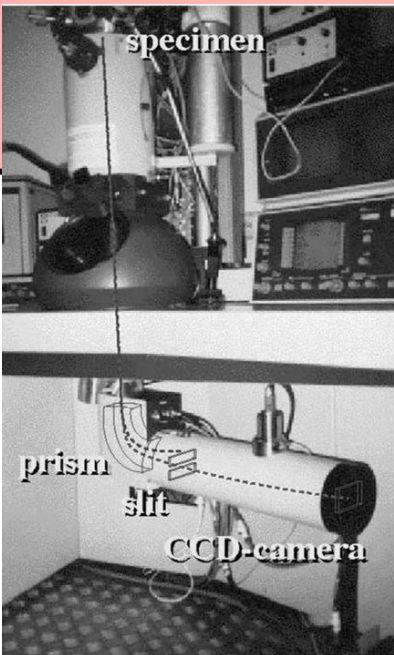
charakterické záření (EDS)



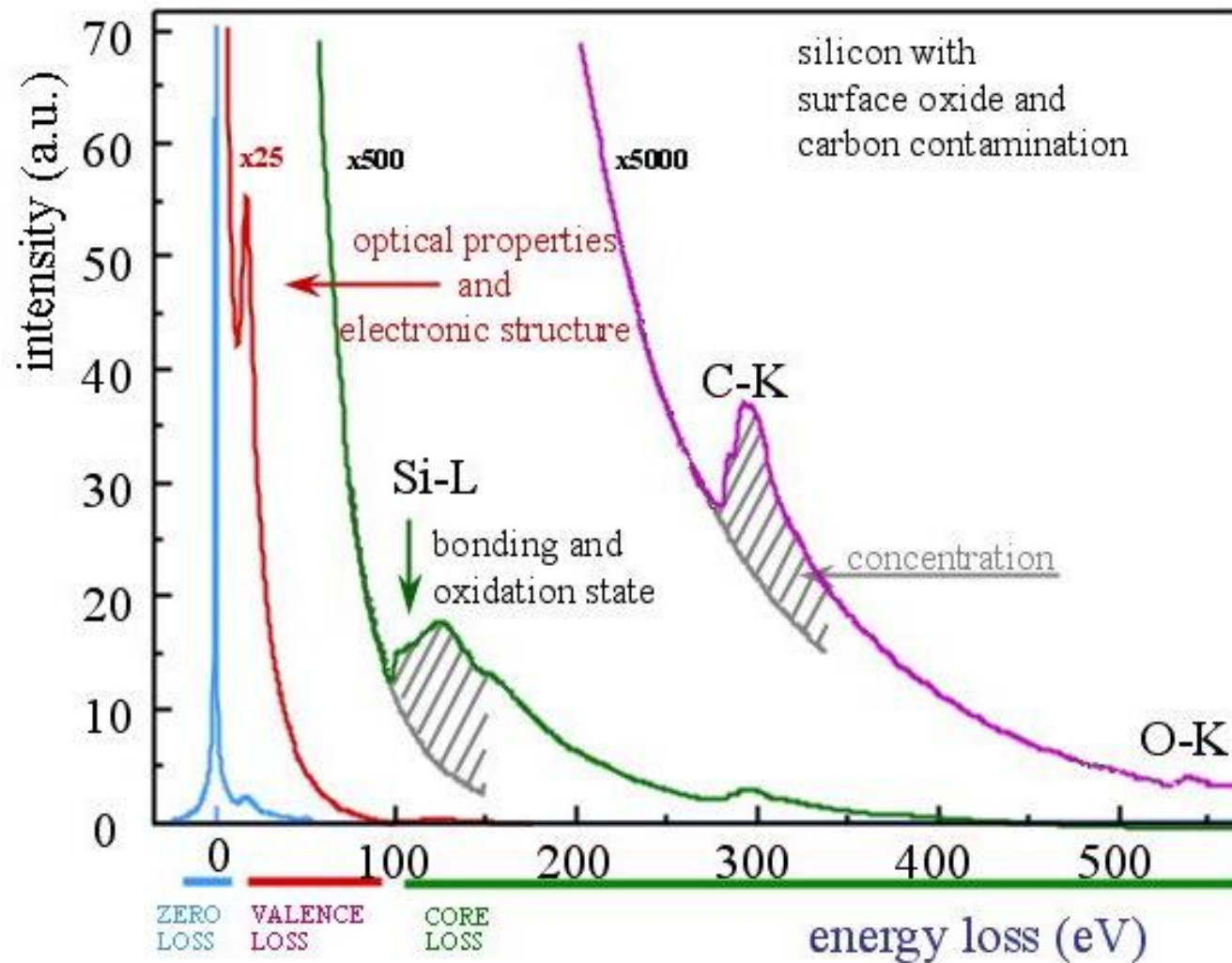
elektrony se ztracenou energií (EELS)

EDS - Energy Dispersive Spectrometry



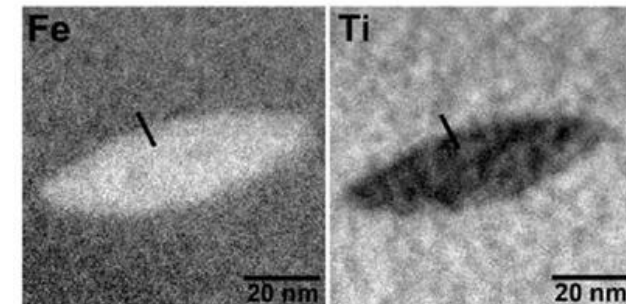
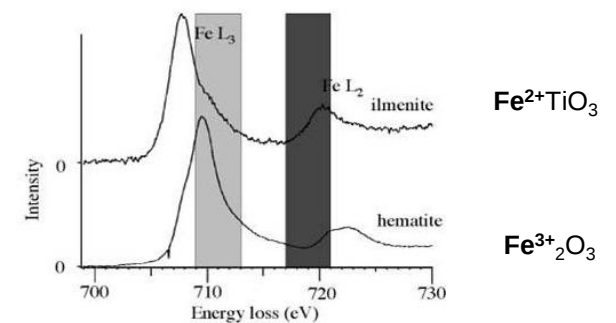


EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy

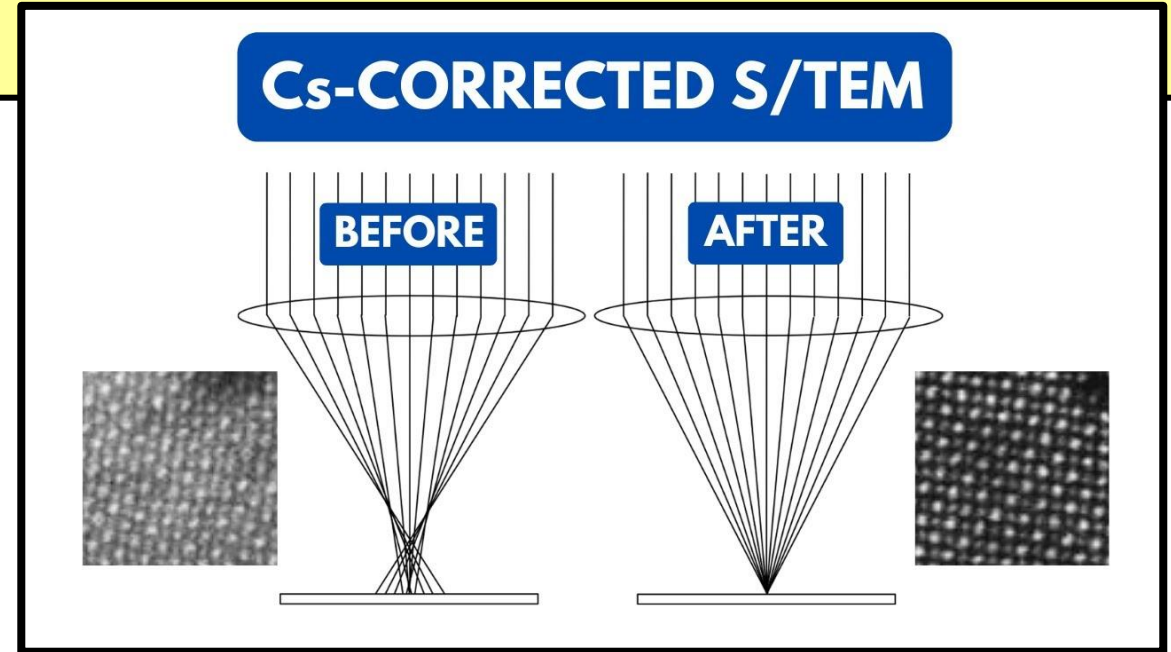
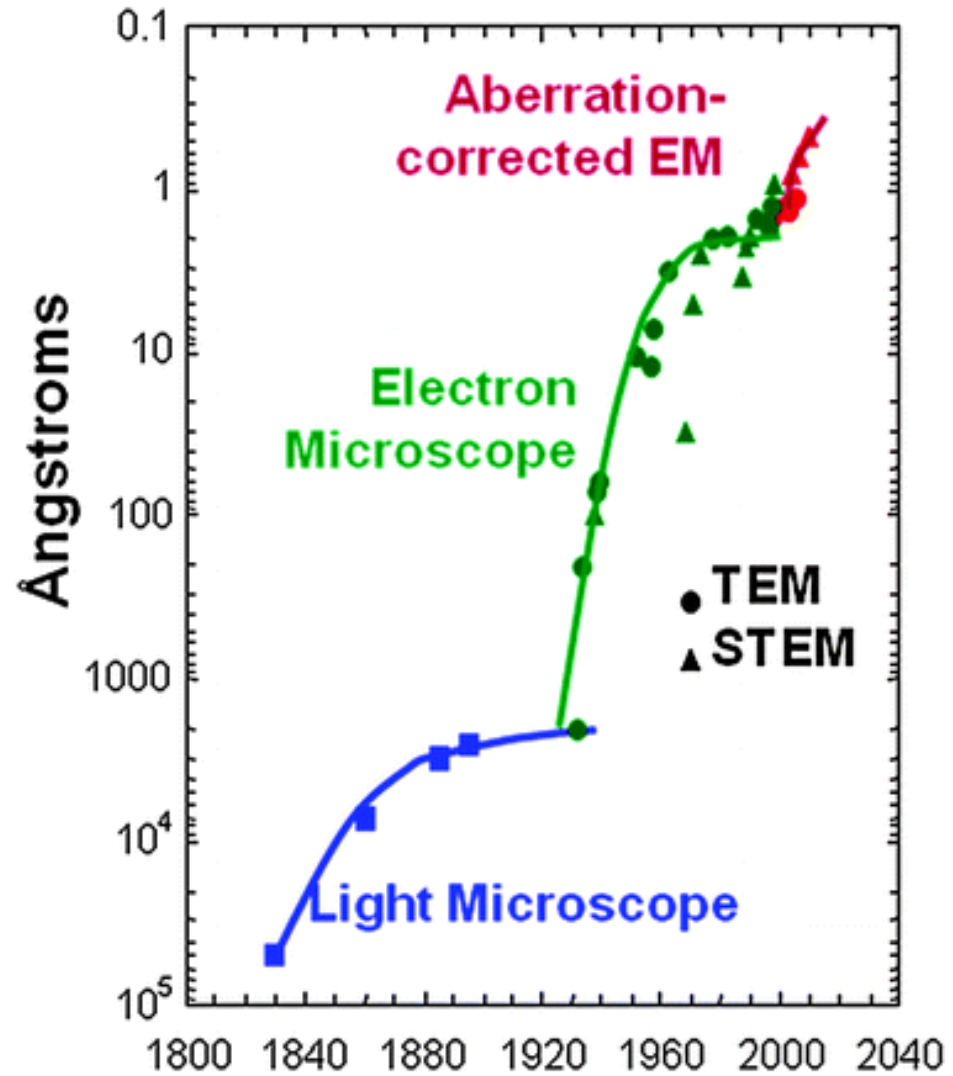


- analýza lehkých prvků
- určení valence
- určení koordinace

EFTEM

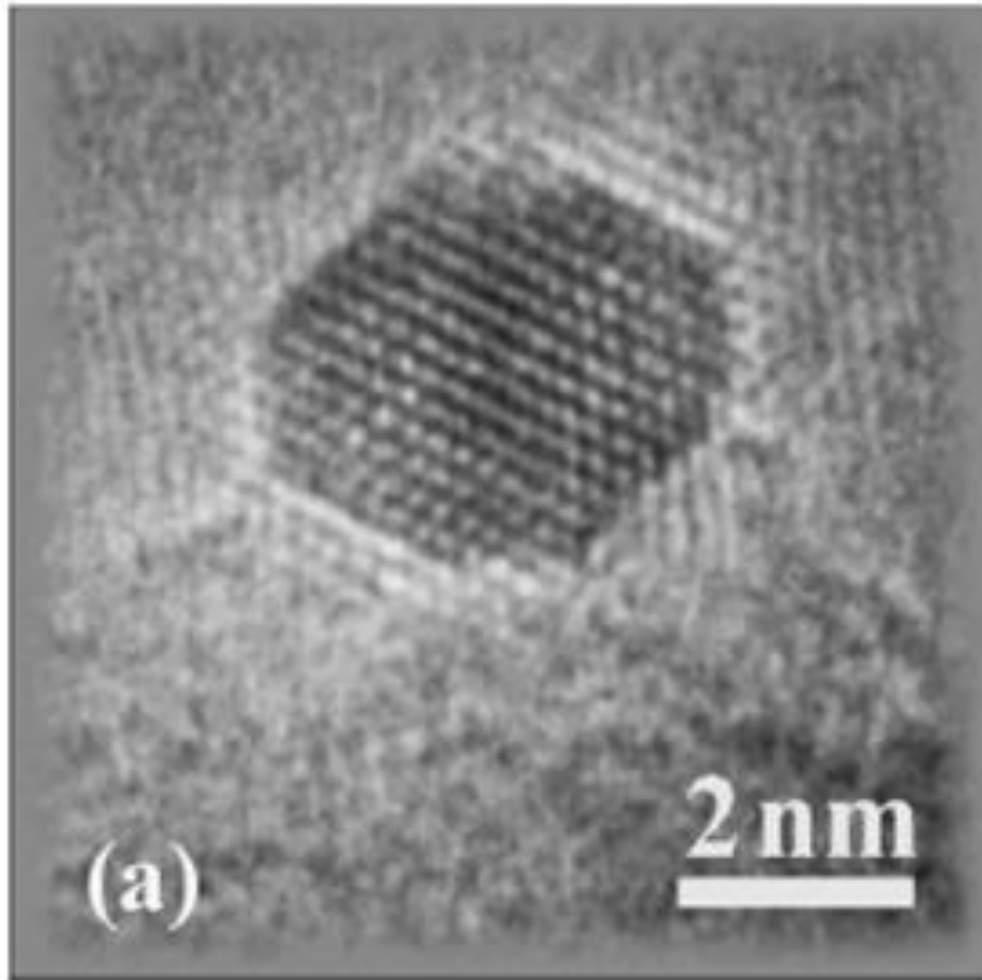


Korigovaný S/TEM

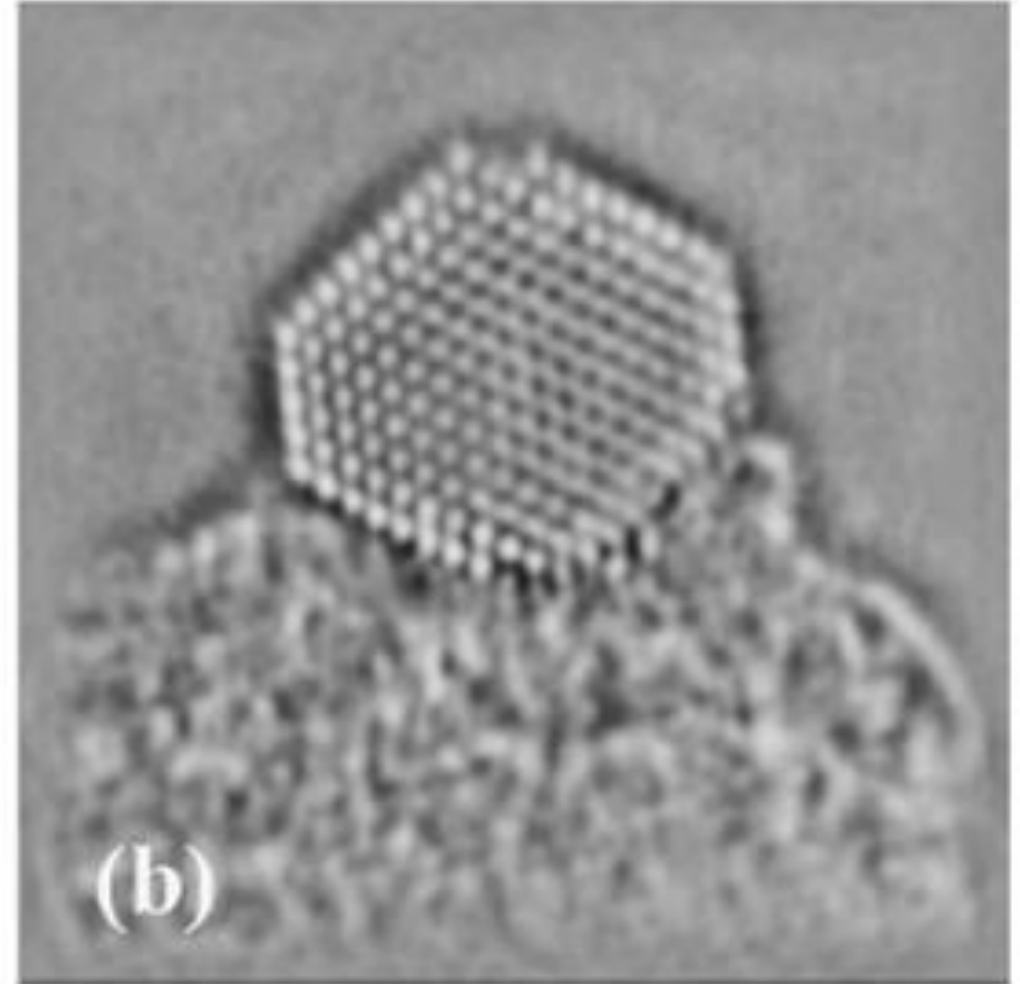


Korigovaný TEM - zobrazení

nekorigovaný TEM

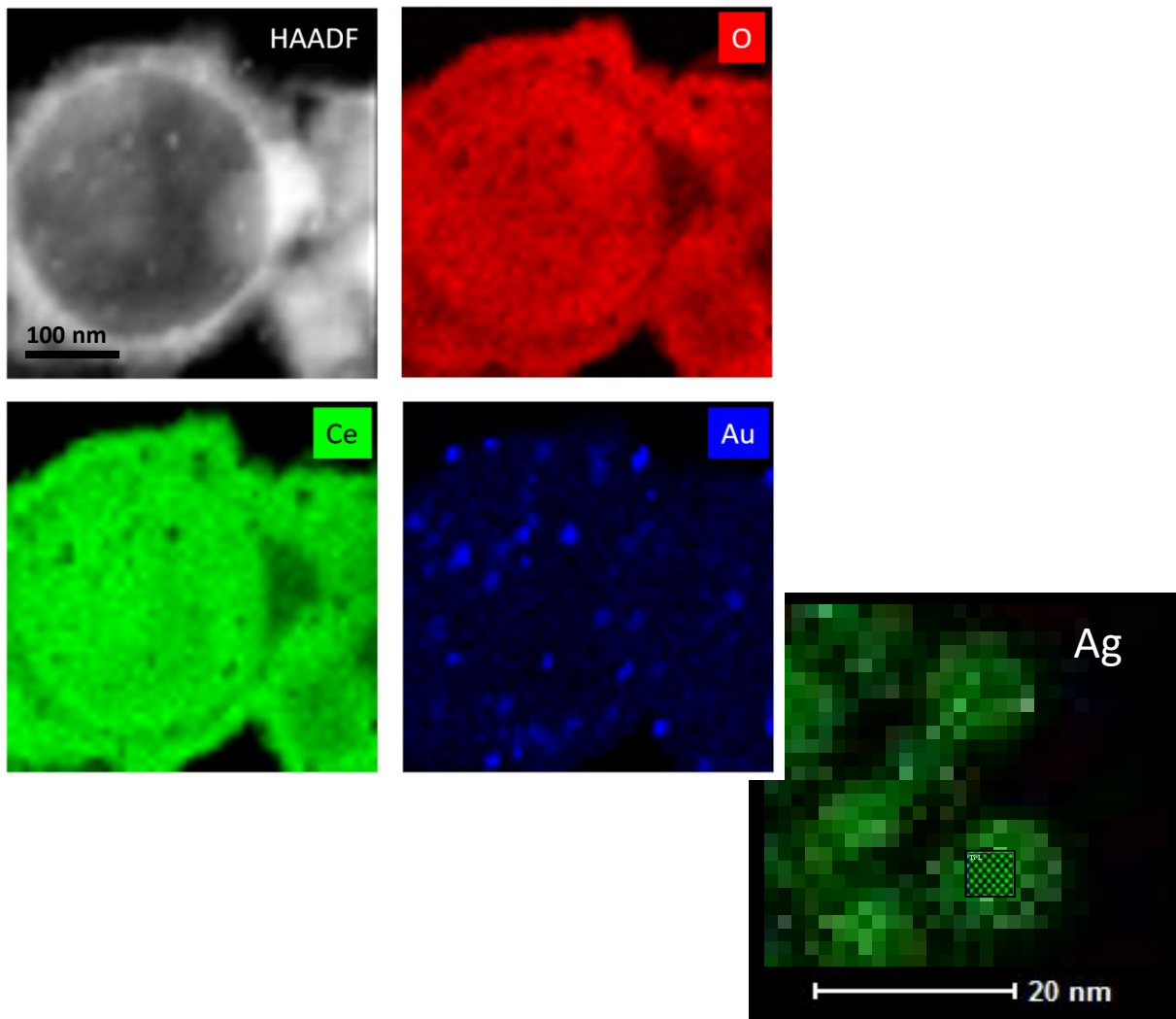


TEM s korekcí aberací



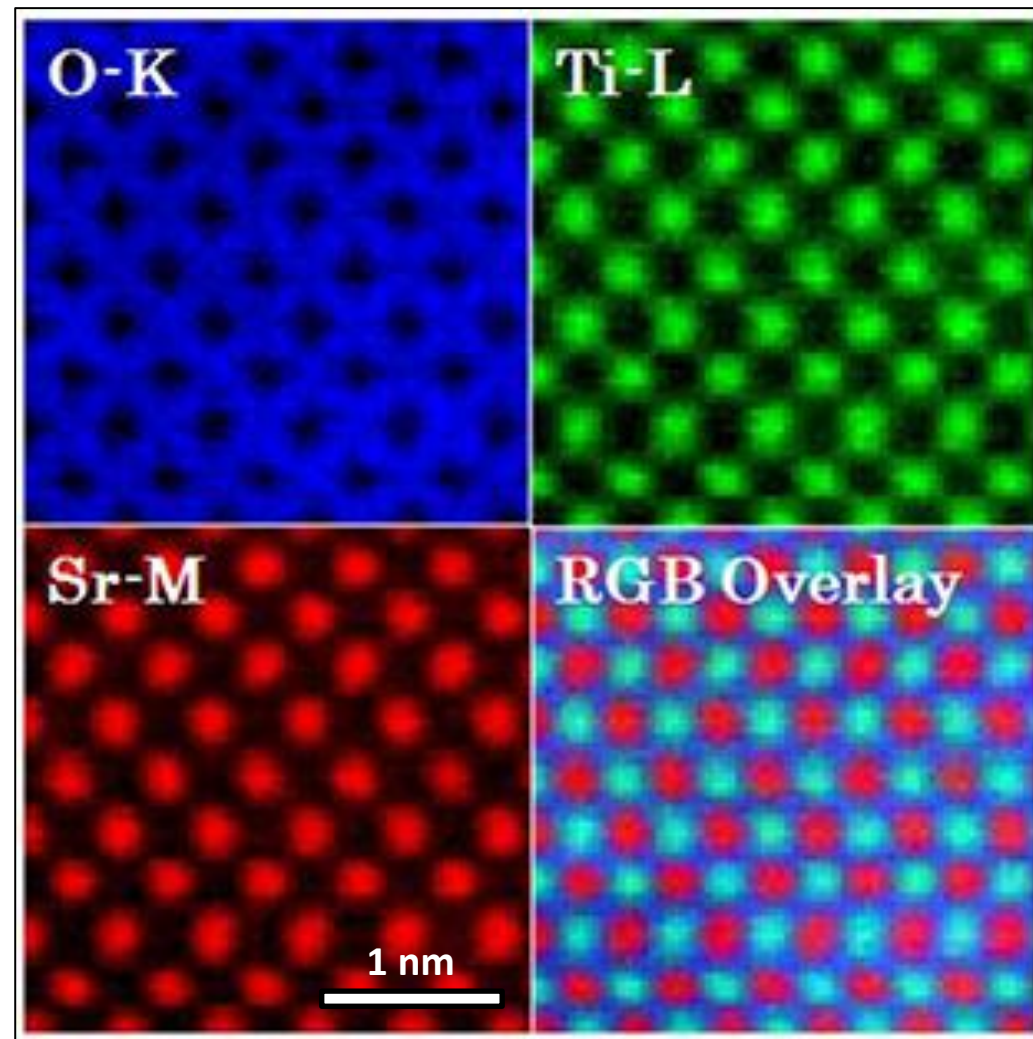
Korigovaný STEM - prvkové mapování

nekorigovaný TEM



Carbon 196 (2022) 988-1000

TEM s korekcí aberací

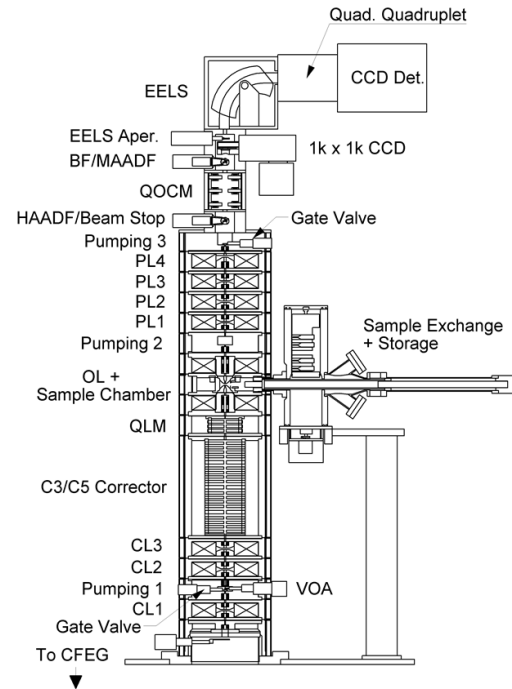
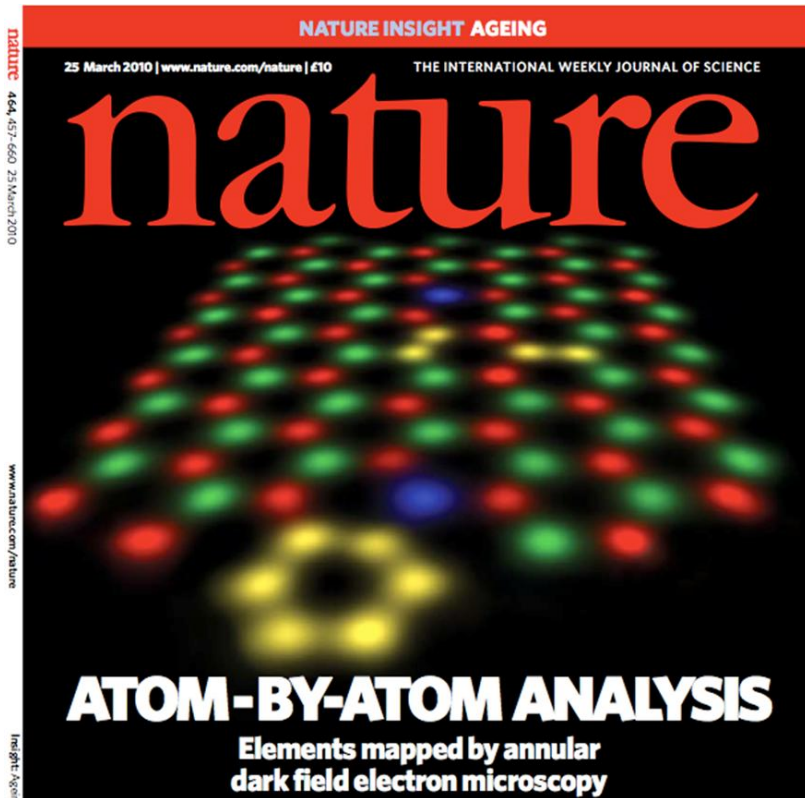


<https://www.jeol.com/words/emterms/20121023.030059.php#gsc.tab=0>

Ondřej Křivánek (1950 -)

vývoj mikroskopie

- spektroskopie ztrát elektronů (GIF)
- korektory vad čoček
- atomární prvková detekce a mapování



výroba mikroskopů Nion

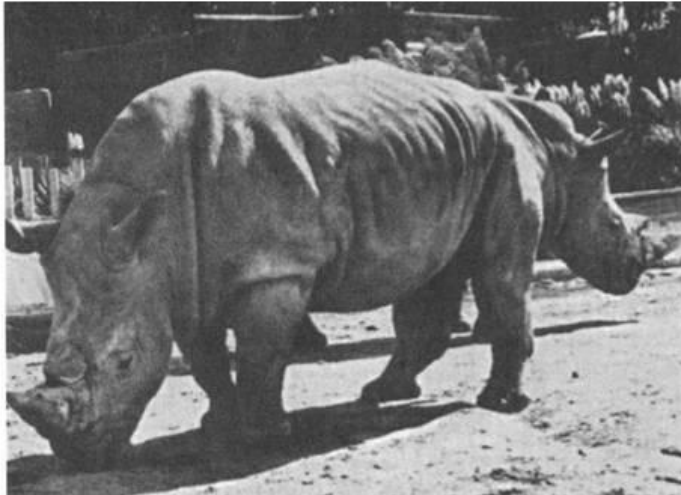
- skenovací TEM (STEM)
- rozlišení 0,08 nm, EELS - 0,08 meV

ZÁVĚR

VÝHODY

komplexní informace o vzorku

- struktura
- chemismus
- obrázky s atomovým rozlišením



NEVÝHODY

- příprava vzorků
- vzorkování
- porušení vzorků v elektronovém svazku
- interpretace TEM obrázků

“When we see this image we laugh, but when we see equivalent (but more misleading) images in the TEM, we publish!”

Hayes