

TEM - Transmisní Elektronová Mikroskopie

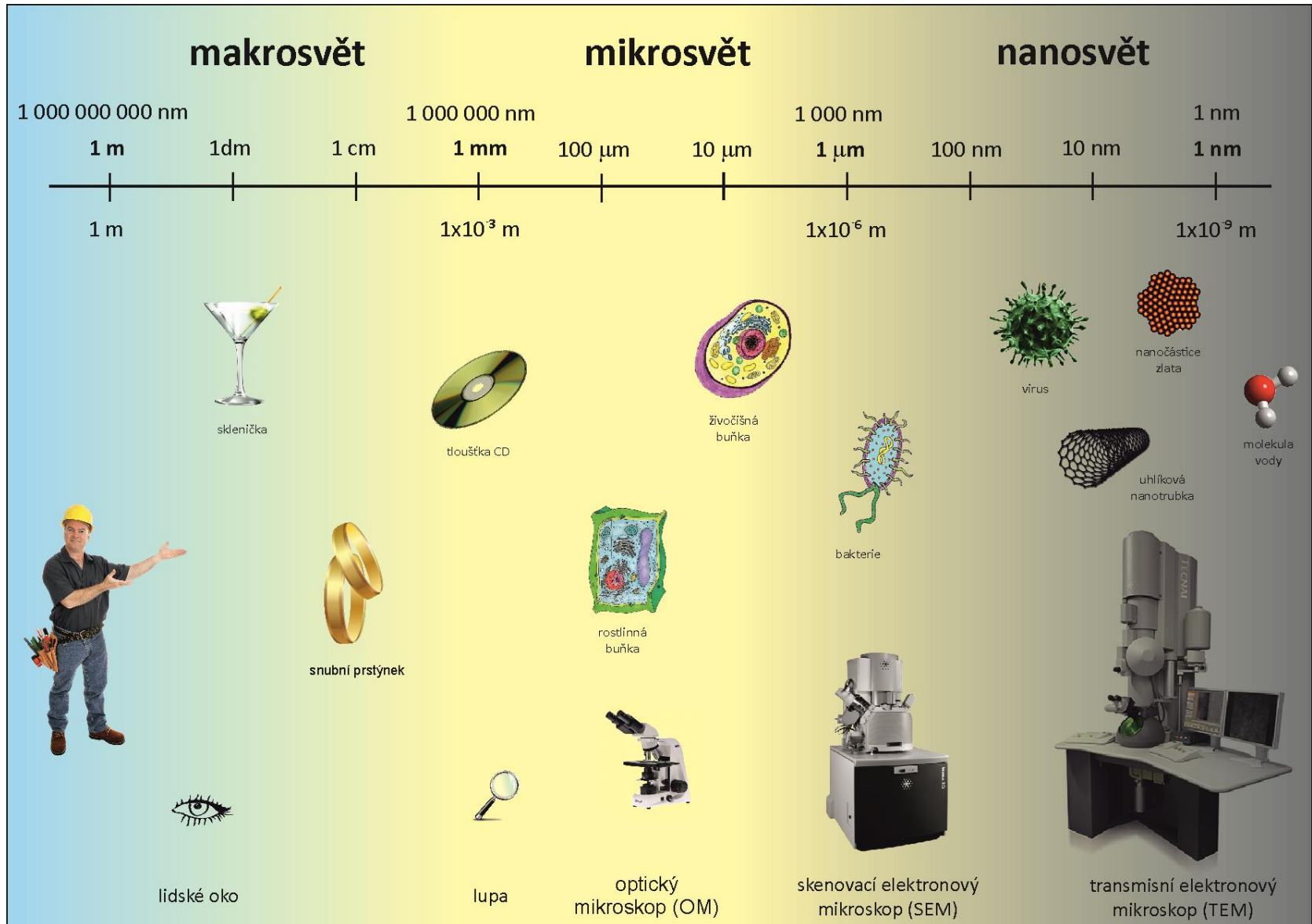
Nanotechnologie - inženýrství v měřítku neviditelném prostým okem

JAK POZORUJEME NANOOBJEKTY/ATOMY?

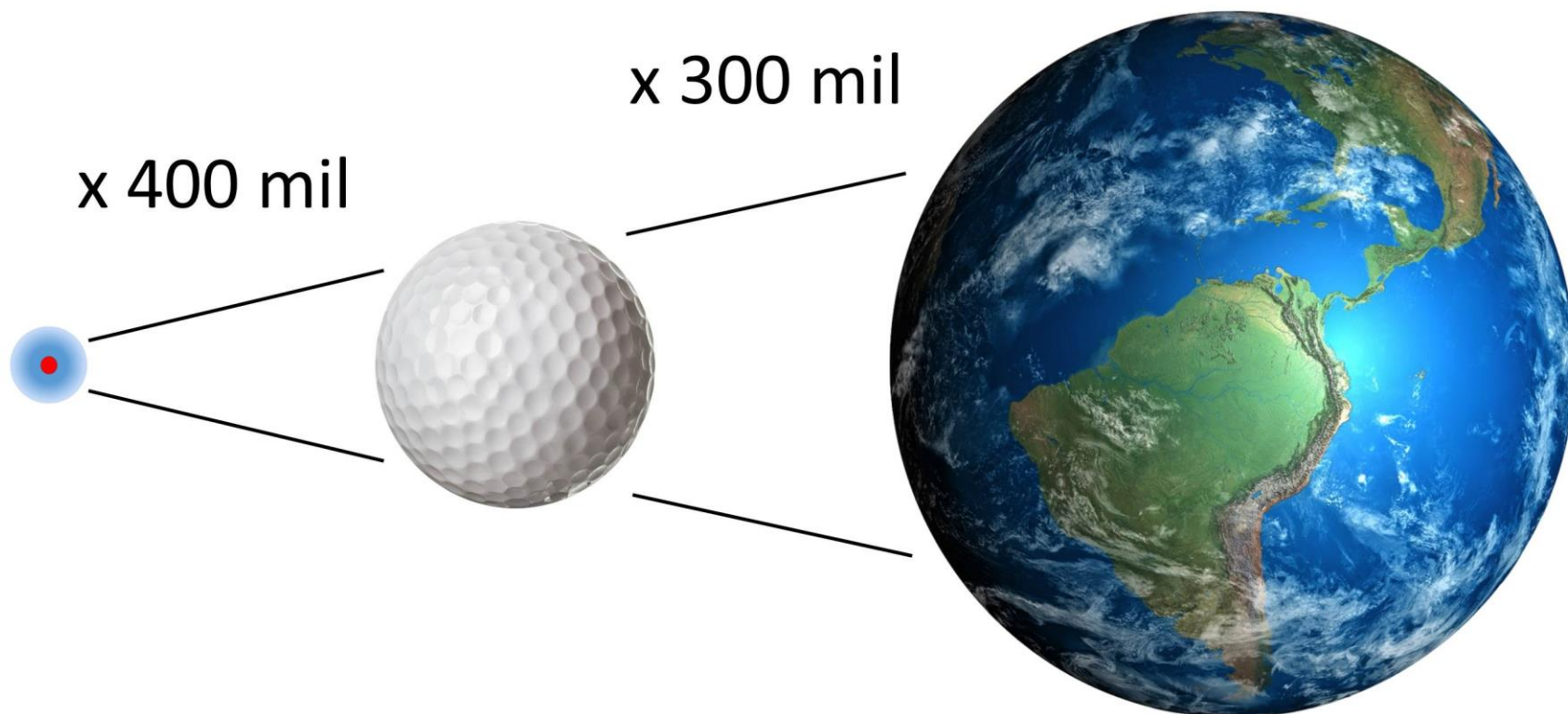


RNDr. Mariana Klementová, Ph.D.
Fyzikální ústav AV ČR, Praha

Co jsou nanoobjekty?



JAK MALÝ JE ATOM?



atom

$\varnothing \approx 0.1 \text{ nm}$

golfový míček

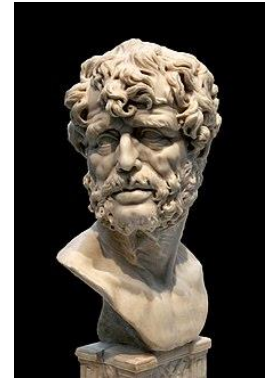
$\varnothing \approx 4 \text{ cm}$

Země

$\varnothing \approx 13\,000 \text{ km}$

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

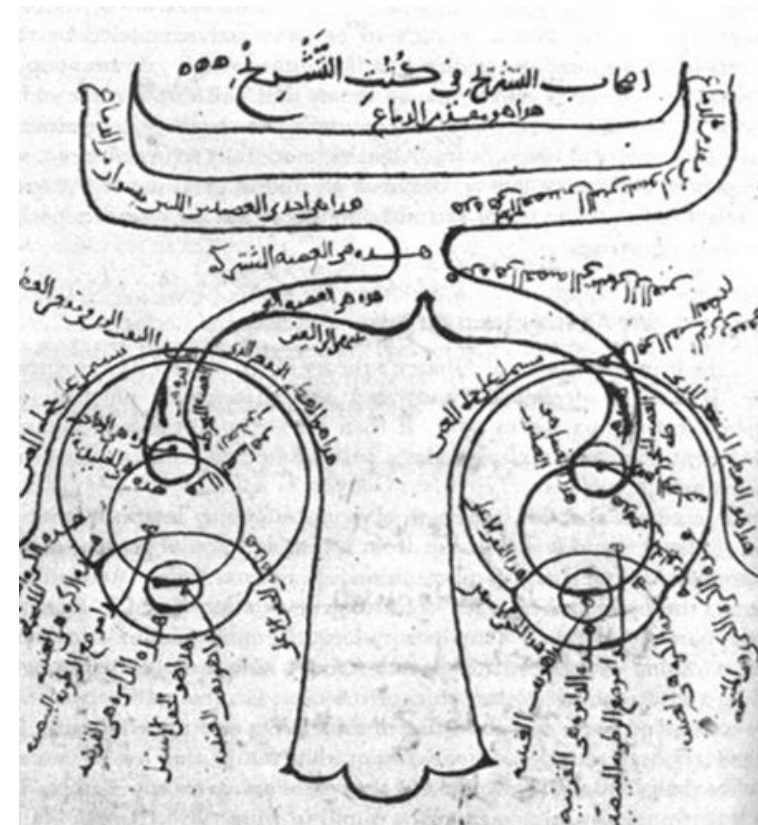
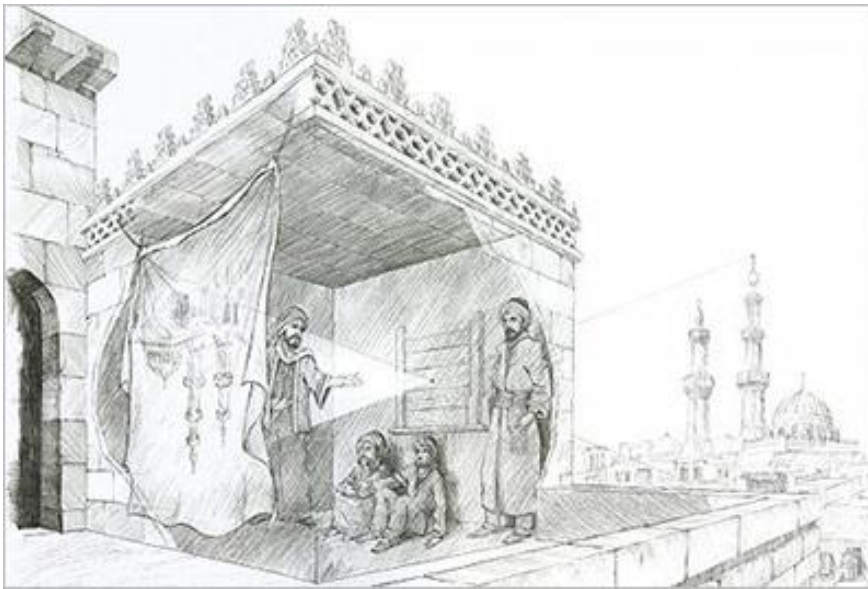


„Velká optika“ Kitab al-Manazir



- 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

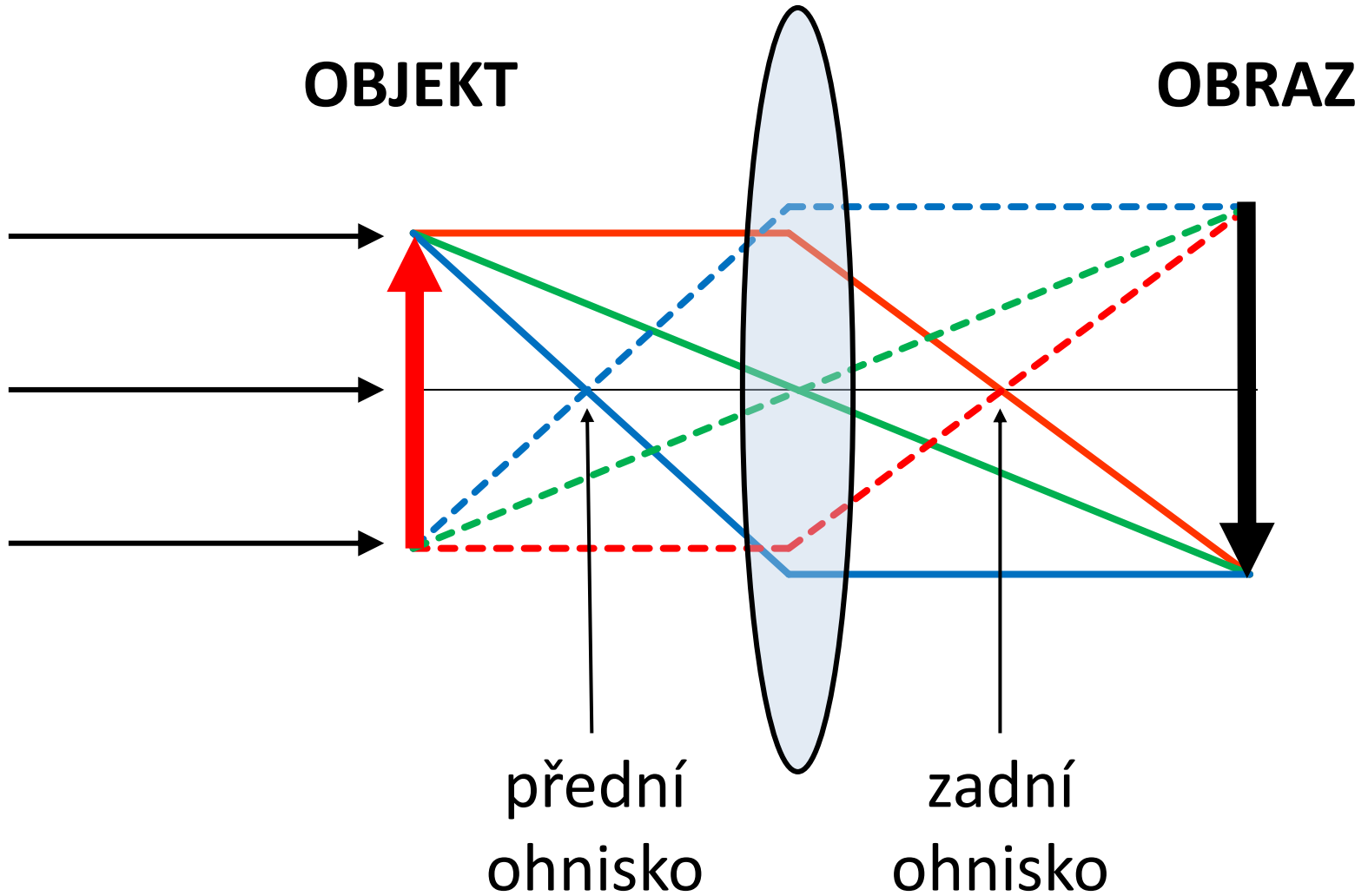


Narodil se v Basře v dnešním Iráku. Studoval zde a v Bagdádu. Káhirský panovník al-Hákím jej pozval do Egypta. Alhazen měl podle pověsti vymyslet, jak by se daly předvídat a následně omezit záplavy způsobené rozvodněným Nilem. Když pochopil, že to není možné, předstíral šílenství a žil deset let v domácím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

ČOČKA



zdroj
záření



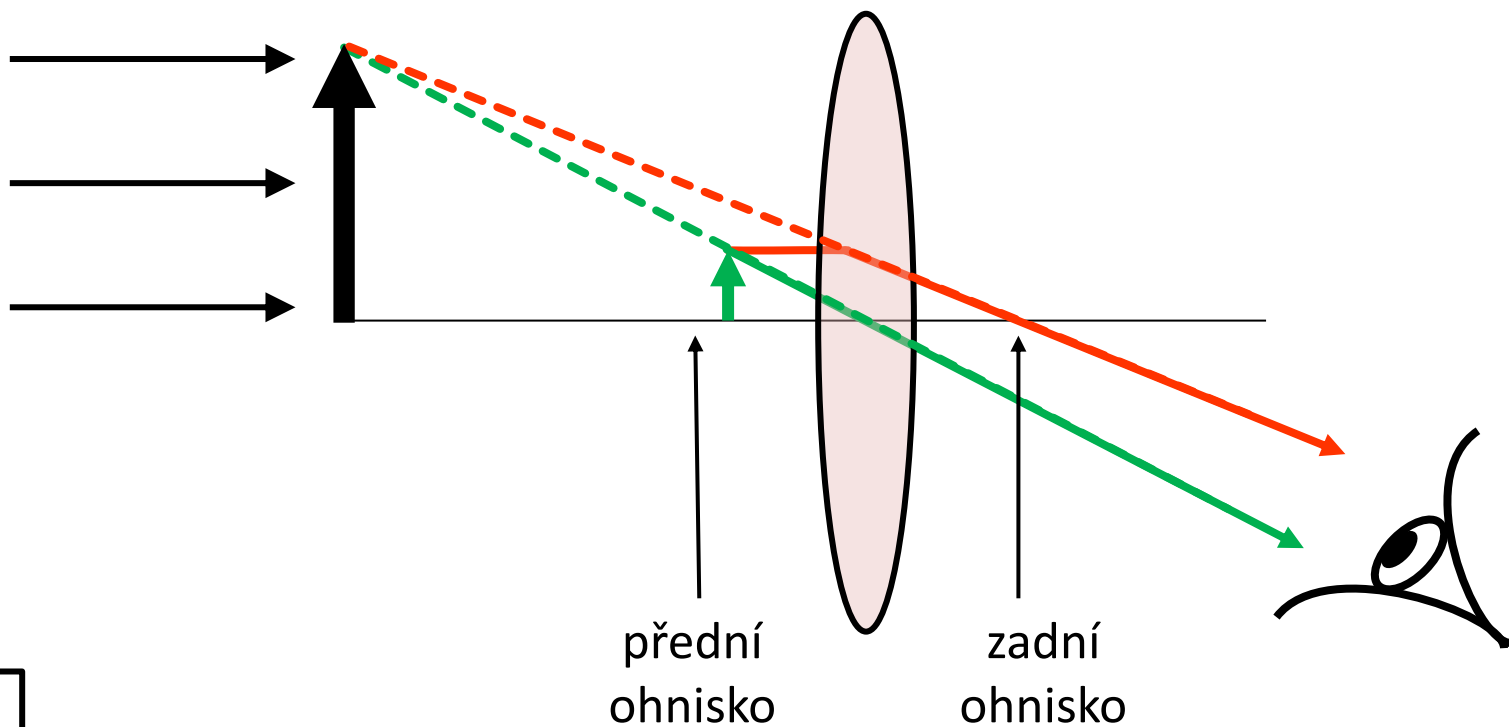
LUPA - zvětšovací sklo

OBRAZ
zdánlivý

OBJEKT



zdroj
záření



zvětšení
5 - 12x

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

nebo sklenici naplněnou vodou

Scenáry



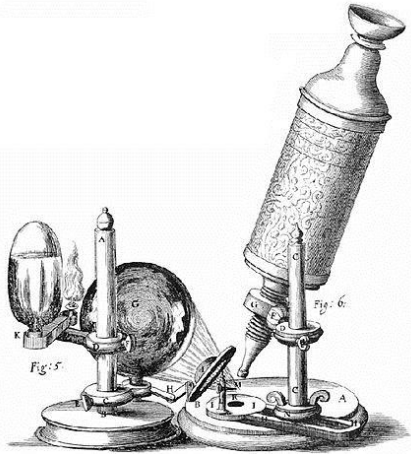
MIKROSKOP

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

1609 - slovo „mikroskop“ - Giovanni Faber



Robert Hooke
(1635 – 1703)
„anglický Leonardo“

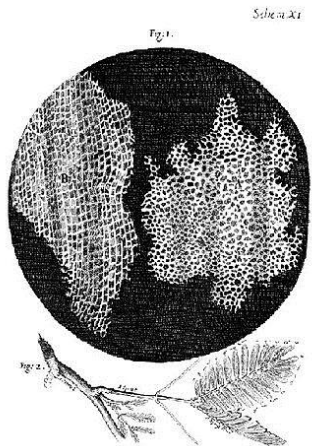


mikroskop

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

1668 – kniha „Micrographia“

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

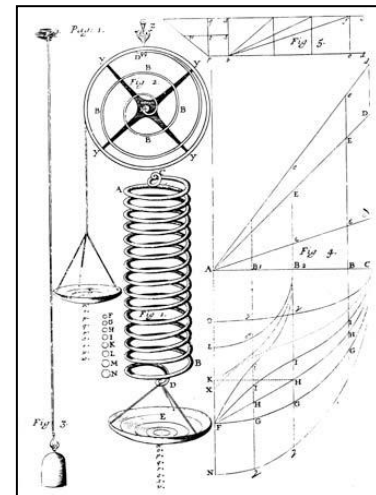


1660 - skupina „experimentálních filosofů“ v Londýně
- dnes „Královská společnost“

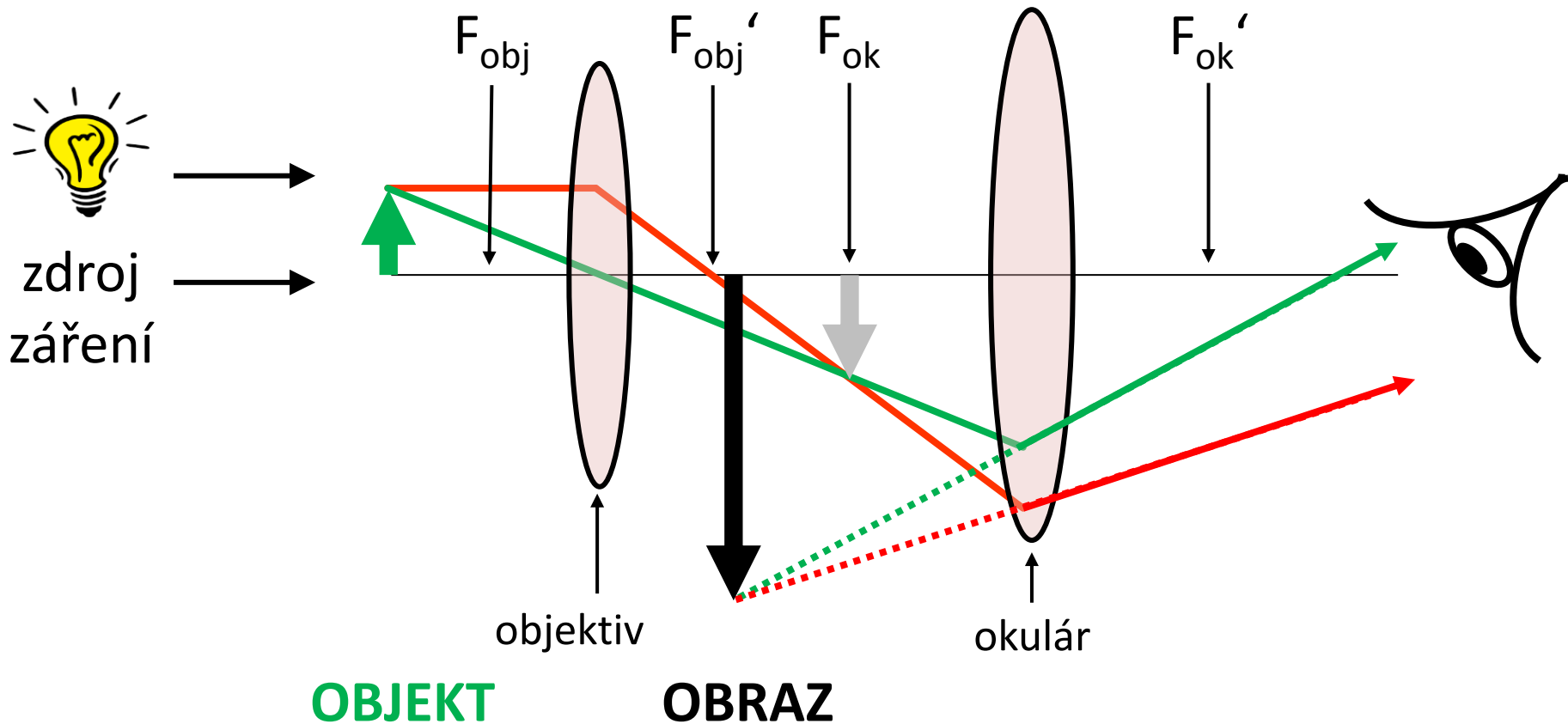
1664 - pozoruje rotaci Jupiteru
- určování dráhy komet (s C. Wren, E. Halley)

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

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



MIKROSKOP



zvětšení
50 - 1 000x

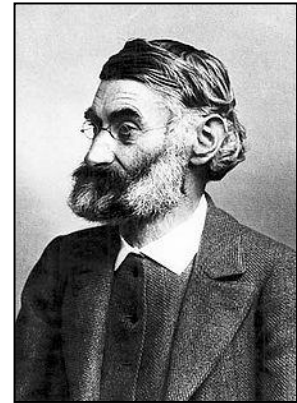
ROZLIŠENÍ

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

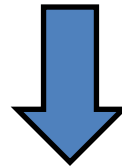
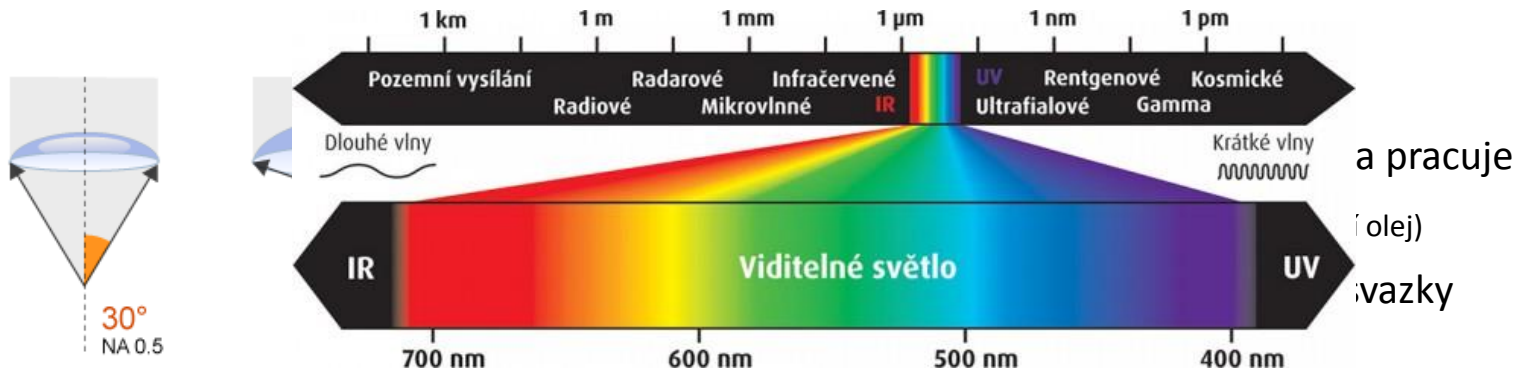
~ 200 nm

½ vlnové délky světla
(300 - 700nm)

- průměr bakterie
- NELZE pozorovat viry



Ernst Abbe
(1840 – 1905)



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

ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

1897 objev elektronu - J.J. Thomson

1925 vlnová povaha elektronu - Louis de Broglie

1927 elektronová difrakce

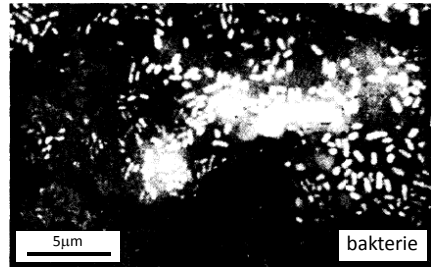
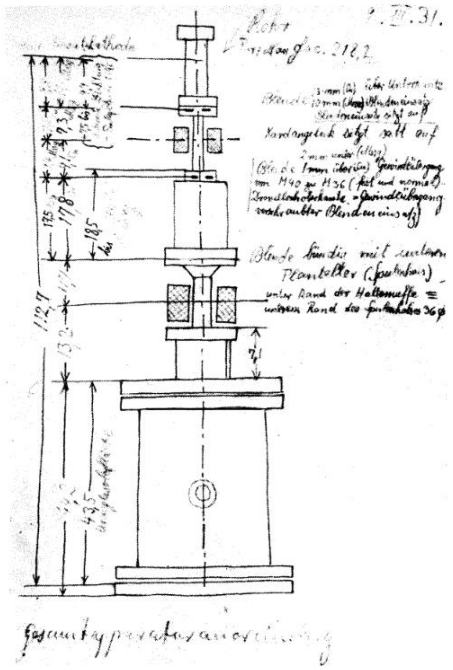
1931 návrh elektronového mikroskopu - E. Ruska/M. Knoll

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

λ - vlnová délka elektronů

100 kV ~0.004 nm

300 kV ~0.002 nm



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

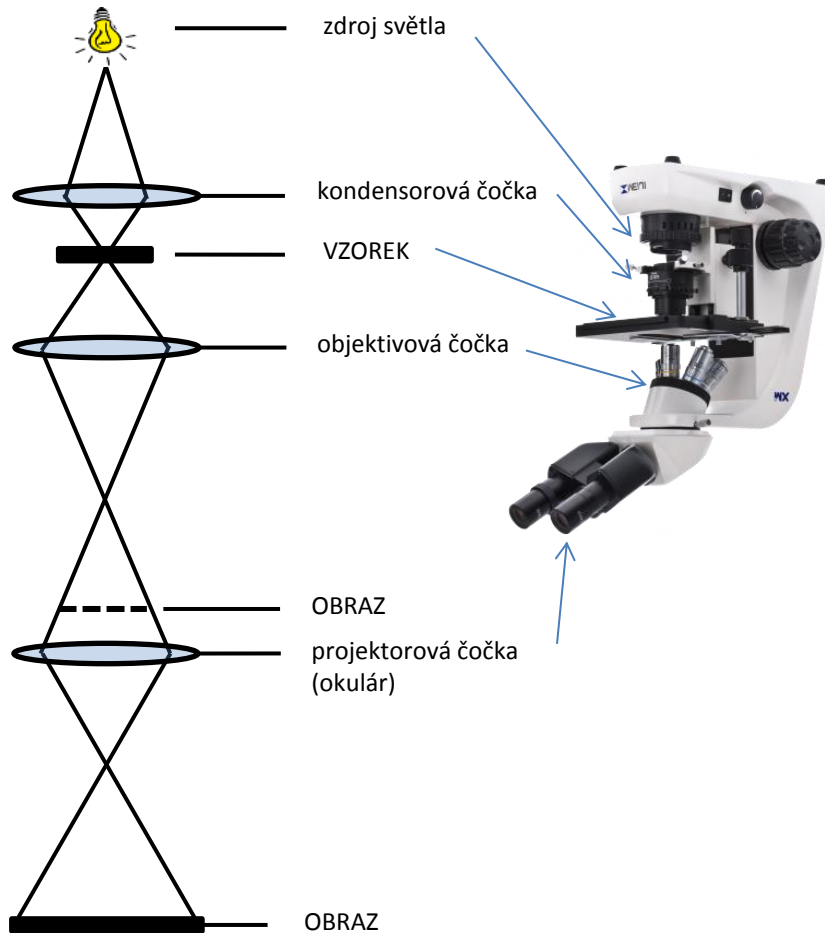
1933 – první elektronový mikroskop

- transmisní elektronový mikroskop (75kV)
- zvětšení 12 000 x, rozlišení 10 nm

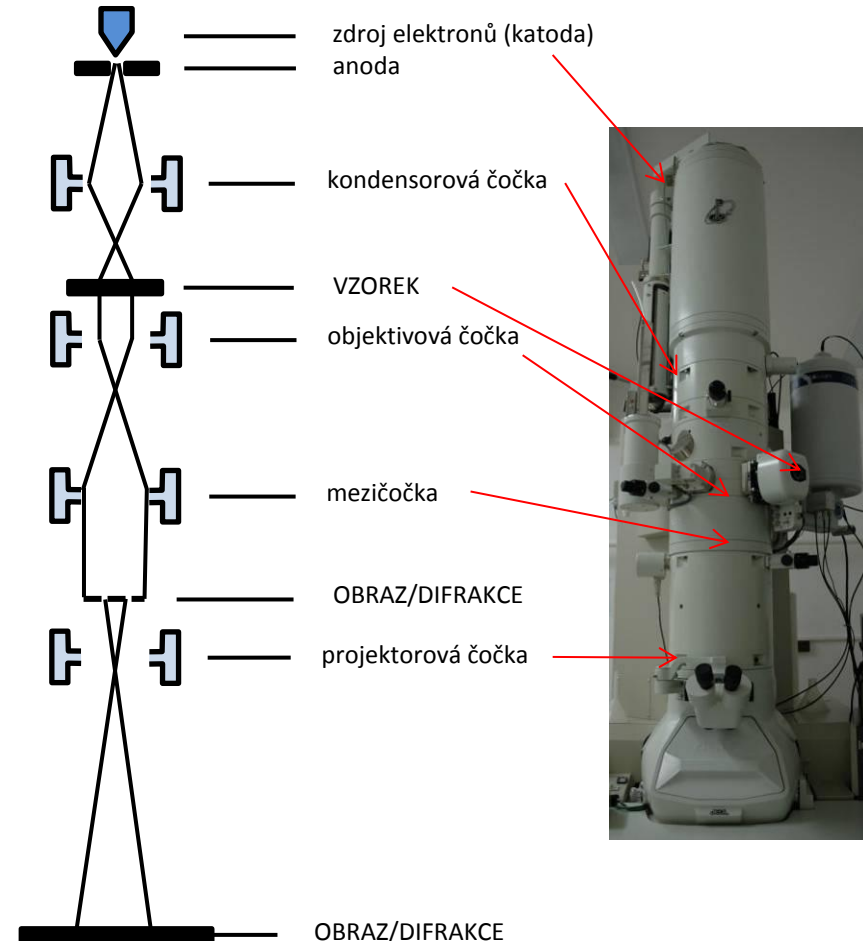
1938 – první komerční EM (Siemens)

1986 – Nobelova cena za fyziku

MIKROSKOP optický *versus* elektronový

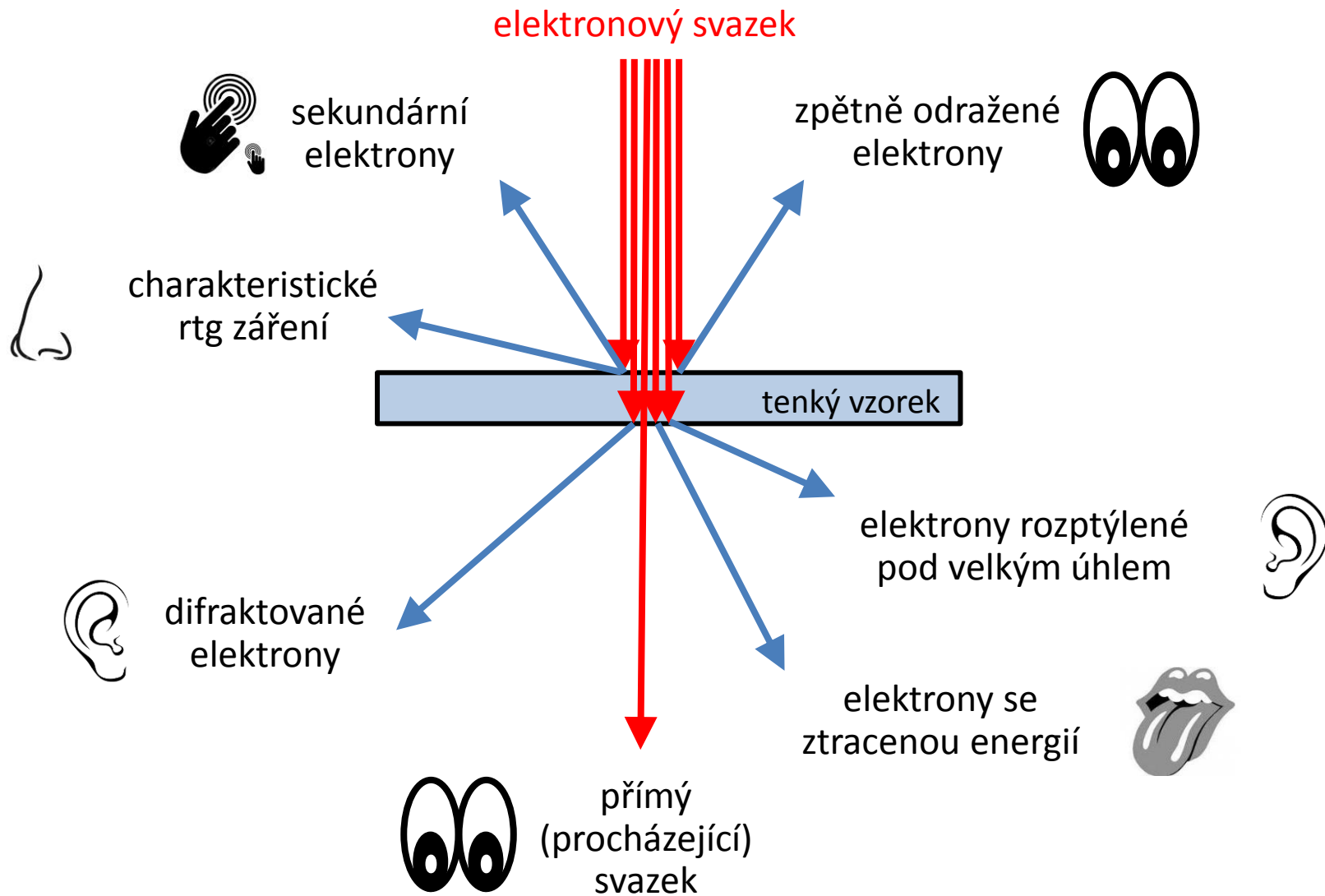


zvětšení 1 000x

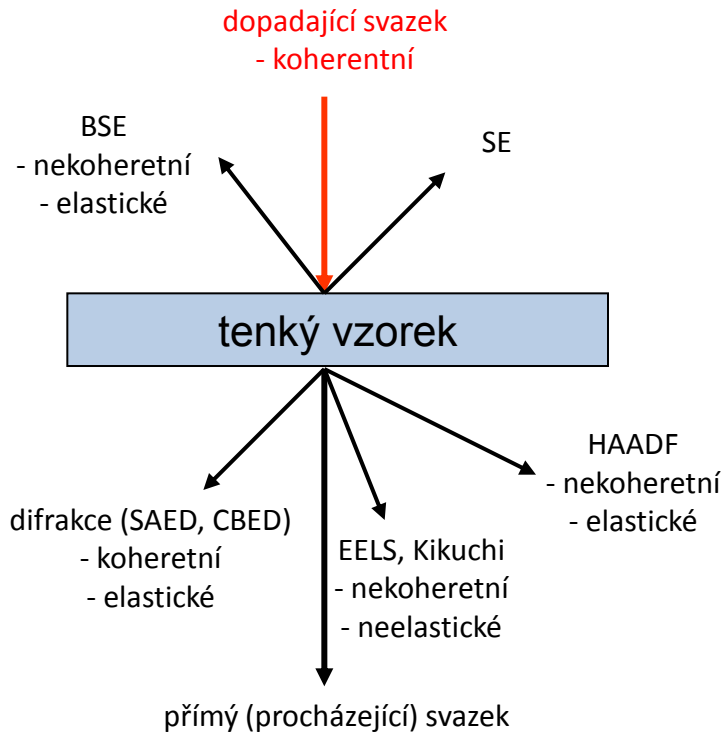


zvětšení 1 000 000x

ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE



Elektronový rozptyl (scattering)



vlnění

- koherentní - zachována fáze
- nekoherentní - různé fáze

částice

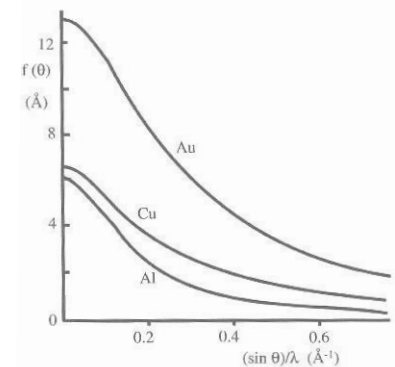
- elastický - nedochází ke ztrátě energie
- neelastický - nedochází ke ztrátě energie

směr

- forward scattering
- back scattering

počet srážek

- single - jedna
- plural - více než jedna
- multiple - více než 20



částice - účinný průřez (cross section)

elektron-elektron

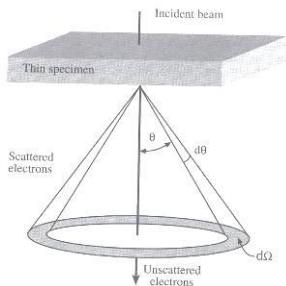
$$S_{\text{electron}} = \pi(e/V\theta)^2$$

elektron-jádro

$$S_{\text{nucleus}} = \pi(Ze/V\theta)^2$$

diferenciální účinný průřez

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi \sin \theta} \frac{d\sigma}{d\theta}$$



VLNĚNÍ - atomový rozptylový faktor (atomic form factor)

$f(q)$ – fce λ , θ a Z

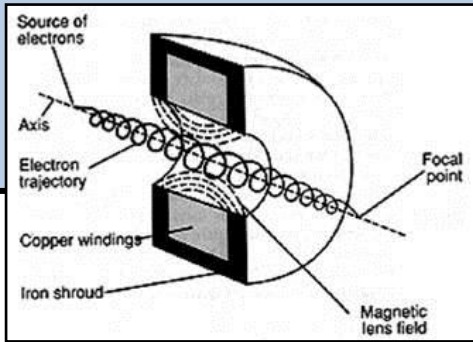
- klesá s rostoucí θ
- klesá s klesajícím λ (stoupajícím urychlovacím napětím)
- roste se Z pro dané θ

$$f(\theta) = \left(1 + \frac{E_0^2}{m_0 c^2}\right) \left(\frac{\lambda}{\sin \frac{\theta}{2}}\right)^2 (Z - f_x)$$

rozptýlená intenzita

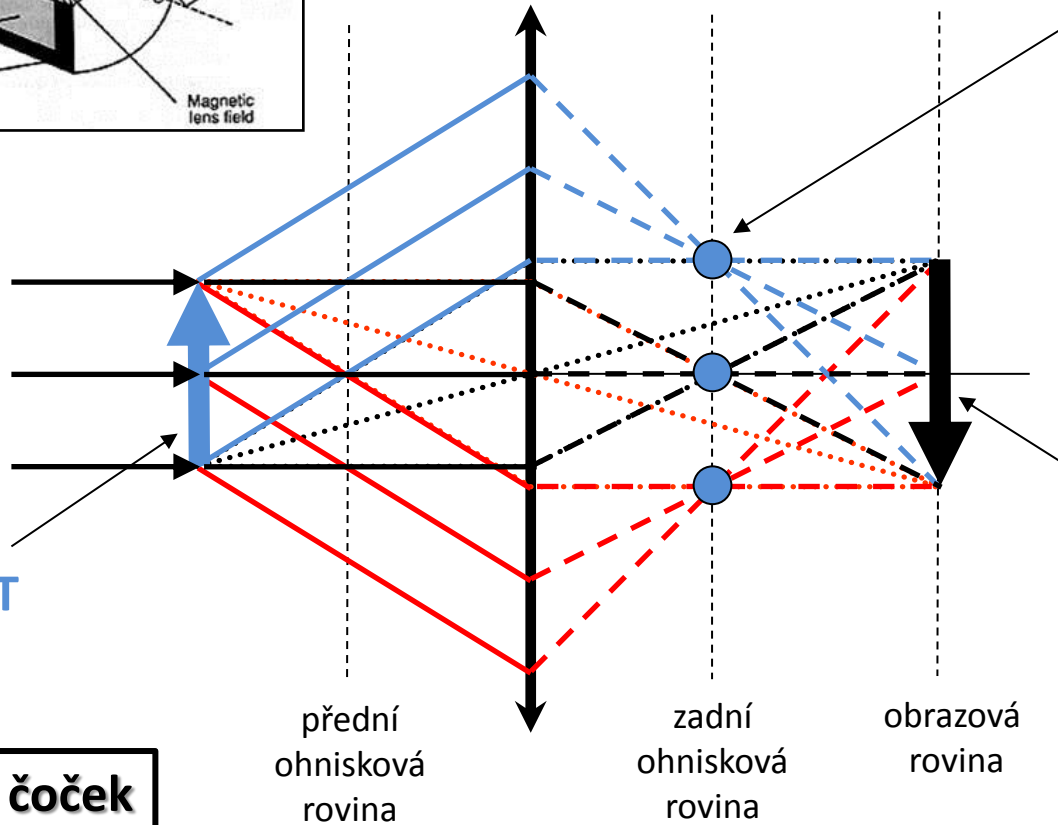
$$|f(\theta)|^2 = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$$

Elektronová optika



zdroj záření

OBJEKT



difrakční obraz

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

každý difrakční bod obsahuje informaci z celého objektu

obraz

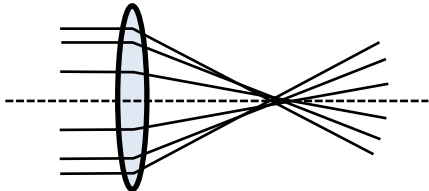
vzniká tam, kde se protínají paprsky jdoucí ze stejného místa
⇒ **obrazová rovina**

každý bod obsahuje informaci pouze z jemu odpovídajícího bodu objektu

Vady čoček

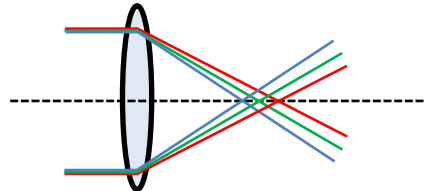
sférická (kulová)

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



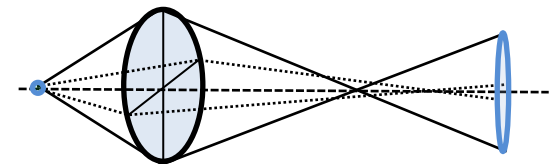
chromatická (barevná)

paprsky s různou vlnovou délkou se lámou pod různým úhlem



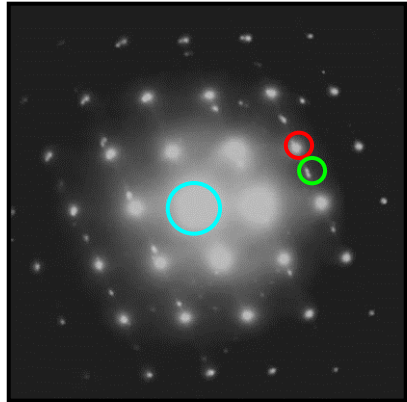
astigmatismus

paprsky na sebe kolmé se lámou odlišně

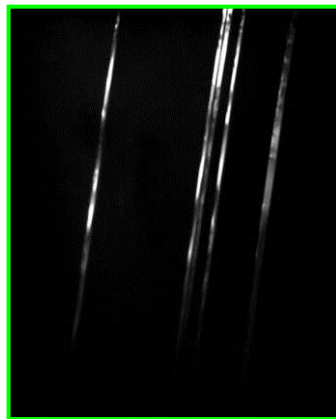


KONTRAST

AMPLITUDOVÝ - difrakční



zobrazení ve světlém poli (BF)

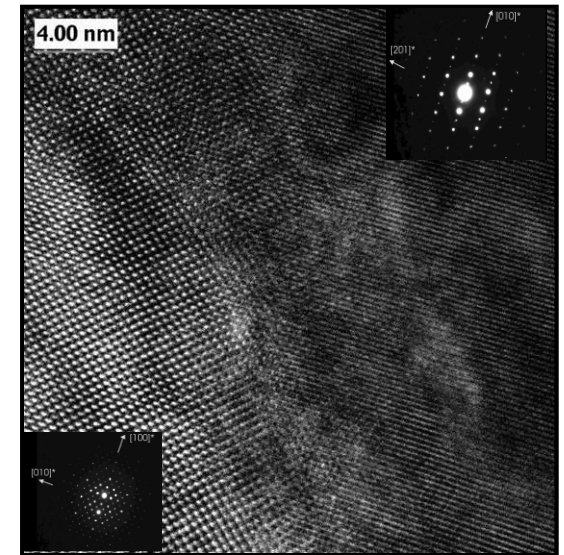
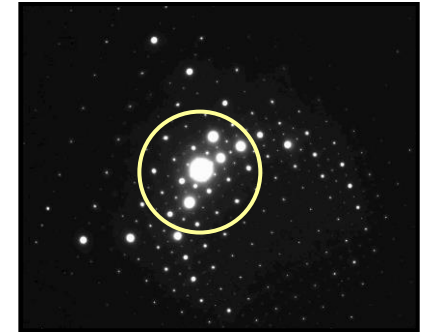


zobrazení v tmavém poli (DF)

SnO_2

$P4_2/mnm$

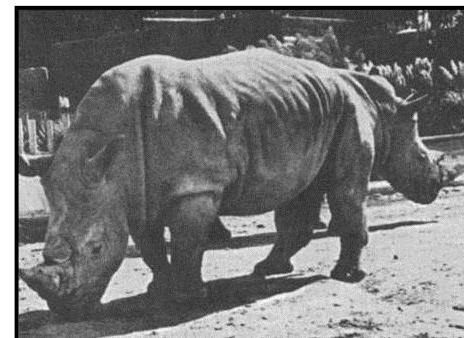
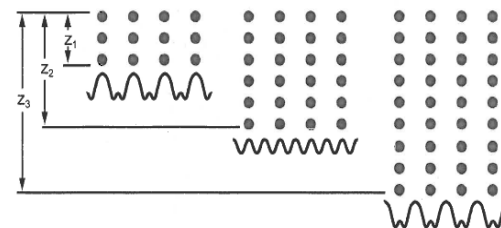
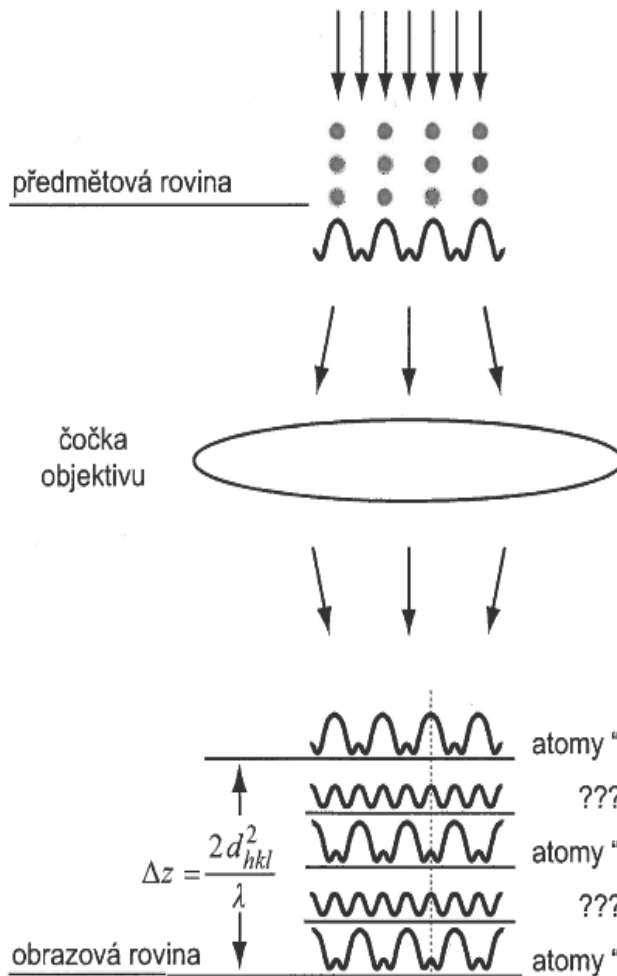
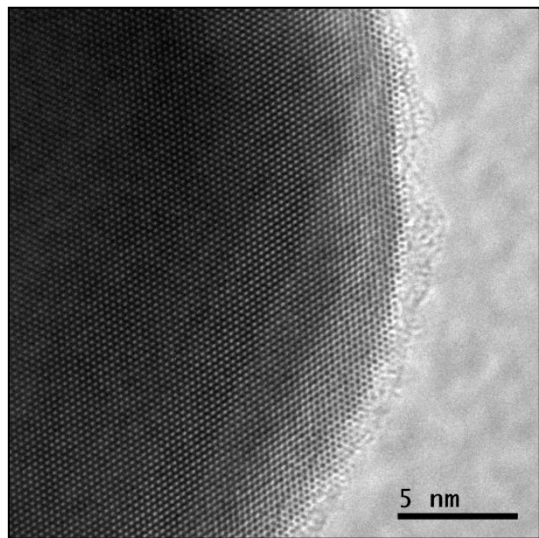
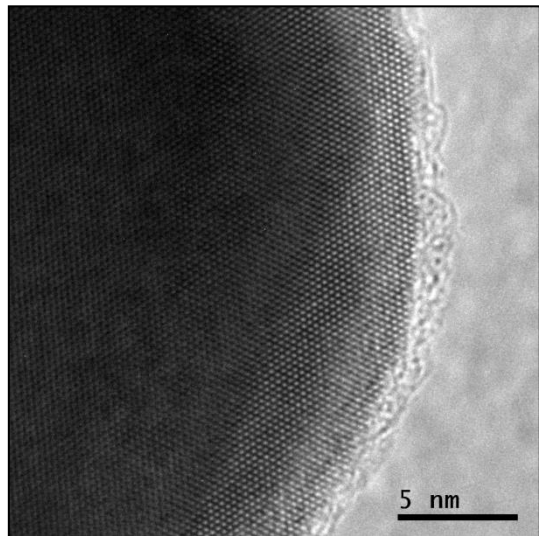
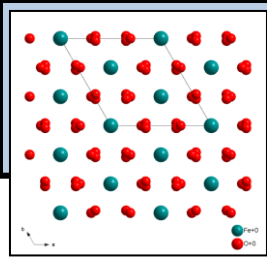
FÁZOVÝ



vysokorozlišovací zobrazení (HRTEM)

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

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]

$R\text{-}\bar{3}c$

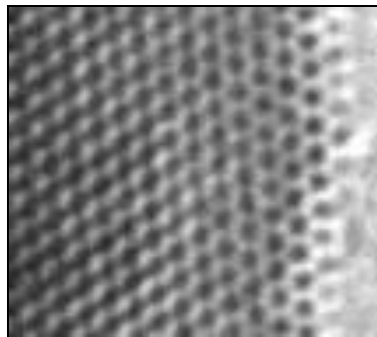
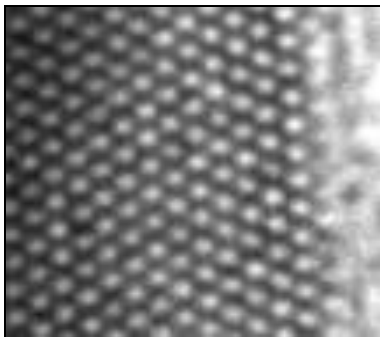
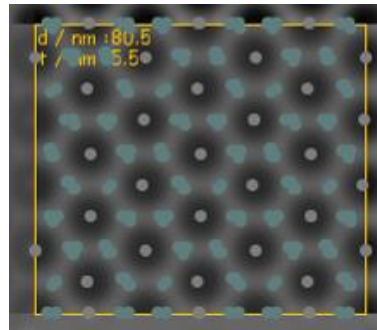
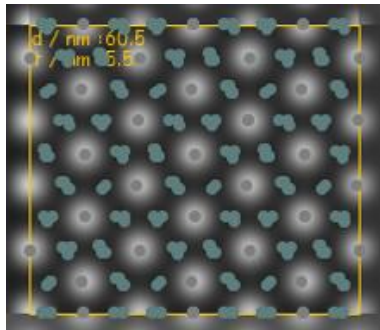
$a = 5.035 \text{ \AA}, c = 13.72 \text{ \AA}$

Simulace

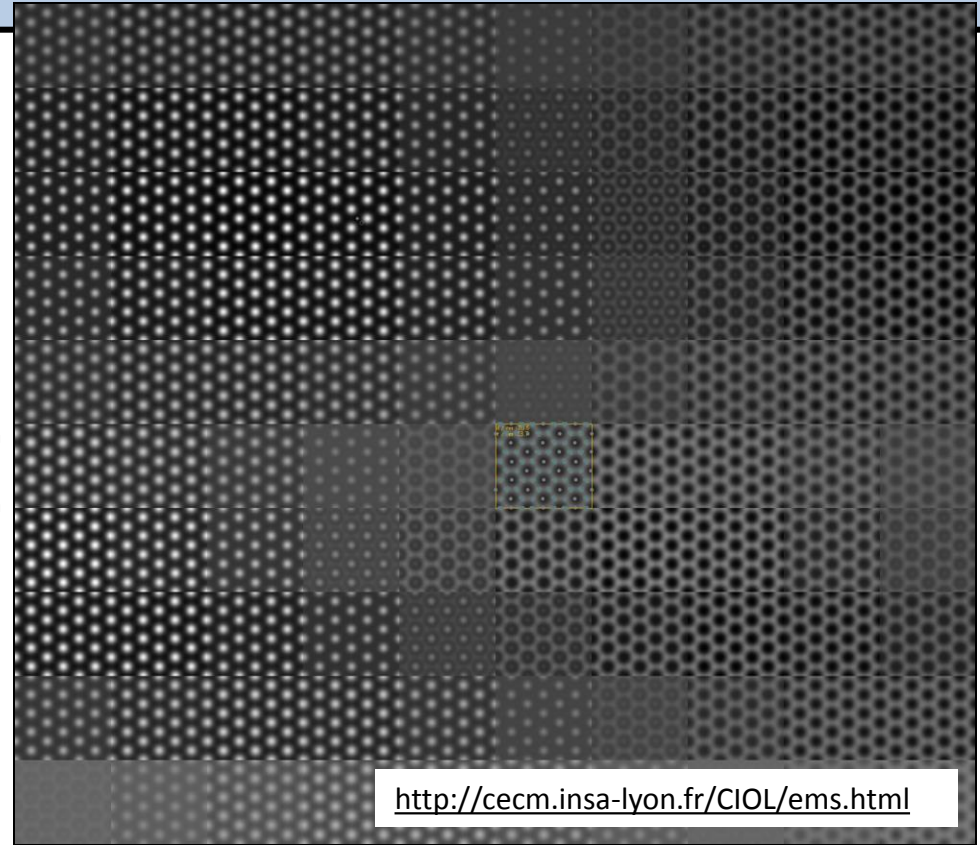
SIMULACE

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

metoda multivrstev
metoda Blochových vln

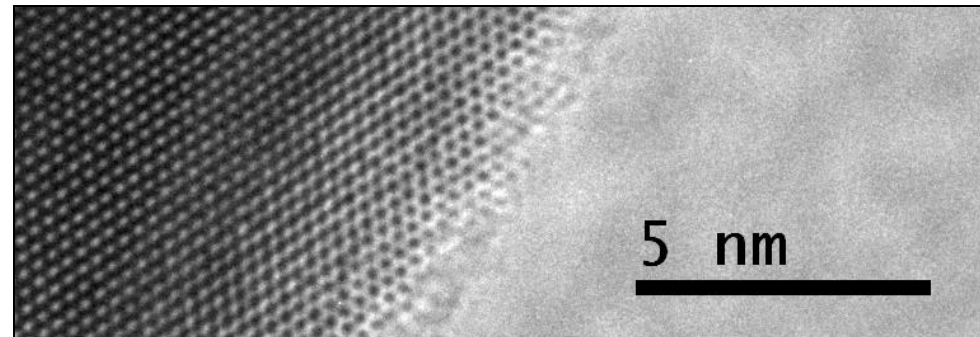


thickness [nm]



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

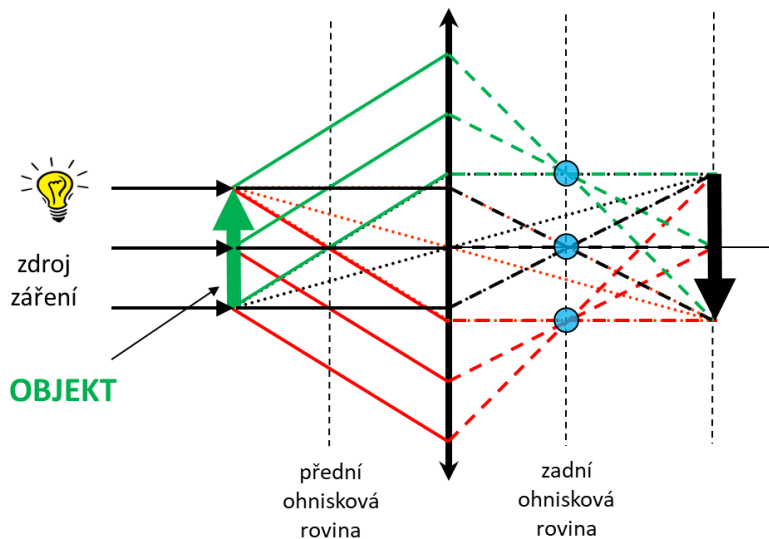
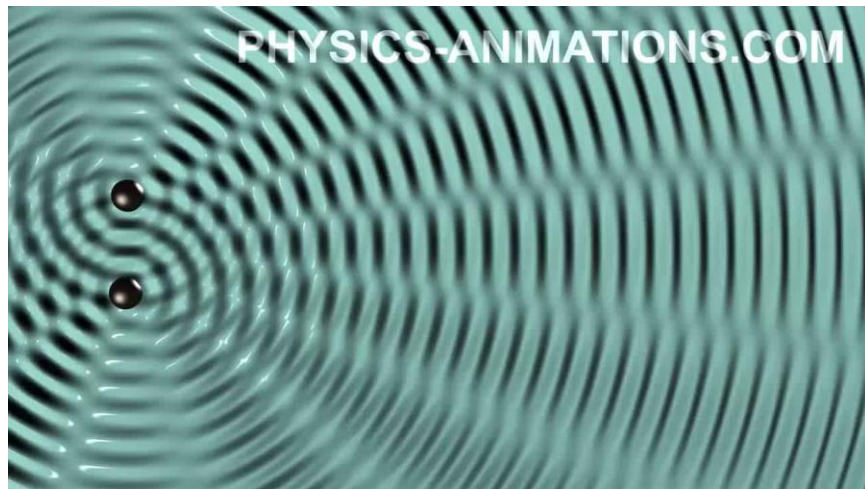
defocus [nm]



DIFRAKCE

struktura vzorku

elektron se chová jako vlna

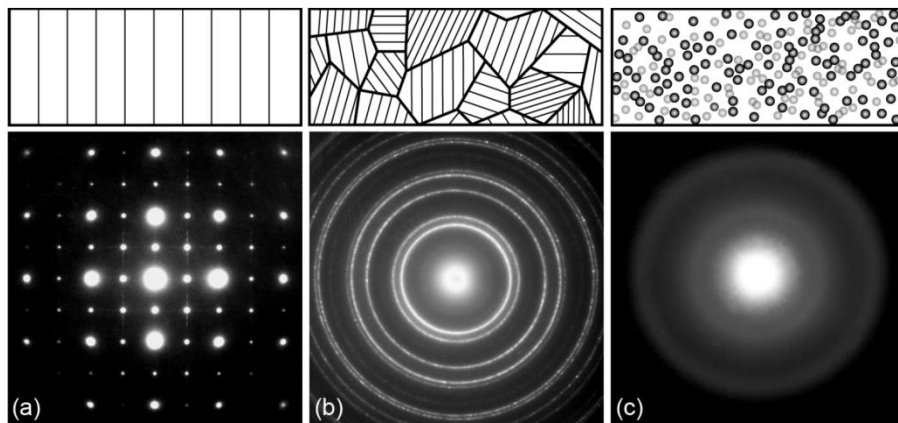


konstruktivní skládání vln
=
zesílení signálu

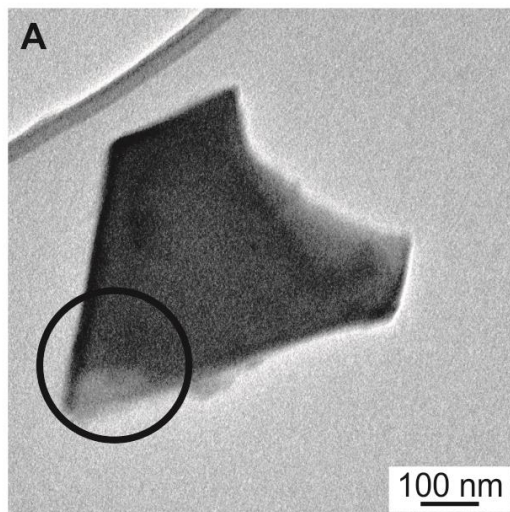
A diagram illustrating constructive interference. Two blue waves and one green wave are shown in phase, with their amplitudes adding together. A yellow smiley face icon is next to the text.

destruktivní skládání vln
=
vyrušení signálu

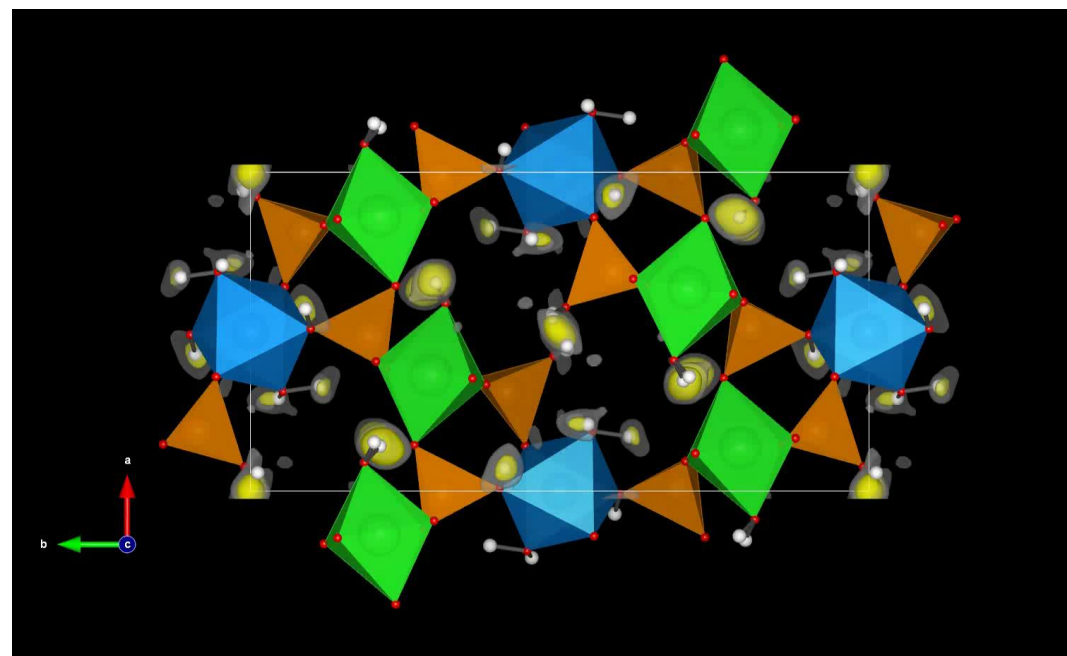
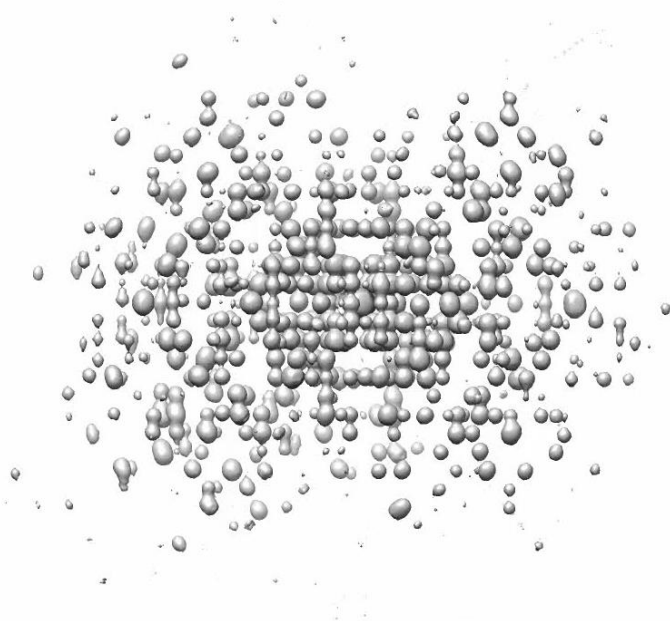
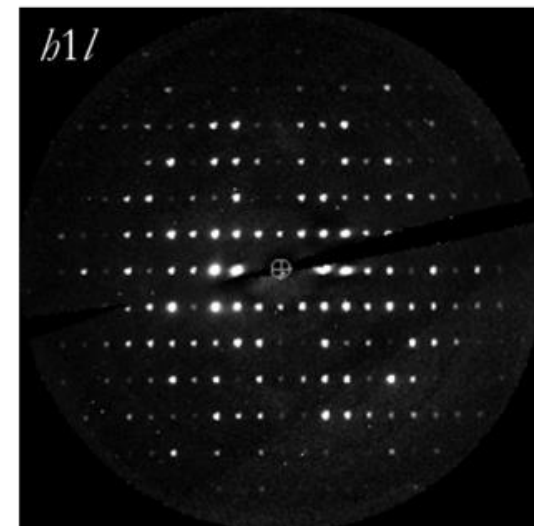
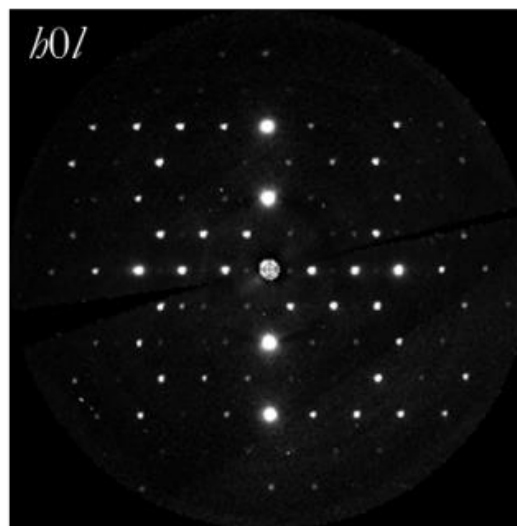
A diagram illustrating destructive interference. A blue wave and a red wave are shown out of phase, with their amplitudes canceling each other out. A yellow frowny face icon is next to the text.



ED – určení struktury nanokrystalů



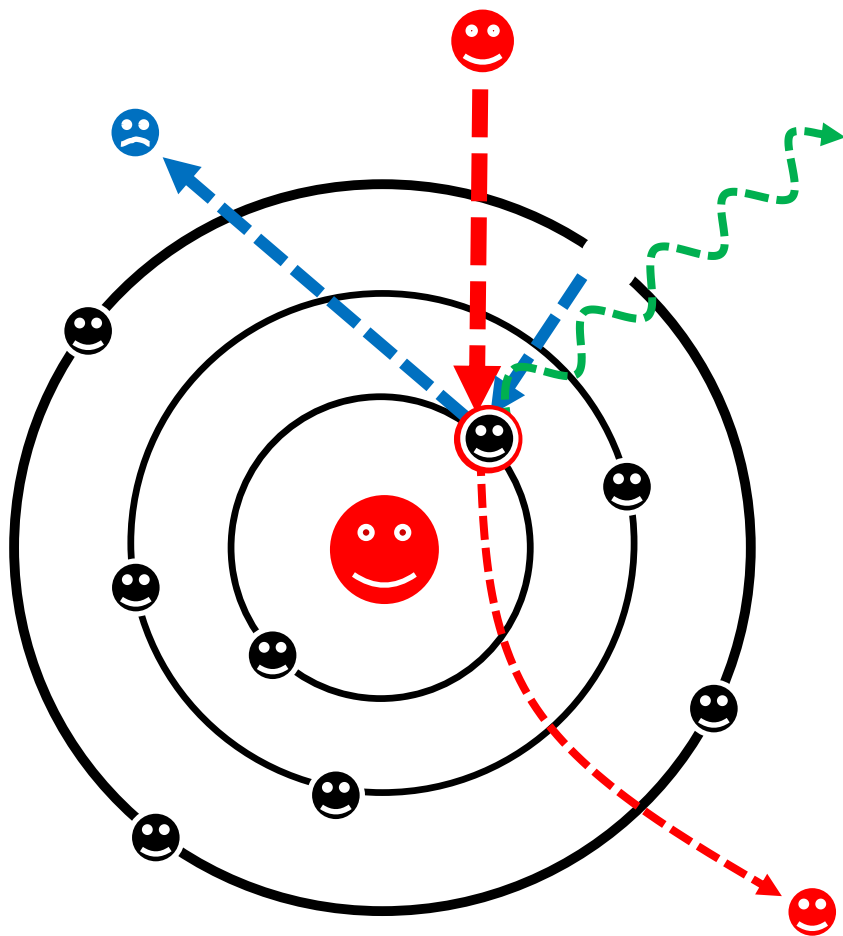
struktura $\text{CoAlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



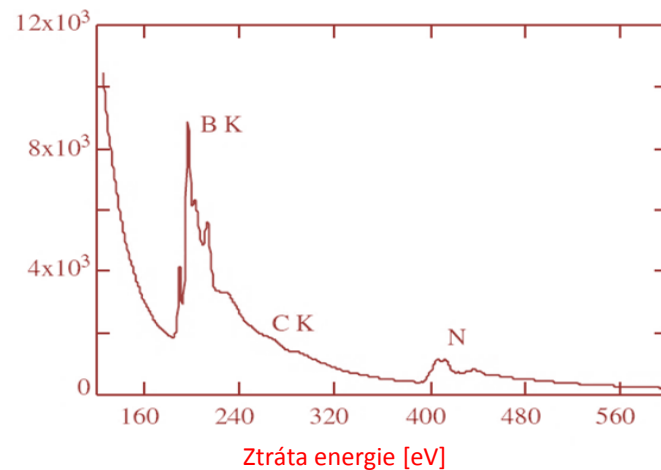
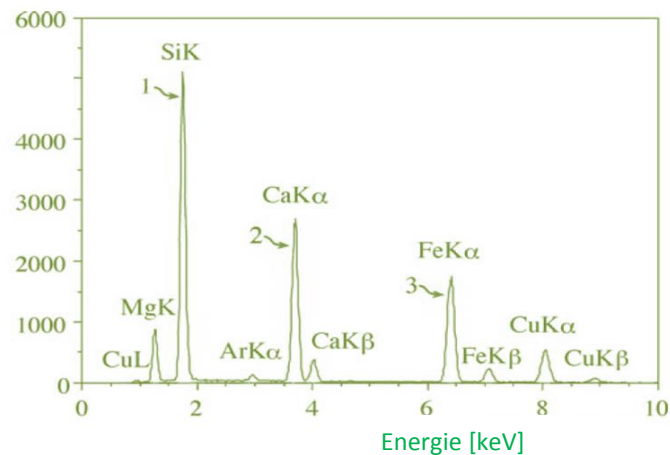
SPEKTROSKOPIE

prvkové složení vzorku

elektron se chová jako částice

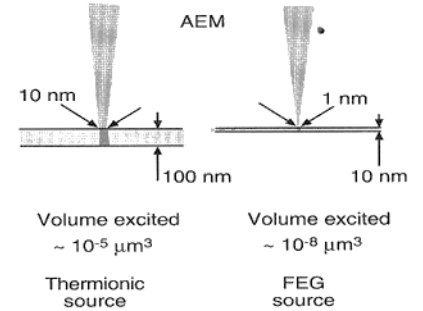
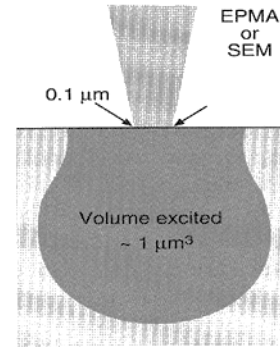
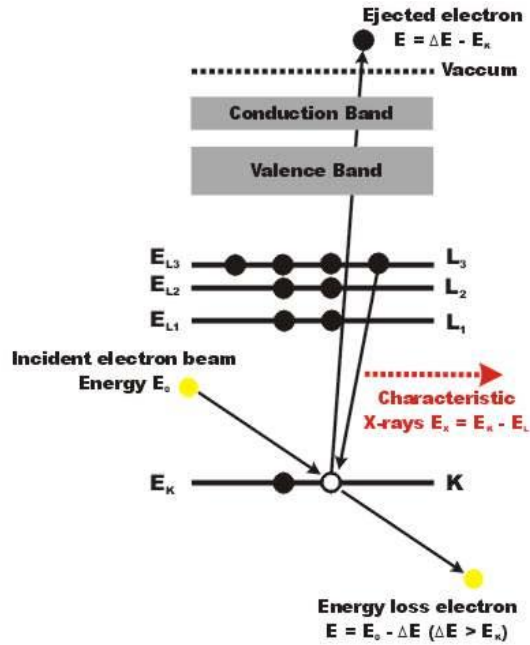


charakterické záření (EDS)



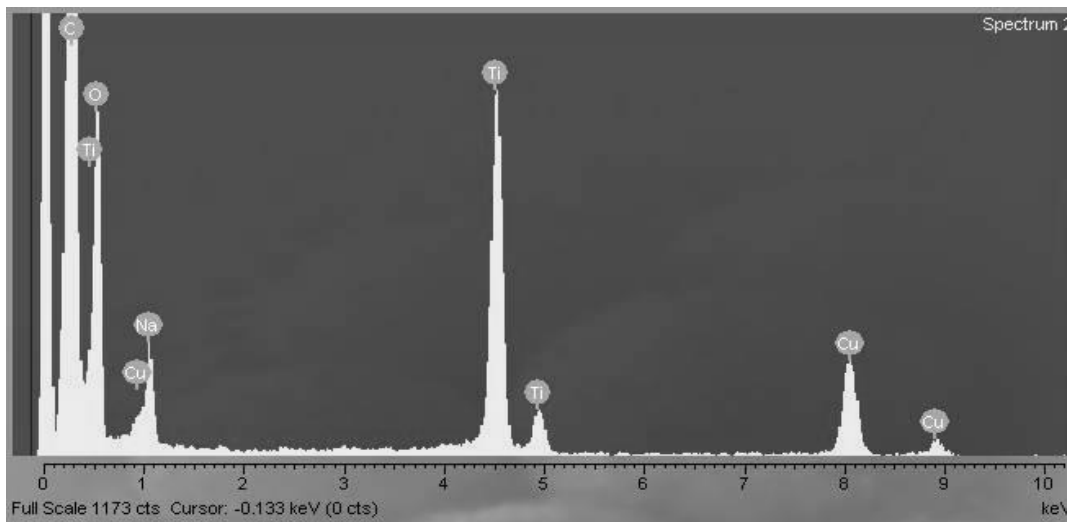
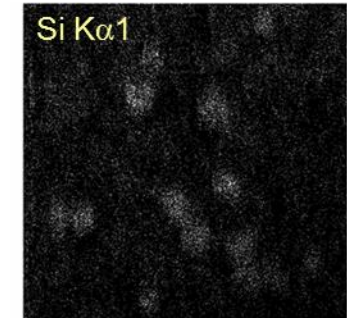
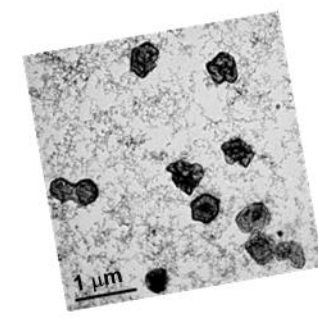
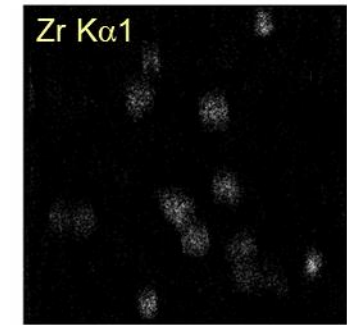
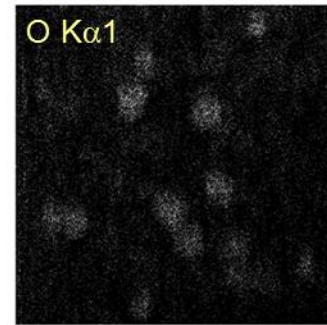
elektrony se ztracenou energií (EELS)

EDS - Energy Dispersive Spectrometry

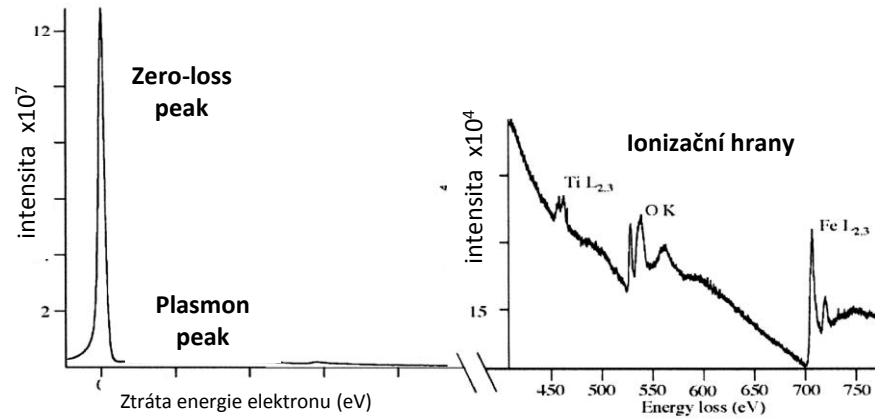
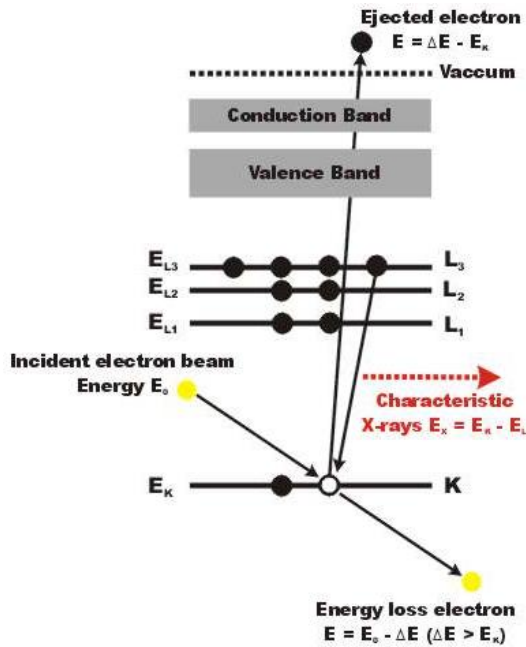
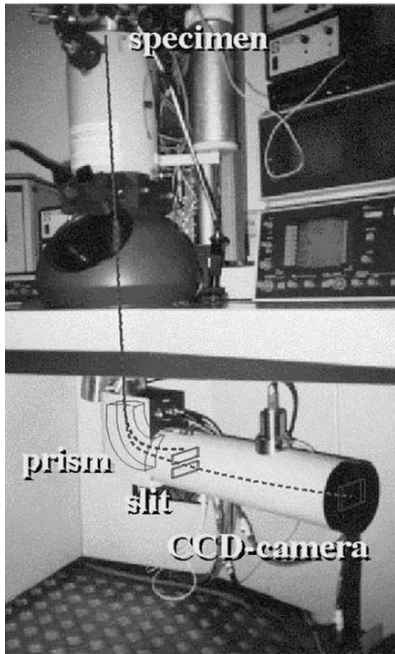


kondenzorové
čočky

vzorek
objektiv

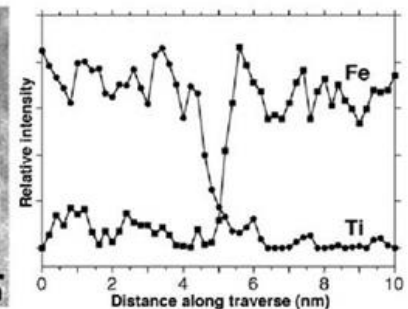
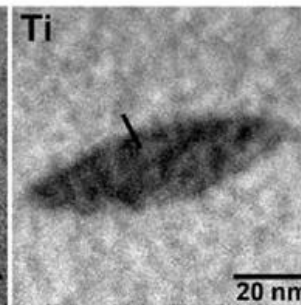
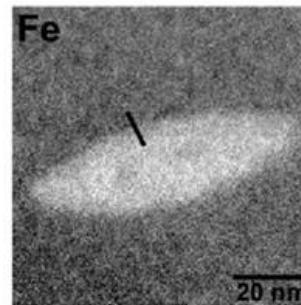
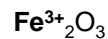
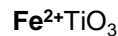
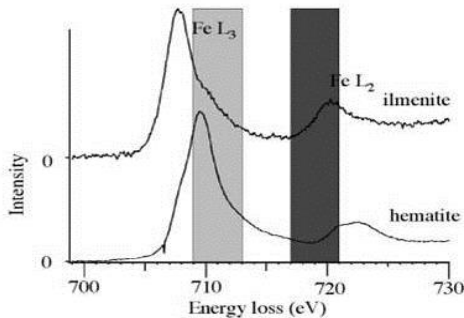


EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy



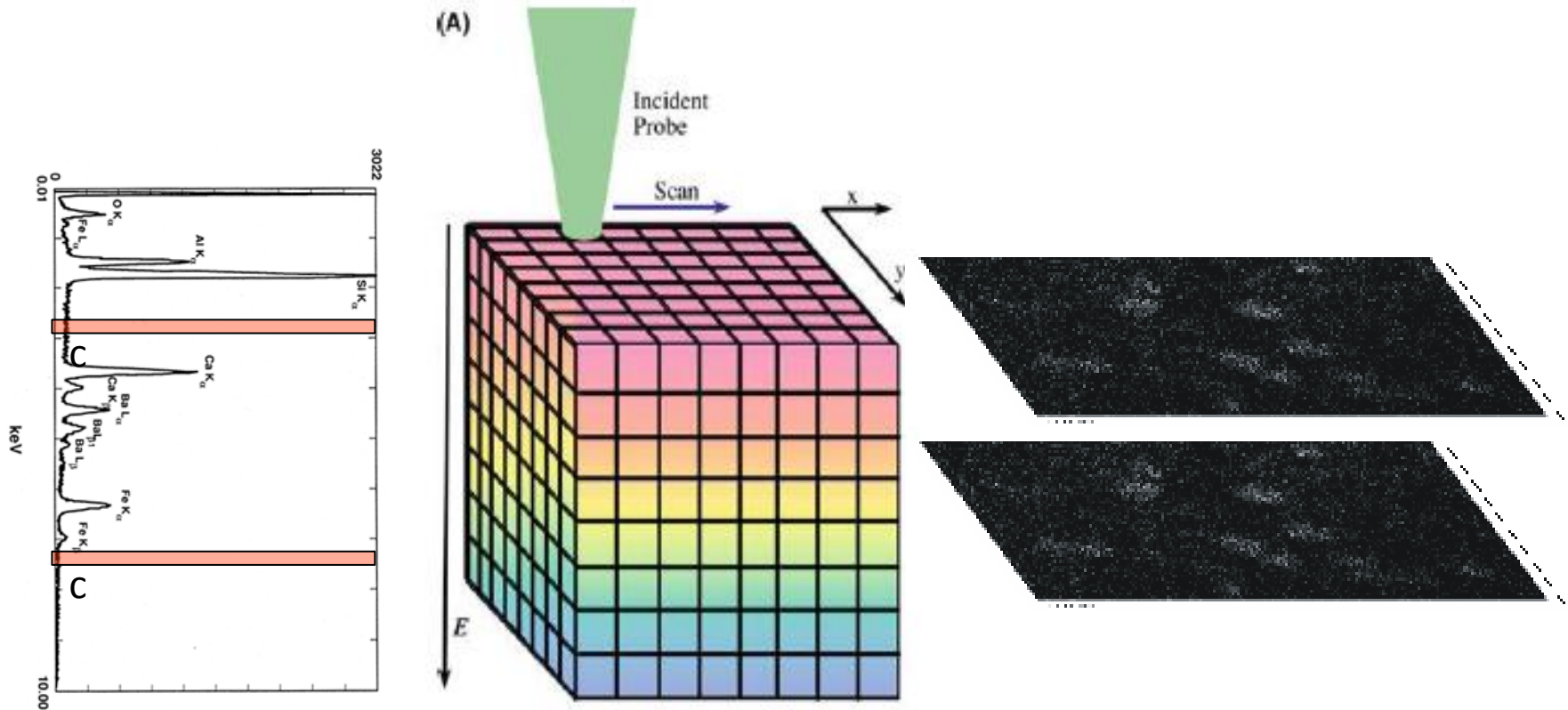
- analýza lehkých prvků
- určení valence
- určení koordinace

EFTEM imaging (energy filtered TEM)



EDS/EELS - mapy

datová kostka (SI - spectrum imaging/EFTEM)



- možnost zpracování po experimentu
- kvantitativní zpracování celého spektra
 - odečtení pozadí, dekonvoluce, určení koncentrace

amplitudový kontrast

Z-kontrast (STEM)

nekoherentní elastický rozptyl elektronů na jádrech atomů

ADF - 20-50 mrad (překryv difrakčním kontrastem)

HAADF - nad 50 mrad ($\sim 3^\circ$)

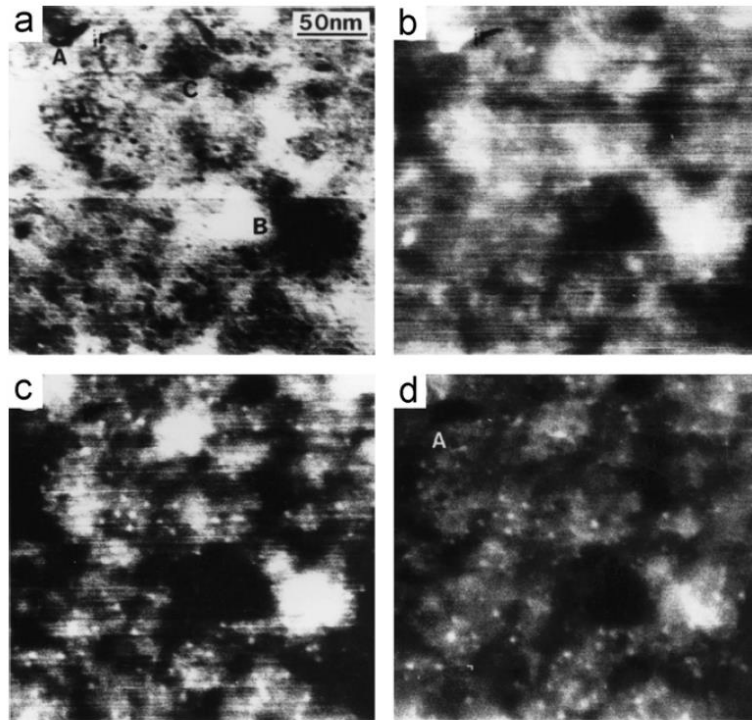
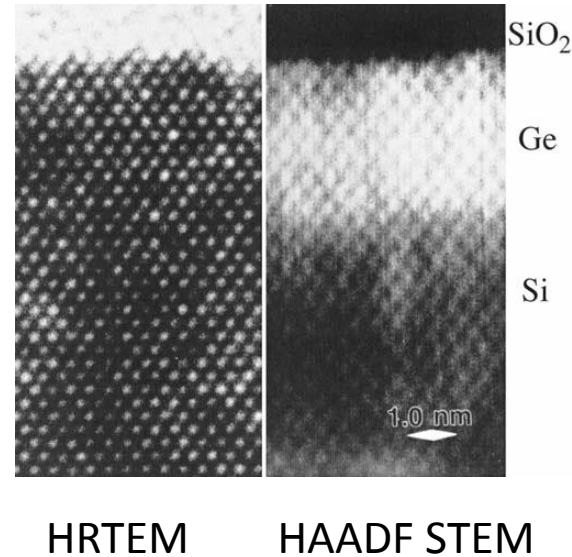


Fig. 2. Images of Pt particles on γ -alumina recorded in (a) bright field, (b) low angle ADF, (c) HAADF and (d) the ratio of high angle to low angle ADF signals. Particle contrast is highest in the HAADF image, reproduced from M.M.J. Treacy, PhD thesis, University of Cambridge, 1979, with permission.

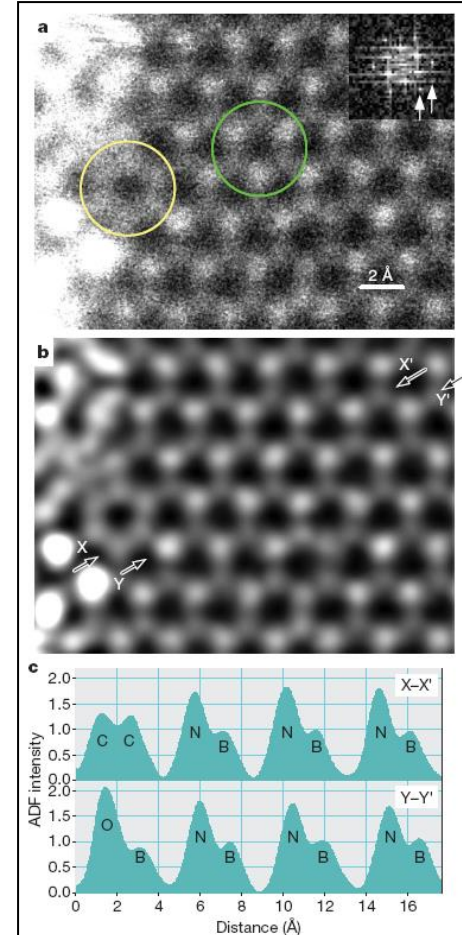
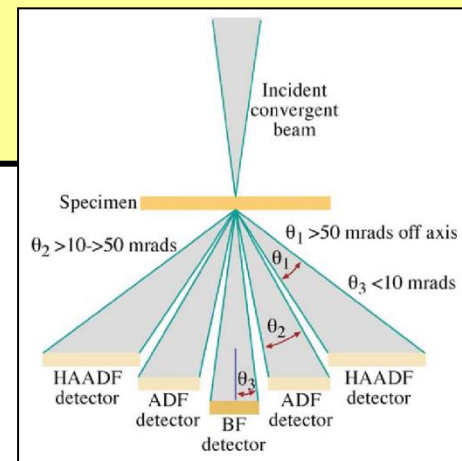


HRTEM

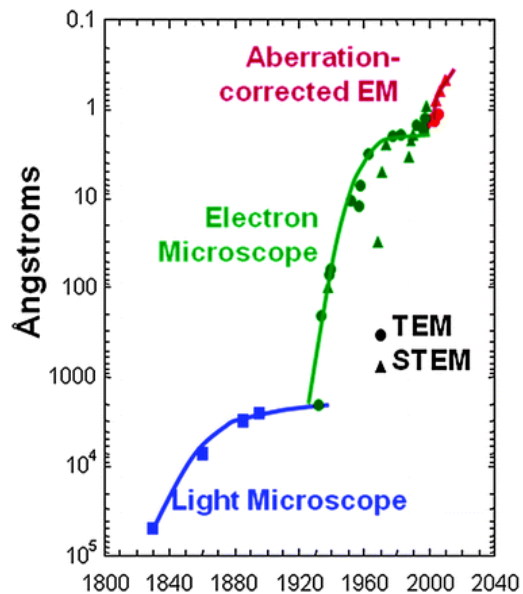
HAADF STEM

Figure 1 | ADF STEM image of monolayer BN. a, As recorded. b, Corrected for distortion, smoothed, and deconvolved to remove probe tail contributions to nearest neighbours. c, Line profiles showing the image intensity (normalized to equal one for a single boron atom) as a function of position in image b along X-X' and Y-Y'. The elements giving rise to the peaks seen in the profiles are identified by their chemical symbols. Inset at top right in a shows the Fourier transform of an image area away from the thicker regions. Its two arrows point to $(11\bar{2}0)$ and $(20\bar{2}0)$ reflections of the hexagonal BN that correspond to recorded spacings of 1.26 and 1.09 Å.

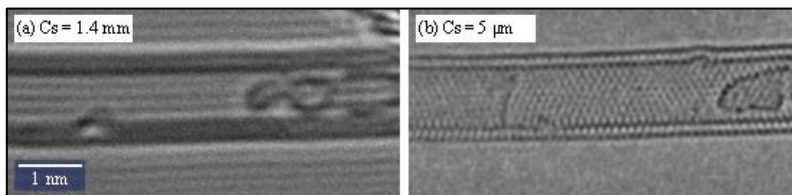
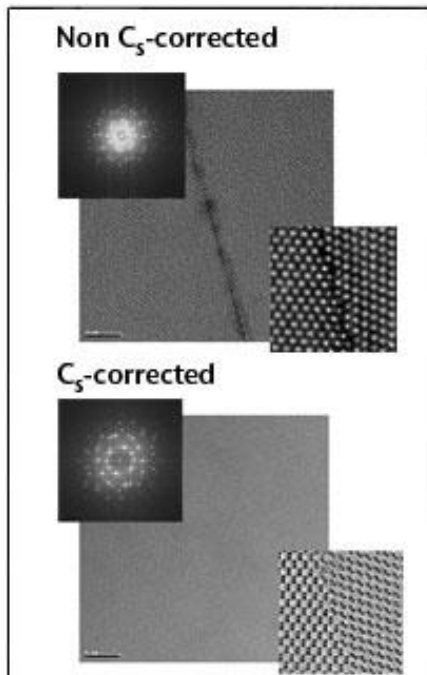
O.L. Krivanek *et al.* Nature 464 (2010) 571–574.



Korigované TEMy



hranice mezi zrny Si



double walled CNT - <http://www.salve-project.de>



Ondřej Křivánek (1950 -)

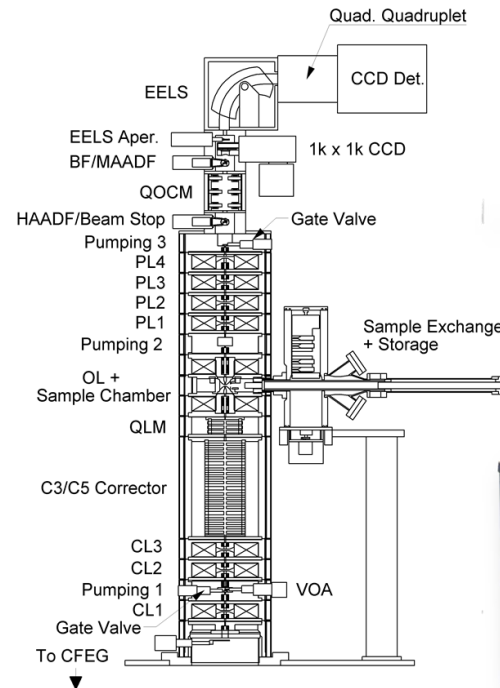
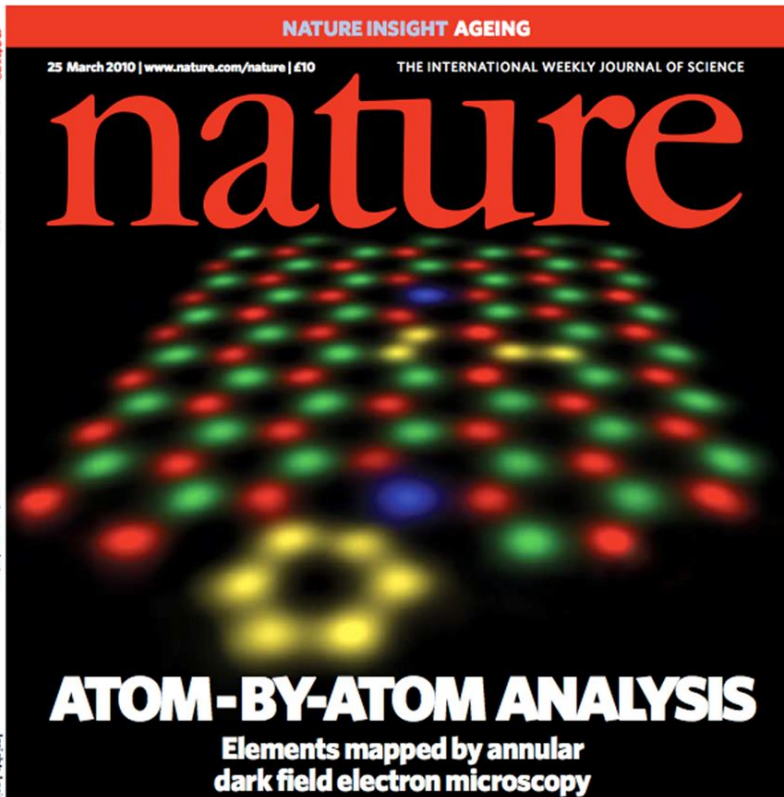


vývoj mikroskopie

- 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



**VŽDY POUŽÍVAT
KOMPLEMENTÁRNÍ TECHNIKY**

"When we see this image we laugh,

*not when we see equivalent (but
more misleading) images in the TEM,*

Hayes

Popis mikroskopu FEI Tecnai F20

