Skenovací elektronová mikroskopie (Úvod do historie spíše než použití)

Jaromír Kopeček Oddělení materiálové analýzy FZÚ AV ČR kopecek@fzu.cz Elektronová mikroskopie Proč byla vyvinuta?

- Má větší rozlišení než optická mikroskopie
- Umožňuje sledovat:
 - Poruchy krystalové mříže
 - Buněčné struktury
- Pracuje s dobře zvládnutou elektřinou

Typické cíle EM

Virus 1962



Dislokace v Al-Cu, 1969





Kopeček - U3V

Elektronová mikroskopie Proč byla vyvinuta?

• Má větší rozlišení než optická mikroskopie. S využitím de Broglieho hypotézy je vlnová délka elektronu ($E_0 = 511$ keV):

$$\lambda = \frac{1.226}{[U(1+0.9788 \times 10^{-6}U)]^{1/2}}$$

což je $\lambda = 38.8$ pm pro E = 1 keV a 6.98 pm pro 30 keV.

>



17.3.2025

Skenovací elektronový mikroskop

Tescan FERA 3

Jeol JXA-733



Pohyb elektronu v elektromagnetickém poli



Síla magnetické čočky

 $k^2 = \frac{eB_0^2 a^2}{8mU}$

Lorentzova síla:

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Díky ní se elektron pohybuje po Landauových hladinách a stáčí se o φ:

$$\varphi = \sqrt{\frac{e}{8m_0U}} \int_{-\infty}^{+\infty} B_z \mathrm{d}z$$

Pro k² << 1 je $\varphi = \pi k$

Rozlišení, hloubka ostrosti a zvětšení



T – hloubka ostrosti Δ – rozlišení M – zvětšení α_P – výstupní apertura objektivu LM – limity optické mikroskopie

$$T = \delta \sqrt{\delta^2 / \lambda^2 - 1}$$

Kopeček - U3V

Složení SEM

- Zdroj elektronů
- Zobrazovací soustava čočky
- Interakce se vzorkem
- Detektory

Zdroje elektronů

	Tlak	Jas
	[Pa]	$[A/cm^2 sr]$
Termoemise	10-3	2×10^{4}
LaB ₆	10-4	10 ⁵
Schottkyho	10-6	108
Autoemise	10-8	109

Velikost stopy
(ze zdroje)
r [µm]
10-50
10-50
1
0,003

Energiový rozptyl ∆E [eV] 1-3 0,5-2 0,4-0,6 0,2-0,4











b) Field-emission gun

Field emission electron microscope

- Zkonstruován Müllerem 1937
- Zvětšení do 10⁵ x, rozlišení 60 pm a lepší!



Na snímku a) hrot W (110) s povrchovou kontaminací a
b) W(111) hrot

Erwin Wilhelm Müller



John Panitz 1968



První, kdo pozoroval atom, se studentem Kanwarem Bahadurem Erwin Wilhelm Müller — Biographical Memoirs of the National Academy of Sciences.pdf 13. 6. 1911 –17. 5. 1977

Student Gustava Hertze, Ing. 1935, doktor 1936 (FIM s rozlišením 2 nm), Výzkumný ústav Siemensu,

Vynalezl: FEEM FIM Atom Probe



17. 3. 2025

Kopeček - U3V

Materiál hrotu elektronového děla



FIG. 2. (a) FIM and (b) FEM patterns of the CeB_6 -CFE. The FIM pattern was obtained in H₂ as an imaging gas. The fourfold brighter regions in the FEM pattern correspond to equivalent crystal planes of the (310) plane, which are also evident U3 in the FIM pattern.



FIG. 5. (a) Energy distribution of the CeB₆-CFE and W(310)-CFE at an angula current density of 10 μ A/sr. (b) Energy width as a function of angular current den sity. The smaller energy width of the CeB₆-CFE indicates that its monochromaticity is superior to that of the W(310)-CFE.

Princip elektromagnetické čočky



Interakce elektronového svazku



Schéma interakční oblasti



Spektrum elektronů ze vzorku



Sekundární elektrony E
SE≤ 50 eV, low-loss electrons (LLE) ztráta energie oproti
primárnímu svazku je jen několik stovek eV, backscattered electrons (BSE) – zpětně17. 3. 202ōdražené elektronyKopeček - U3V

Srovnání zobrazovacích módů



Detekce elektronů



17. 3. 2025

Pohled do komory SEM



Ernst August Friedrich Ruska



25. 12.1906 – 27. 5. 1988 1986 Nobelova cena za elektronovou optiku

1931 ukázal, že cívka funguje jako čočka pro elektrony

1933 sestavil z více čoček elektronový mikroskop

Od 1937 pracoval v Siemens-Reiniger-Werke AG a nechal zřídit "visiting

scientist" laboratoř, kterou řídil jeho bratr Helmut, který prosazoval aplikace v medicíně



Manfred von Ardenne



20 January 1907 – 26 May 1997 Asi 600 patentů 1928 – 1945 řídil svou vlastní Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, pak v SSSR jaderné zbraně (získal Stalinovu cenu). 1931 poprvé předvedl princip televize

1931 poprvé předvedl princip televize – skenování obrazu.





Manfred von Ardenne

Elektronen-Übermikroskopie

Physik · Technik · Ergebnisse

Von

Manfred von Ardenne

Mit einem Titelbild, einer photographischen Tafel und 404 Abbildungen



Berlin Verlag von Julius Springer 1940





Abb. 6 A und B. Elektrostatische Sammellinsen.

Max Knoll



17 July 1897 – 6 November 1969 Elektroinženýr, šéf Rusky Po konstrukci EM 1931 v dubnu 1932 odešel do Telefunkenu, kde vyvíjel televizi.





image reproduction tube with a synchronous sweeped electron beam modulated by the signal of the secondary electrons (long-persistence SCREER)

a further version of an exchange able collector unit for secondary electrons

wide-band amplifier for the signal of the secondary electrons

image raster deflection unit



První skenovací elektronový mikroskop pro zobrazování povrchů s rozlišením 100 nm. 1937, Knoll, von Ardenne 17.3.2025 Kopeček - U3V



Univerzální elektronový mikroskop pro energie 200 až 300 keV, M. von Ardenne, 1941-43

První BSE skenovací obraz, von Ardenne

layer structures (partially scribed)

oblique projected light strip



17.3.2025

Kopeček - U3V

USA - Vladimír Kosma Zworykin

James Hillier



17. 3. 2025

SciAm1942-111

Kopeček - U3V

Richard L. Snyder

USA - Vladimír Kosma Zworykin

Kopeček - U3V

Schéma SEM



Etched brass (leptaná mosaz)



SciAm1942-111

17. 3. 2025

Washington state, USA: 1st EM outside of Germany

Pioneers of Electron Microscopy at Washington State University and Their Work





Zensaku Yoshii

Department of Microbiology, Yamaguchi University School of Medicine Ube, Yamaguchi-ken Japan (755) (Received November 2, 1970)

Bull, Yamaguchi Med, School, Vol. 17, Nos. 3~4, 1970

SUMMARY

The first appearance of a transmission-type electron microscope in North America was reported to have occured in Toronto, Canada in 1939. However, two physicists, Paul A. Anderson and Kenneth E. Fitzsimmons, had worked toward the development of electron microscopy at Washington State University in Pullman from 1931-38. Moreover, they built a prototype electron microscope before 1935 and performed many kinds of electron optical experiments. Unfortunately, their pioneering



U. of Washington did pioneering research in CFEG in 1938-45. Some of the students, e.g. Gertrude Fleming-Rempfer, later transferred to Oregon. FEI (=Field Emission Incorporated) can trace its origin directly to their efforts. 17.3.2025

Kopeček - U3V



Historie EM v Evropě

Toulouse, 1942



Siegbahn-Schönanderův electronový microskop, Stockholm, okolo 1943.



17.3.2025

Francie 3MeV SEM



G. Dupouy, F. Perrier: 12. 1960 1 MeV, 5. 1969 2 MeV

Kopeček - U3V

TEM, MeV



FIG. 15. Stainless steel: twin boundary dislocations; diffraction pattern from the overprinted selected area; V = 1 MV.



FIG. 21. First image obtained at 2 MV: precipitates in an Al-Cu alloy.

Kopeček - U3V



Výhoda velmi vysokého urychlovacího napětí – kontrast na magnetických doménách v Fe-Si

Fig. 27. (a) Defocused image of an Fe-Si alloy specimen showing three magnetic domains. (b) The domain corresponding to spot 3. Kopecek - U3V

17. 3. 2025

EM v biologii

ARKIV FÖR ZOOLOGI. BAND 40 A. N:o 6.

Ačkoliv to tak nevypadá, biologické aplikace stály též u zrodu SEM.

Examination of Brain Tumor Tissue with the Electron Microscope.

By

HUMBERTO FERNÁNDEZ-MORÁN.

With 13 figures in the text.

Communicated June 4th 1947 by MANNE SIEGBAHN and HUGO THEORELL.

Examination of Brain Tumor Tissue with the Electron Microscope. Kopeček - U3V

17. 3. 2025
Brusel, 1932, L.L. Marton (aka Ladislaus Lászlo)



FIG. 2. Marton's No. 2 electron microscope (Brussels, 1934).



FIG. 3. First electron micrographs of biological sample (15-µm-thick slice of Drosera intermedia leaf on copper net), April 4, 1934.

První komerčně, sériově vyráběný EM, Siemens ÜM 100, 1939



První komerčně dodaný SEM Stereoscan Cambridge Instrument Company do du Pont Comp., U.S.A., 1965



1953 rok výroby!

17. 3. 2025



Early History of Electron Microscopy in Czechoslovakia

ARMIN DELONG

Institute of Scientific Instruments of the Czechoslovak Academy of Sciences Brno, Czechoslovakia

I.	Introduction	63
II.	Construction of the First Electron Microscope in Czechoslovakia	68
III.	Desk Transmission Electron Microscope BS 242	69
IV.	Production of Electron Microscopes in Czechoskovakia	74
V.	Conclusion.	76
	Appendix A: Bibliography of Related Publications	76
	Appendix B: Publications from the Institute of Scientific Instruments of the	
	Czechoslovak Academy of Science in Brno (in Czech)	77
	References	79

I. INTRODUCTION

Czechoskovakia, with its 15 million inhabitants, ranges among the relatively small countries of Central Europe. On the average, there are some 0.36 ha. of soil, 0.32 ha. of woods, 0.15 automobiles, and not more than 0.000034 electron microscopes per citizen in the country. In other words, one electron microscope is shared by 30,000 people. Some 90% of available electron microscopes are of home production. This means that besides atomic power plants, locomotives, and automobiles, electron microscopes are also produced on a commercial scale in Czechoslovakia. In 30 years as many as 1800 electron microscopes of different types, from the two-stage

17. 3. 2025

Historie EM v Československu

Experimentální dvoučočkový elektronovo-optický mikroskop, 1947

1. Elektronový mikroskop vyrobený v ČSR



A. Delong, V. Drahoš, L. Zobač, J. Speciálny 17. 3. 2025

Kopeček - U3V

Armin Delong 29.1.1925 Bartovice (Ostrava) – 5. 10. 2017 Brno





http://brnensky.denik.cz/serialy/jeden-z-nejlepsich-vedcu-sveta-bada20081013.html Delong Instruments: http://www.delong.cz/ 17. 3. 2025 Kopeček - U3V

Delong Instruments



Aleš Bláha (1906 – 1986)

První model elektronového oscilografu sestavený Alešem Bláhou 1936.







Kopeček - U3V

$Tesla \ BS \ 242 \ {\rm oceněný} \ {\rm 1958 \ v \ Bruselu}$





Dva přístupy

Mikroskopický – cílem je co nejostřejší svazek, který co nejméně poškozuje vzorek

Spektroskopický – cílem je co nejintenzivnější, stabilní svazek, který co nejméně poškozuje vzorek

Výsledkem pak, že jsme nespokojeni buďto s rozlišením prostorovým nebo energiovým. Další, "analytické" metody doprovázející v instalacích SEM

- EBSD (orientace)
 - EDS (složení)
- CL (složení, typ vazby)
 - EBIC (typ vodivosti)

Ocel AISI304 2 min žíhání 1000 °C





Jaké údaje nám EBSD dává?

Orientaci krystalové mříže	Rozložení velikostí zrn	TD Vlastnosti hranic zru Gray Scale Map Type:Image Quality	n
↓ RD		47.4493909.13 (47.4493909.13) Color Coded Map Type: <none></none>	тр
Gray Scale Map Type: <none> Color Coded Map Type: Inverse Pole Figure (001) Austenite</none>	• Gray Scale Map Type: <none> Color Coded Map Type: Grain Size</none>	Boundaries: Rotation Angle Min Max Fraction Number Length 2° 5° 0.020 5193 6.00 mm — 5° 10° 0.012 3060 3.53 mm	Fázové složení
111 001 101 Ferrite	Min Max Fraction Fraction 0 20 0.561 0.561 20 50 0.303 0.303 50 100 0.105 0.105 100 500 0.000 0.000 1000 50000 0.000 0.000 1000 50000 0.000 0.000 1000 50000 0.000 0.000 1000 50000 0.000 0.000 1000 50000 0.000 0.000	15* 180* 0.950 243496 28.12 cm 10* 15* 0.017 4452 5.14 mm Boundaries: CSL	Gray Scale Map Type: <none> Color Coded Map Type: Phase Total Partition Austenite 0.909 Ferrite 0.091 O.091</none>
001 101	 T5" 180" 0.950 243496 28.12 cm *For statistics - any point pair with misorientation exceeding 2" is considered a boundary total number = 256201, total length = 29.58 cm) 	Image: matrix of the state in the	Boundaries: <none> 535 518,919 microns 405 467.654 microns 323 372.968 microns 755 871.799 microns</none>
Boundaries: <none></none>		23 3.13 0.002 0.0050 0.45 summary - 0.305 0.0976 3.13	579 668.571 microns

For statistics - any point pair with misorientation exceeding 2 is considered a boundary total number = 256201, total length = 29.58 cm)

17. 3. 2025

Metalografický výbrus z pivní zátky



100 um

Phase Map

Metalografický výbrus z pivní zátky

Rekrystalizace – změna barvy (orientace) v zrně

Směr válcování Prodloužená zrna

Skluzové pásy Lokalizovaná deformace škrábance



100 um

Phase Map

EBSD – principy a pozice detektorů



Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications - Weilie Zhou, Zhong Lin Wang (Eds), Springer Science+Business Media, LLC, 2006 17. 3. 2025 Kopeček - U3V

Kikuchiho obrazce







Modelování EBSP obrazců

9-i svazkový model



Krátká historie EBSD

- 1928 Shoji Nishikawa, Seishi Kikuchi kalcit, 50 KeV elektrony z plynového z výboje
- 1972-1979 John Venables
- 1979-1988 Bristol group computerisation (D.J. Dingley)
- 1988-2006 OIM (Yale Univ, TSL, HKL)
- 1992 Použití Houghovy transformace pro vyhodnocení Kikuchiho obrazců
- 2006-2012 HR-EBSD (Oxford Univ., BLG, Saint Etienne Univ, Brigham Univ)

Něco z historie metody EBSD

Vůbec první Kikuchiho linie pozorované Kikuchim 1927 v kalcitu.



Seishi Kikuchi (standing).



Difrakce elektronů Nobelova cena 1937, za objevy v roce 1927 Clinton Joseph Davisson a George Paget Thomson





Něco z historie metody EBSD

Kikuchi P-pattern from mica.

Boersch 1937 Iron Kikuchi patterns.





Úprava komory Cambridge Stereoscanu pro EBSD John A. Venables 1973 – záznam na film



17. 3. 2025

pm27-5-1193

Kopeček - U3V

Philippe T. Pinard http://www.ebsd-image.org/index.html

Jak se Kikuchiho linie vyhodnocují?

Body 1 - 2



17. 3. 2025

Nalezení píků a

Houghova transformace – od 1992

teaching/e07/MED3/IP/hough lin ensen, Jeppe. "Hough Transform for Straight Lines". Mini-project in education mage Processing, 7th semester 2007

Retrieved 16 December 2011.

es.pd1



Figure 2: An example with an input image and the result of the edge detection, using the Canny edge detection.





Převádí kartézské souřadnice na polární a tak Kikuchiho pásy na píky, jejichž detekce je snadná. Je speciálním případem Radonovy transformace (tomograf). Dříve probíhalo vyhodnocení každého bodu ručně prokládáním čar.

Kikuchiho linie – zpět ke kořenům





Houghova transformace

Slouží k transformaci Kikuchiho pásů na píky. Pás – přímku si parametrizujeme v polárních souřadnicích, načež sečteme intenzitu "po přímce".

 $r = x \cdot \cos \theta + y \cdot \sin \theta$

$$R(\rho, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y)$$
$$\cdot \delta(\rho - x \cdot \cos \theta - y \cdot \sin \theta) \, dx \, dy$$

δ-funkce zajišť uje nenulovost na přímce.

Kopeček - U3V

Houghova transformace

Paul V. C. Hough Patent US 3069654 A; 18. prosinec 1962 <u>http://www.google.com/patents/US3069654</u> Patentoval až do roku 2004 (metody snímání v AFM – 3 patenty) John Simmon Guggenheim fellow 1959 a 1973



Stanley R. Deans, *Hough Transform from the* Radon Transform, IEEE trans. PAMI3-2-185

Radonova transformace

Je zobecněním Houghovy transformace a také je starší.

Johann Radon se narodil 16. prosince 1887 v Děčíně a v letech 1897-1905 navštěvoval gymnázium v Litoměřicích. Od r. 1946 působil Radon jako profesor na vídeňské univerzitě, kde vykonával krátce funkci děkana a později v r. 1954 rektora. Zemřel 25. května 1956. (PokrokyMFA33-5-5) Allan MacLeod Cormack (fyzik), Godfrey Hounsfield (elektroinženýr) – Nobelova cena za medicínu 1979 za CT tomograf (PokrokyMFA29-4-196, A.M. Cormack, JAP34-9-2722)

$$I=I_0\exp\left[-\int_L g(s)ds\right],$$



NºI Row

Metody vyhodnocení EBSD



Ultramic207-112841

Vyhodnocení Kikuchiho obrazců pomocí sférických harmonických funkcí



Kanálování v přímém obraze



Křemíkový Waffer – vzorek M. Davydové

Apalýza prvkového složení



Praha

Analýza prvkového složení





Prvkové složení zkoumaných materiálů - EDS Henry G. J. Moseley (1887 – 1915)





Objevitel charakteristického záření atomů

17. 3. 2025

Objev – Moseley 1913

XCIII. The High-Frequency Spectra of the Elements. By H. G. J. MOSELEY, M.A.*

[Plate XXIII.]

TN the absence of any available method of spectrum analysis, the characteristic types of X radiation, which an atom emits when suitably excited, have hitherto been described in terms of their absorption in aluminium +. The interference phenomena exhibited by X rays when scattered by a crystal have now, however, made possible the accurate determination of the frequencies of the various types of radiation. This was shown by W. H. and W. L. Braggt, who by this method analysed the line spectrum emitted by the platinum target of an X-ray tube. C. G. Darwin and the author§ extended this analysis and also examined the continuous spectrum, which in this case constitutes the greater part of the radiation. Recently Prof. Bragg has also determined the wave-lengths of the strongest lines in the spectra of nickel, tungsten, and rhodium. The electrical methods which have hitherto been employed are, however, only successful where a constant source of radiation is available. The present paper contains a description of a method of photographing these spectra, which makes the analysis of the X rays as simple as any other branch of spectroscopy.

PhilMagSerie6-26-156-1024



Kaye[‡] has shown that an element excited by a stream of sufficiently fast cathode rays emits its characteristic X radiation. He used as targets a number of substances mounted
Fénix povstal z molybdenu







17. 3. 2025

Fénix povstal z molybdenu



Hliník

Železo

Fénix přistál





17. 3. 2025

(Highlighted Points)(Total Number of Points) = 0.000 (Highlighted Points)(Number of Good Points) = 0.000 (Highlighted Points)(Number of Partition Points) = 0.000

1 A1

A2

Gray Scale Map Type:Image Quality 597.379...8582.96 (597.379...8582.96)

Color Coded Map Type: Inverse Pole Figure [001] Plane Normal (Pole) AlSiMo

1010



Fe3Al2Si3-#83664



center || [0 0 1]





Boundaries: <none>





Color Coded Map Type: Phase

	Total	Partition
Phase	Fraction	Fraction
AlSiMo	0.055	0.055
Fe3Al2Si3-#83664	0.532	0.532
Fe3Si-D0_3	0.185	0.184
FeSi-#76945	0.229	0.229

Boundaries: <none>

3D EDS – kapka Pb-Sn pájky



Jiří Dluhoš Tescan – Orsay Holdinng

Soft X-ray Emission Spectrometer SXES fy Jeol



Vyvinuto firmou Jeol, prezentováno 2014 Hideyuki Takahashi Spektrální rozlišení 0,3 eV JS50XL 50 – 170 eV JS200N 70 – 210 eV Spektrum je snímáno CCD detektorem

SXES – schéma přístroje



Hideyuki Takahashi, Microsc. Microanal. Suppl., Dec. 2014, S4-S8

Katodoluminiscence v pískovci



BSE image (20 kV, 1 nA)

Color CL (30 kV, 5 nA)

CL v různých přístrojích





Obr. 1 Totéž zrno křemene z teplického ryolitu v různém zobrazení:

- a) CL s horkou katodou (ÚGV, PřF MU Brno)
- b) barevné rastrovací CL (Tescan, Brno, foto J. Kološová,)

c) panchromatické skenovací CL (obraz složen z dílčích částí; ÚGV, PřF MU Brno, foto R. Škoda).

Kateřina Švecová in Využití katodové luminiscence a LA-ICP MS při studiu vnitřní stavby minerálů, 14. listopadu 2012, v budově děkanátu PřF MU, Brno, pp. 6-7

CL detektor fy Gatan





3D katodoluminiscence









Kopeček - U3V

17.3.

82

Electron Beam induced Current



Modul fy Tescan Předpětí v intervalu -5 až 5 V 16-bitový AD převodník

100 um

(v): 04/07/1

Ge tranzistor

EBIC signál je možno zobrazit černobíle nebo softwareově přiřadit barevnou škálu.

Nalevo obraz v SE elektronech, napravo EBIC signál.

/iew field: 134 um

SEM MAG: 1.54 kg



Up: SE signal FIB of CIGS Down: EBIC signal FIB of CIGS



Tescan iFIB+TM Xe plasma FIB



- 1 Ion gun
- Condensors lens
- Gun valve
- 4 Piezo apertures
- Beam Blanker
- 6 Faraday Cup

- 7 Scanning octupole8 Objective lens
- FIB rozlišení < 12 nm maximální proud na vzorku až 3 μA



Kopeček - U3V

Fokusovaný iontový svazek – FIB Použití masky v nevzorovém případě



Literatura

- Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis, Ludwig Reimer, ISBN: 978-3-642-08372-3 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1985, 1998
- Doporučená literatura:
- Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., Ch. E. Lifshin, ISBN-13: 978-0306472923, Plenum Press, New York, 1992, 1981
- Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Patrick Echlin, ISBN: 0387857303, Springer Science+Business Media, LLC 2009
- Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Adam J. Schwartz, Mukul Kumar, Brent L. Adams, David P. Field, 2nd Edition, ISBN 978-0-387-88135-5, Springer Science+Business Media, LLC 2009
- Introduction to Focused Ion Beams Instrumentation, Theory, Techniques and Practice, Lucille A. Giannuzzi, Fred A. Stevie, ISBN: 0-387-23116-1, Springer Science + Business Media, Inc., 2005
- Zkoumání látek elektronovým paprskem, V. Hulínsky, K. Jurek, SNTL, Praha 1982
- Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, Miroslav Karlík, ISBN: 978-80-0104-729-3, ČVUT, Praha, 2011

Děkuji za pozornost!