



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Β. Μπίνας, Γ. Κυριακίδης
Τμήμα Φυσικής



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται στην άδεια χρήσης Creative Commons και ειδικότερα

Αναφορά – Μη εμπορική Χρήση – Όχι Παράγωγο Έργο 4.0 Ελλάδα

(Attribution – Non Commercial – Non-derivatives 4.0 Greece)



CC BY-NC-ND 4.0 GR

[ή επιλογή ενός άλλου από τους έξι συνδυασμούς]

[και αντικατάσταση λογότυπου άδειας όπου αυτό έχει μπει (σελ. 1, σελ. 2 και τελευταία)]

- Εξαιρείται από την ως άνω άδεια υλικό που περιλαμβάνεται στις διαφάνειες του μαθήματος, και υπόκειται σε άλλου τύπου άδεια χρήσης. Η άδεια χρήσης στην οποία υπόκειται το υλικό αυτό αναφέρεται ρητώς.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

ΔΡ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΜΠΙΝΑΣ

*Post Doc Researcher, Chemist
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Email: binasbill@iesl.forth.gr
Thl. 1269*

Crete Center for Quantum Complexity and
Nanotechnology
Department of Physics, University of Crete

Transparent Conductive Materials (Head prof. G. Kiriakidis)
Institute of Electronic Structure & Laser – IESL
Foundation for Research and Technology - FORTH

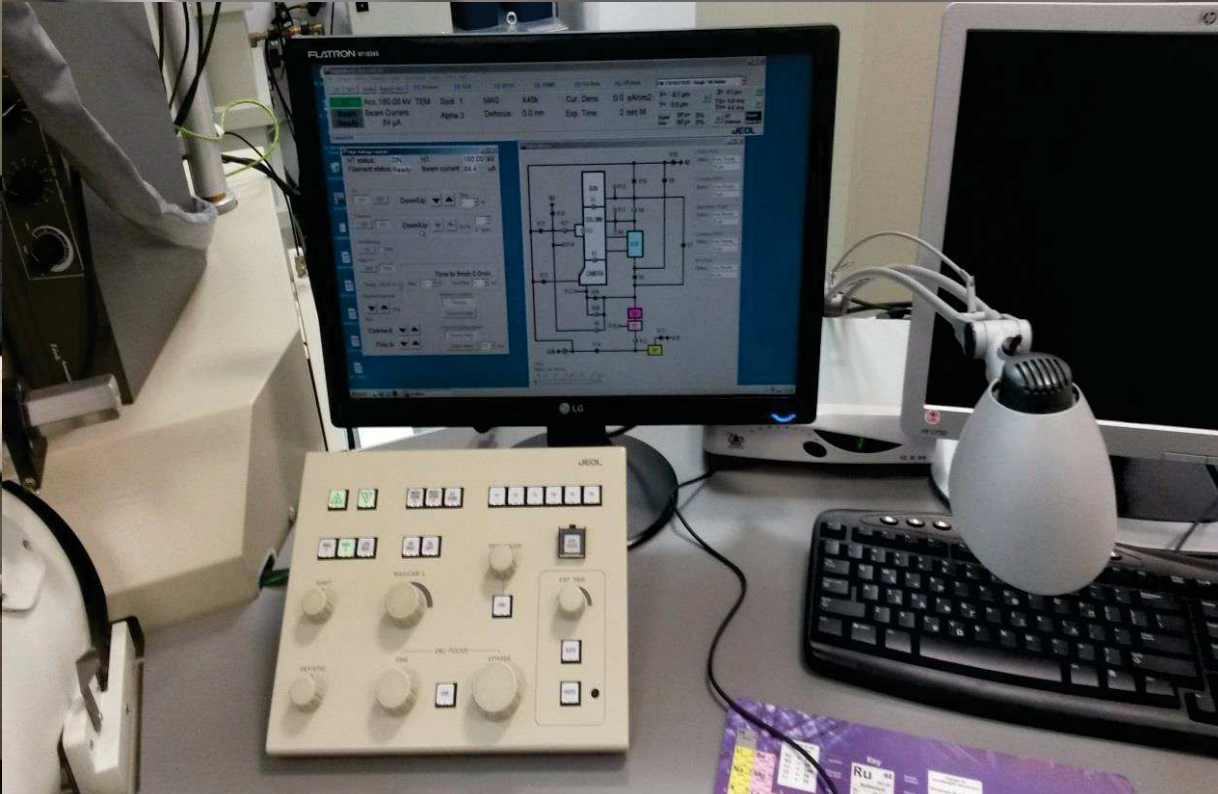
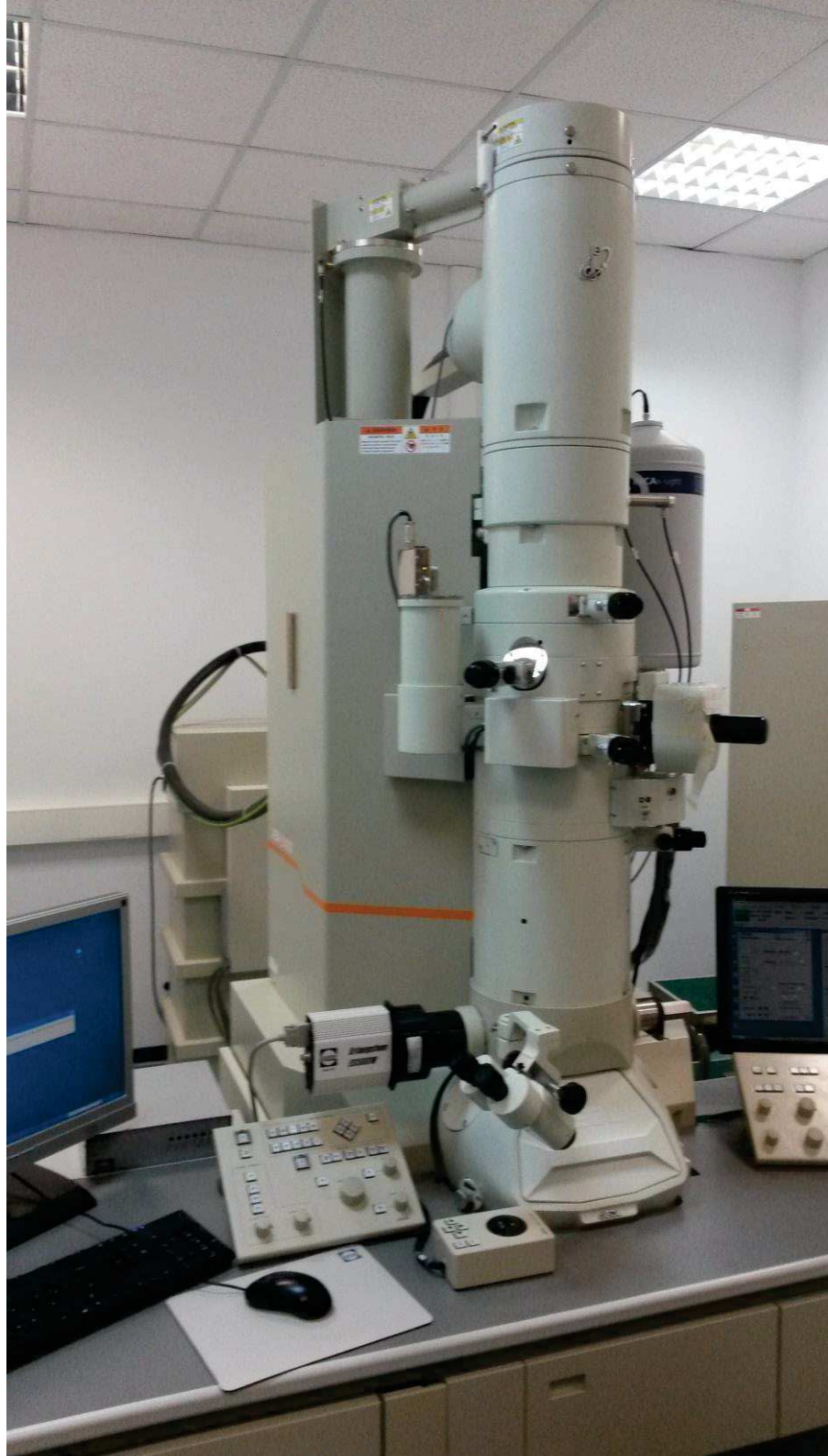


Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης *Transition Electron Microscopy TEM*



Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης *Transition Electron Microscopy TEM*

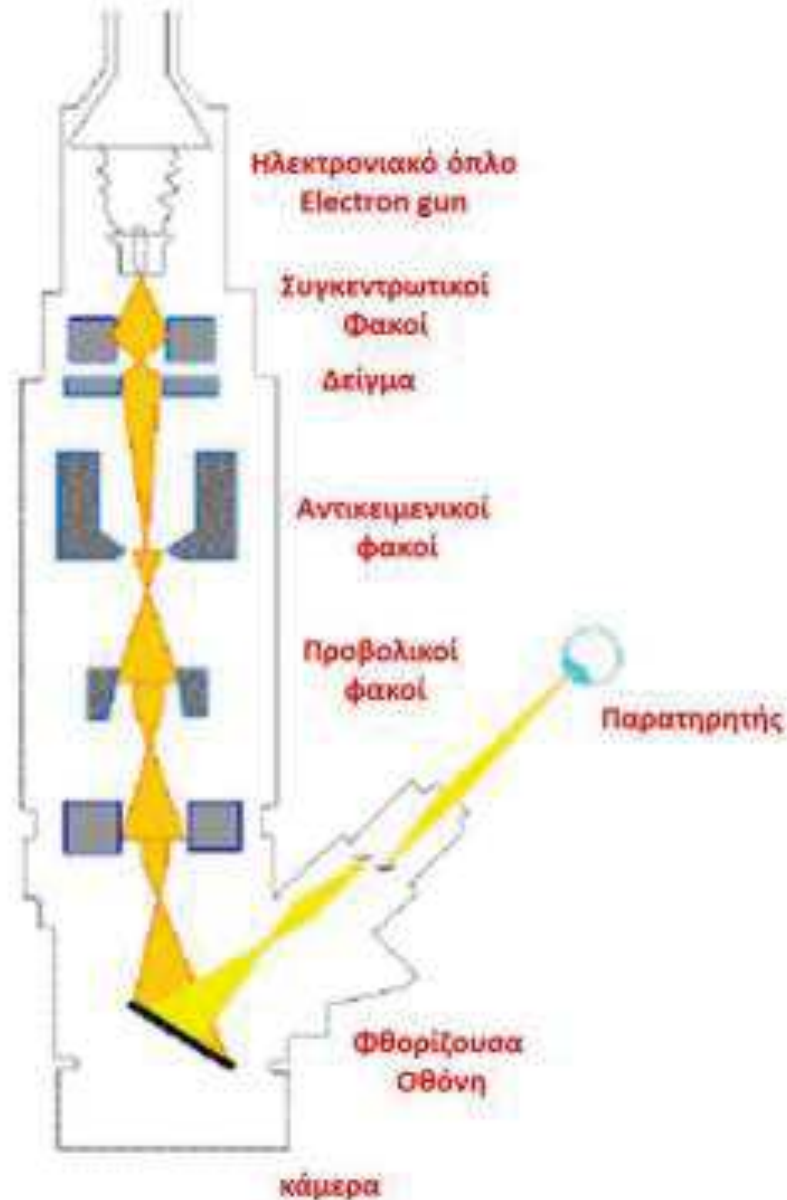






Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Ανατομία TEM





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Κατασκευή Φακών

- **Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί**
- > 12 κιλά βάρος και η εξωτερική τους διάμετρος 15 – 20 cm
- Αύξηση της ισχύος των φακών οδηγεί σε κατανάλωση μεγάλων ρευμάτων και κατ'επέκταση σε **ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών**, πράγμα που οδηγεί σε χρήση συστήματος ψύξης
- Τα εξαρτήματα που αποτελούν τους φακούς είναι κατασκευασμένα και τοποθετημένα σε θέσεις με ακρίβεια μικρού του μέτρου και με τέτοιον τρόπο ώστε ο αστιγματισμός να είναι ελάχιστος



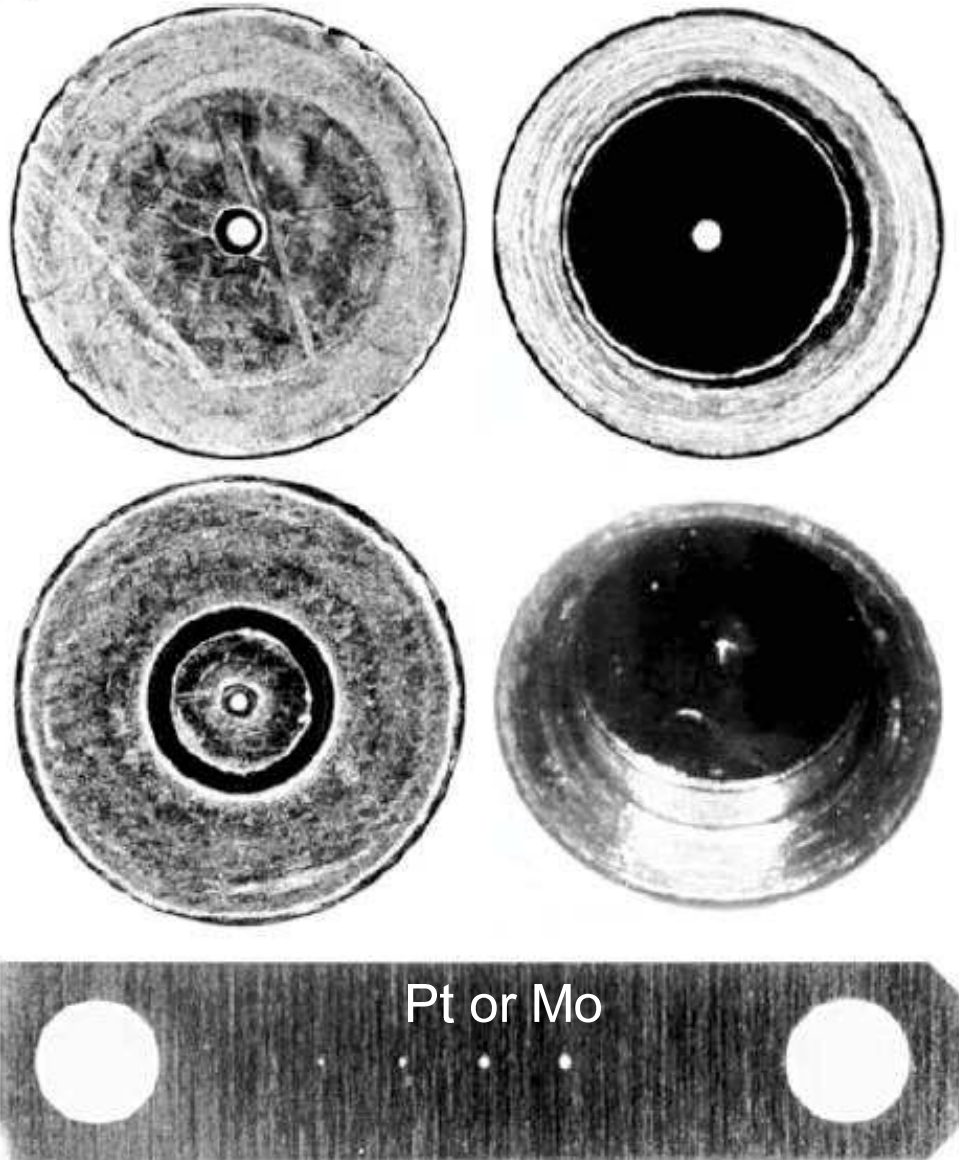


Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

(B)

Φυσικά Διαφράγματα Φακών

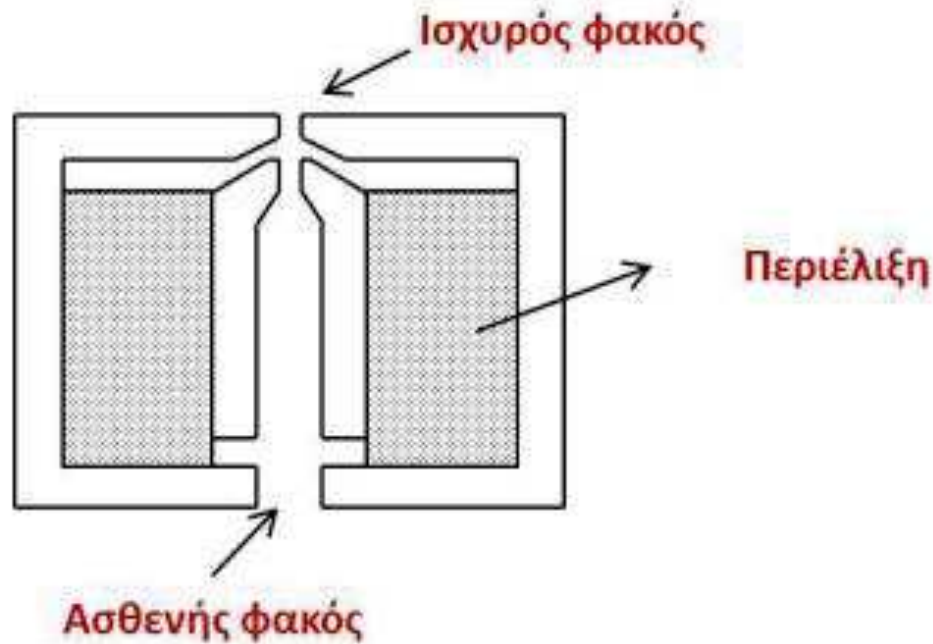
- Φυσικά διαφράγματα περιορισμού δέσμης έχουν όλοι οι φακοί
- Τοποθετούνται πολύ κοντά στους πόλους (Σταθερά ή κινητά)
- Ακριβής θέση για την σωστή ευθυγράμμιση
- Πλατίνα ή μολυβδαίνιο με σχήμα δίσκο, διάμετρος $\sim 3\text{mm}$, πάχος 0.5mm και άνοιγμα οπής $10\mu\text{m} - 500\mu\text{m}$
- Τα πιο σημαντικά είναι του συμπυκνωτή και του αντικειμενικού





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Διπλοί Φακοί



- Για μεγαλύτερη ακρίβεια ευθυγράμμισης κατασκευάζονται οι διπλοί φακοί

Πλεονέκτημα

Ρυθμίζοντας μόνο το άνοιγμα του πάνω και του κάτω μέρους μπορούμε να έχουμε έναν ισχυρό φακό και έναν διορθωτικό ασθενή συγχρόνως. Συνήθως χρησιμοποιείται πριν το αντικείμενο.

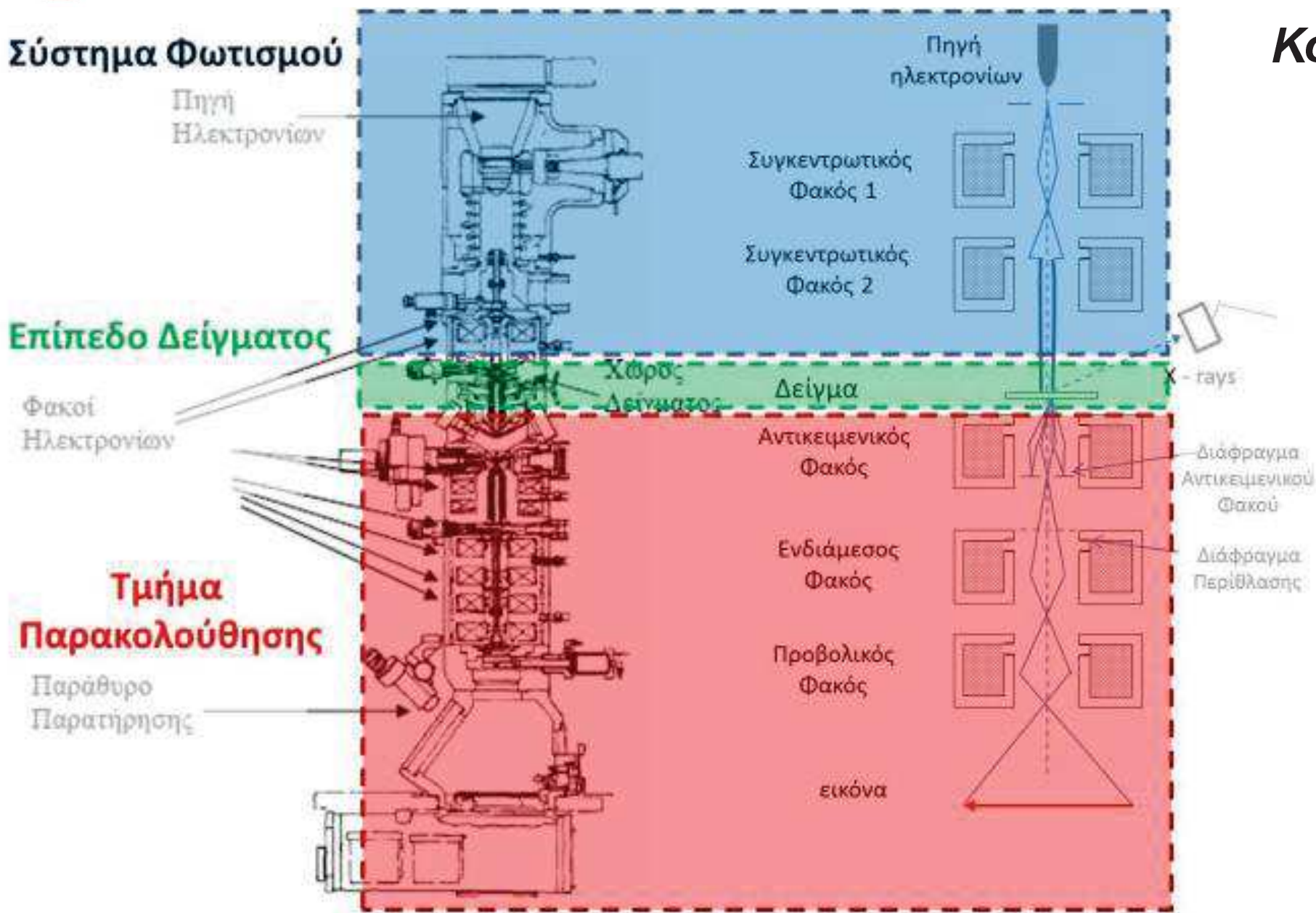
Μειονέκτημα

Μη ανεξάρτητος έλεγχός τους



Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

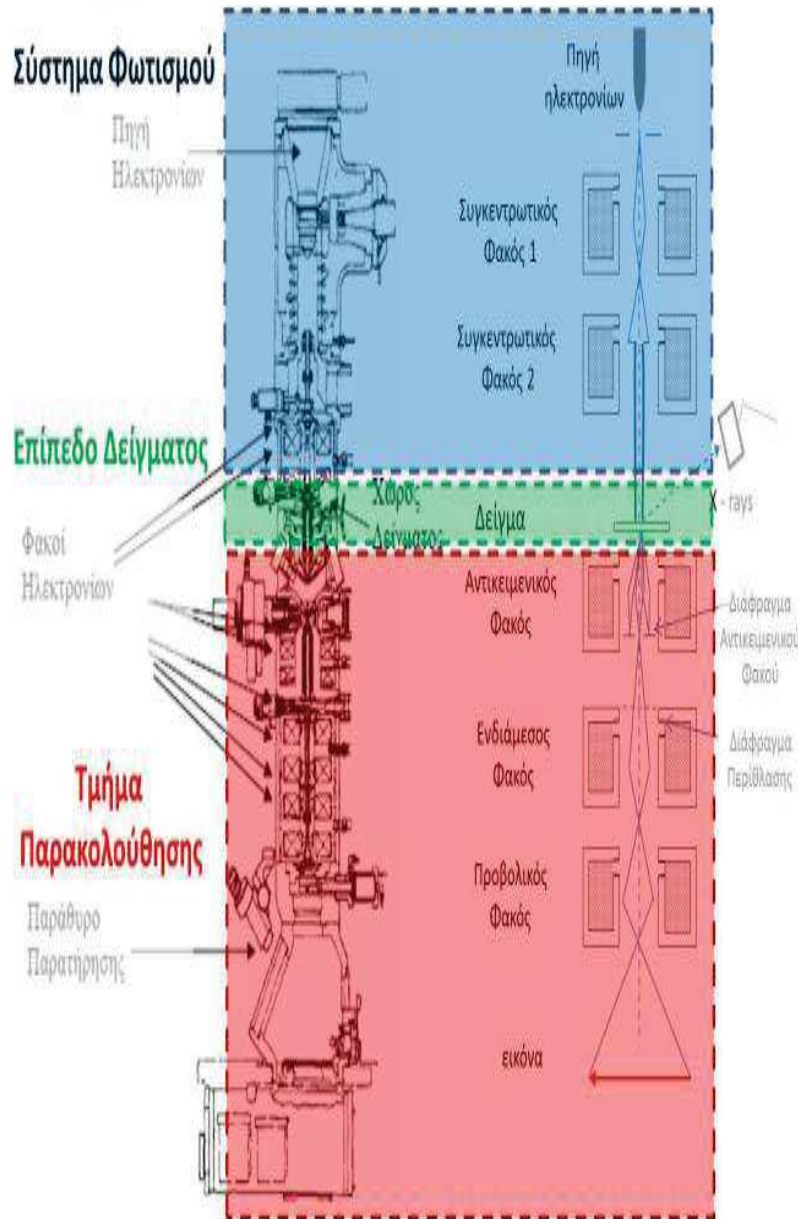
Κολώνα





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

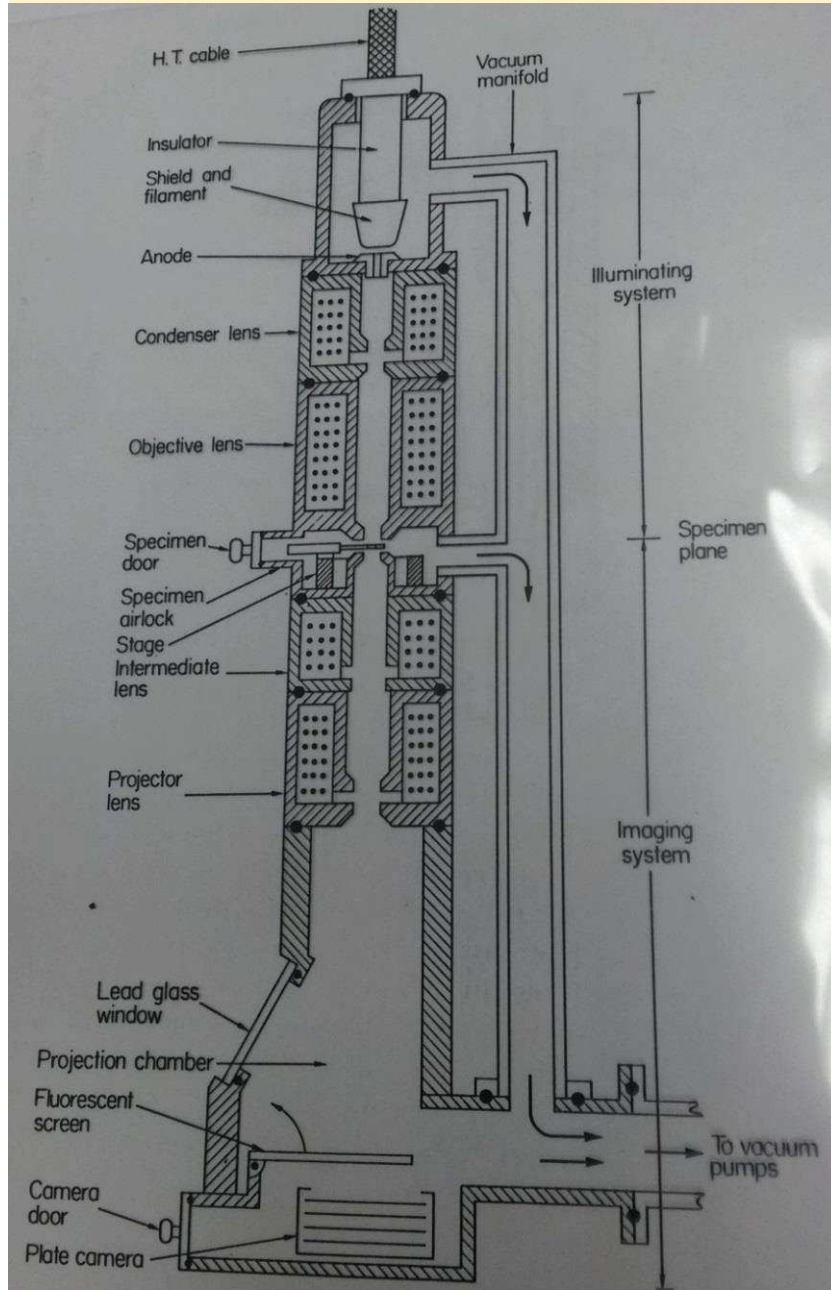
Κολώνα



- Η κολώνα στα μεγάλης Δ.Ι. Η/Μ είναι κατακόρυφη για μεγαλύτερη ευστάθεια και αντοχή σε κραδασμούς και καλύτερη στεγανότητα κενού
- Ο αριθμός των φακών είναι 2 – 6

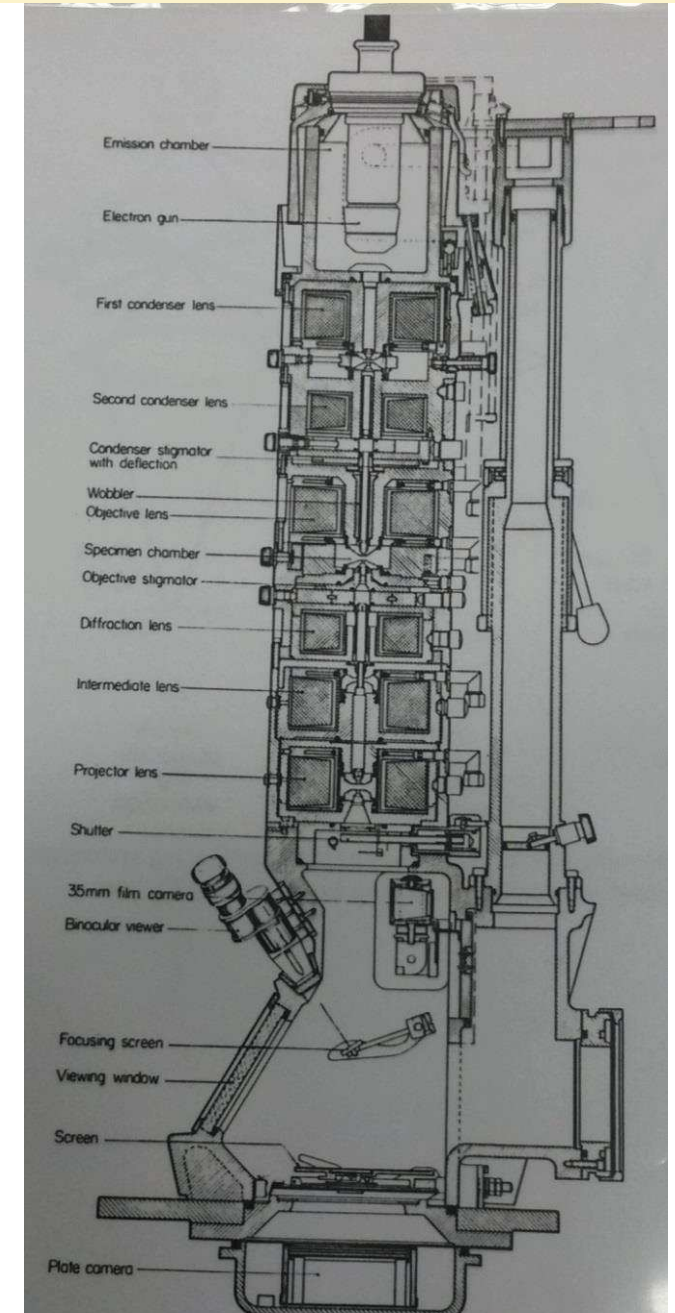
Μέτριας απόδοσης Η/Μ με 4 φακούς

(1 συμπυκνωτή και 3 (αντικειμενικό, ενδιάμεσο και προβολικό)



Μεγάλης απόδοσης Η/Μ με 6 φακούς

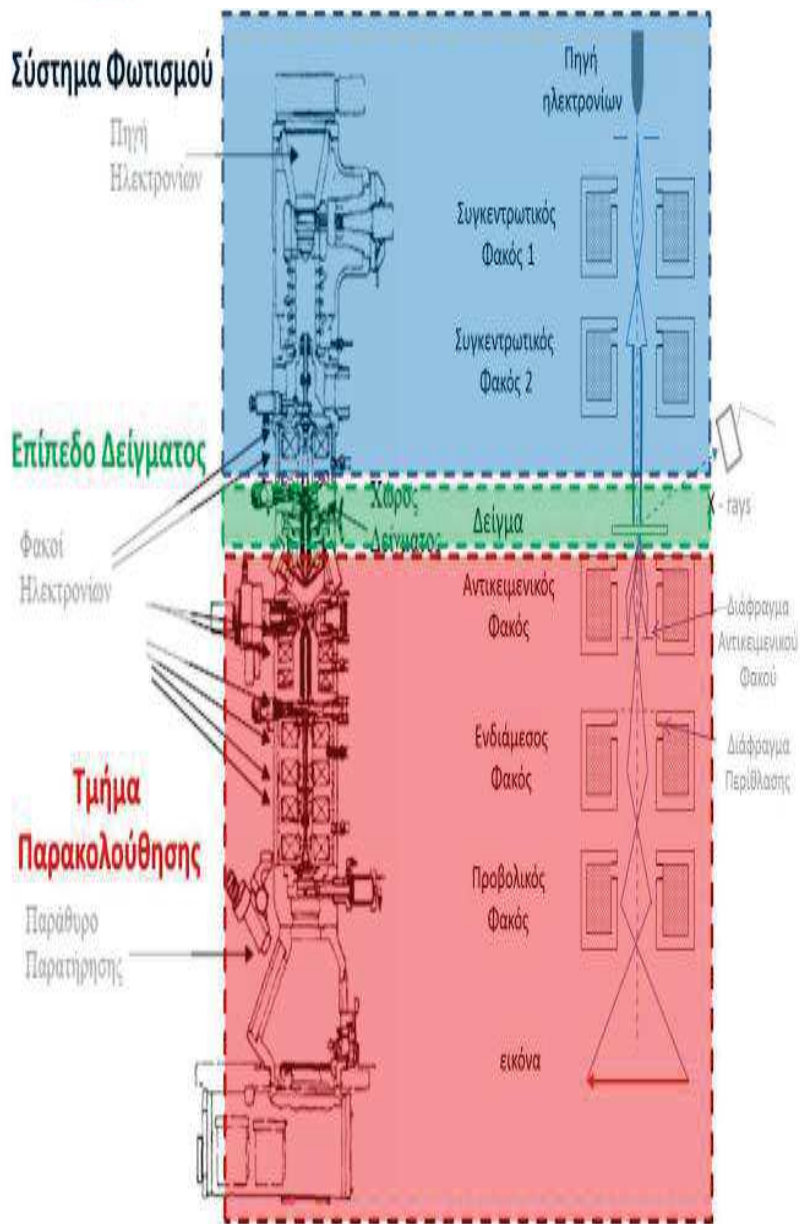
(2 συμπυκνωτές και 4 (αντικειμενικό, περιθλασιακό, ενδιάμεσο και προβολικό)





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Σύστημα φωτισμού



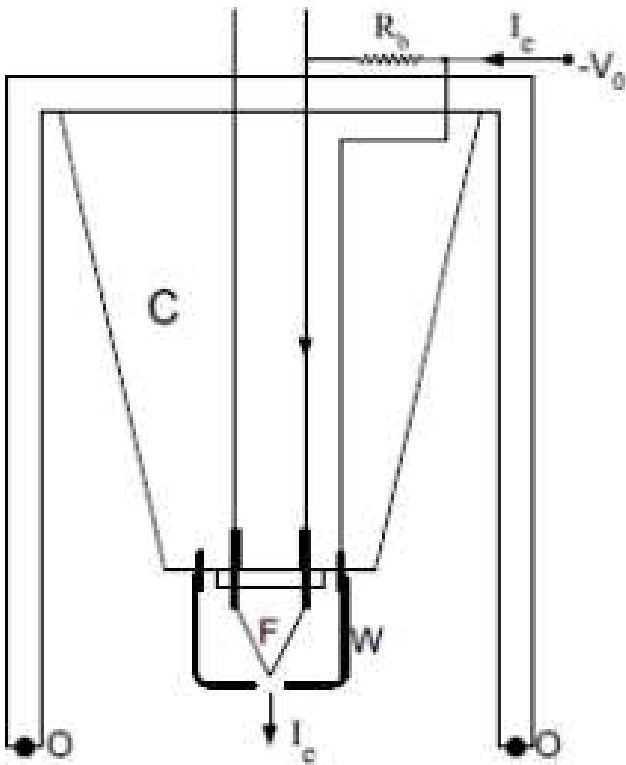
Αποτελείται από την **πηγή των ηλεκτρονίων** ή όπως συνήθως λέγεται το ηλεκτρονικό όπλο (electron gun) που παράγει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, και το **σύστημα του συμπυκνωτή** που συλλέγει και κατευθύνει τα ηλεκτρόνια πάνω στο δείγμα.

Η φωτεινότητα του τελικού ειδώλου **εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων** (ή την πυκνότητα των ηλεκτρονίων) που μπορεί να ρυθμιστεί είτε από πηγή είτε από εστίαση του ή των φακών του συμπυκνωτή, αλλάζοντας έτσι και την περιοχή φωτισμού.



Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Σύστημα φωτισμού - Κάθοδος

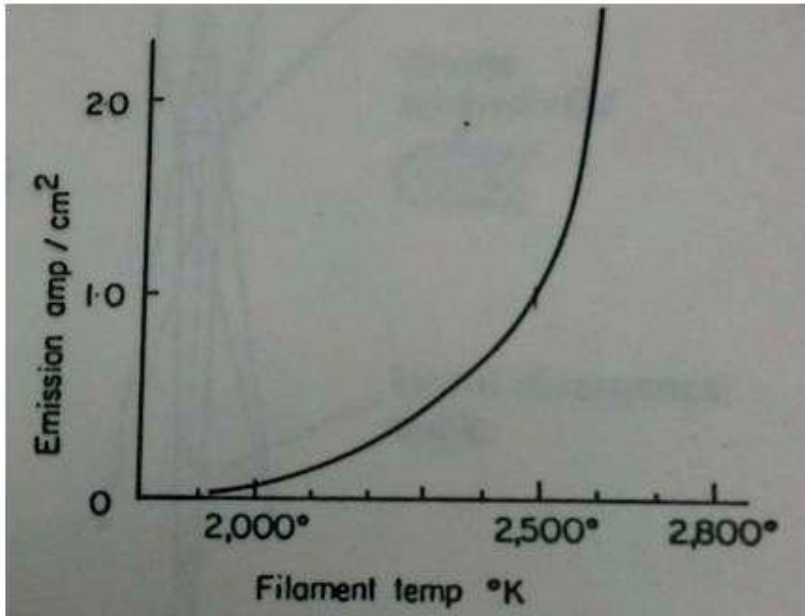


- **Μεταλλικό ηλεκτρόδιο**
- Χαρακτηριστικό όλων των μετάλλων είναι ότι περιέχουν ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία αν και ελεύθερα να κινηθούν μέσα στο μέταλλο δεν μπορούν από μόνα τους να περάσουν την επιφάνεια του μετάλλου και να φύγουν επειδή έλκονται πίσω από τα θετικά ιόντα.
- Αύξηση της θερμοκρασίας του μετάλλου οδηγεί τα ηλεκτρόνια να έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια και να διαφεύγουν σχηματίζοντας ένα νέφος ηλεκτρονίων
θερμιονική εκπομπή



Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Σύστημα φωτισμού - Κάθοδος



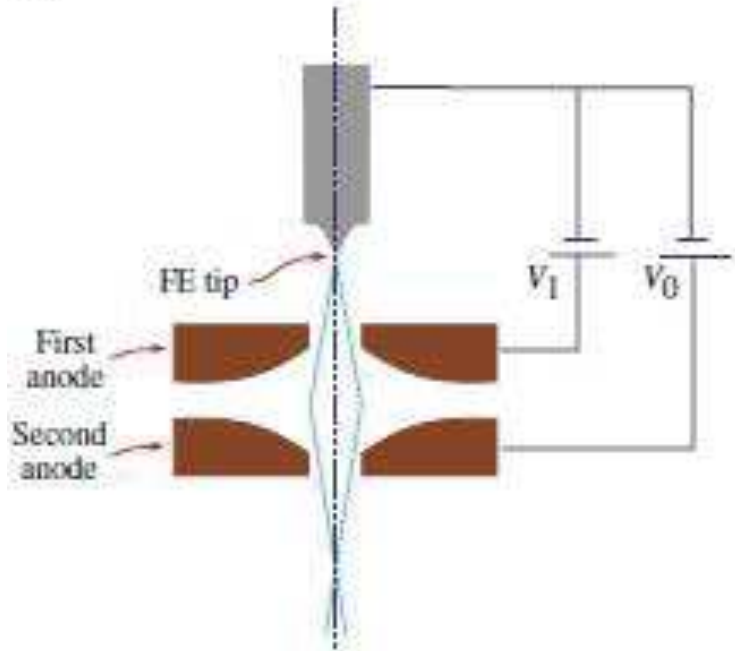
Συνάρτηση ρεύματος /cm² δηλαδή των ηλεκτρονίων, ως προς την θερμοκρασία για ένα νήμα (κάθοδο) βολφραμίου

- Για να απελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να καταναλωθεί κάποιο έργο το οποίο ονομάζεται **έργο εξόδου** και είναι χαρακτηριστικό κάθε μετάλλου.
- Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται (n) είναι συνάρτηση επομένως, του έργου εξόδου (w) σύμφωνα με την σχέση

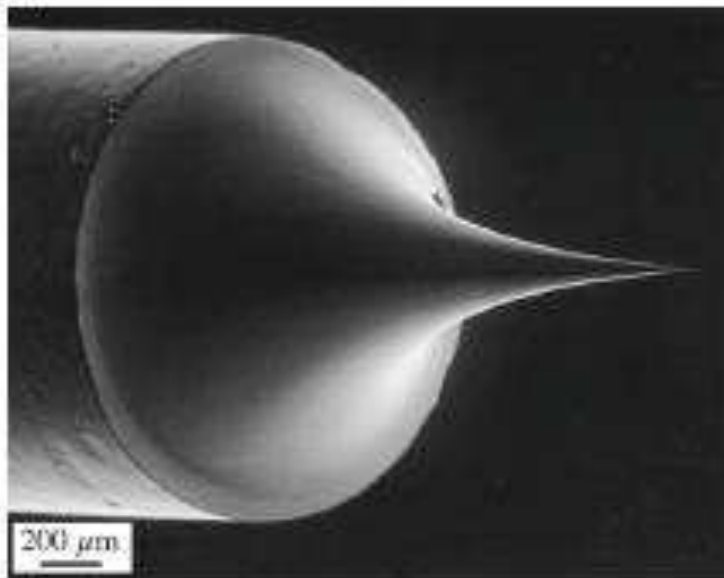
$$n = A \times T^2 \times e^{-W/kT}$$

Όπου, A και K είναι σταθερές και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία του μετάλλου

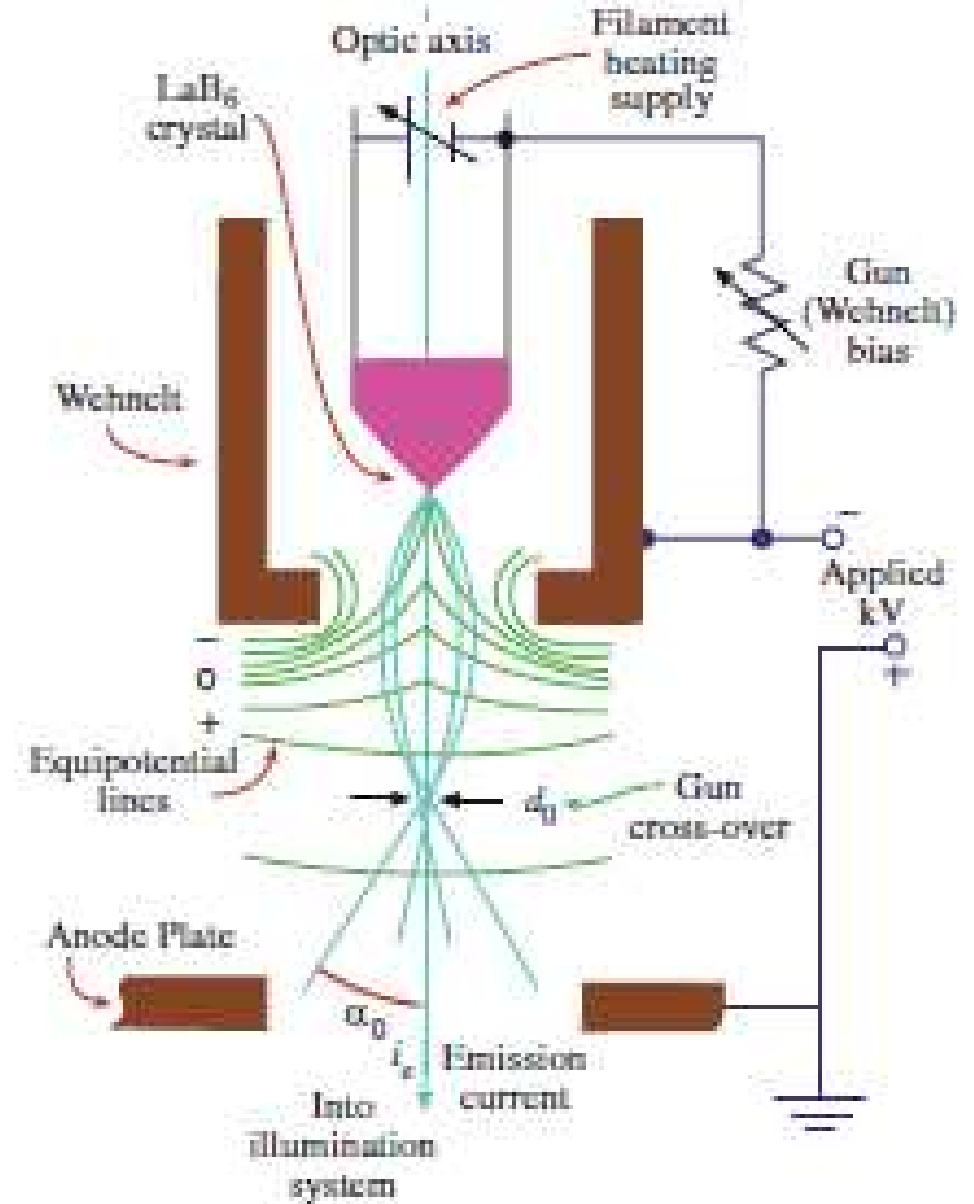
(A) Field emission guns



(B)



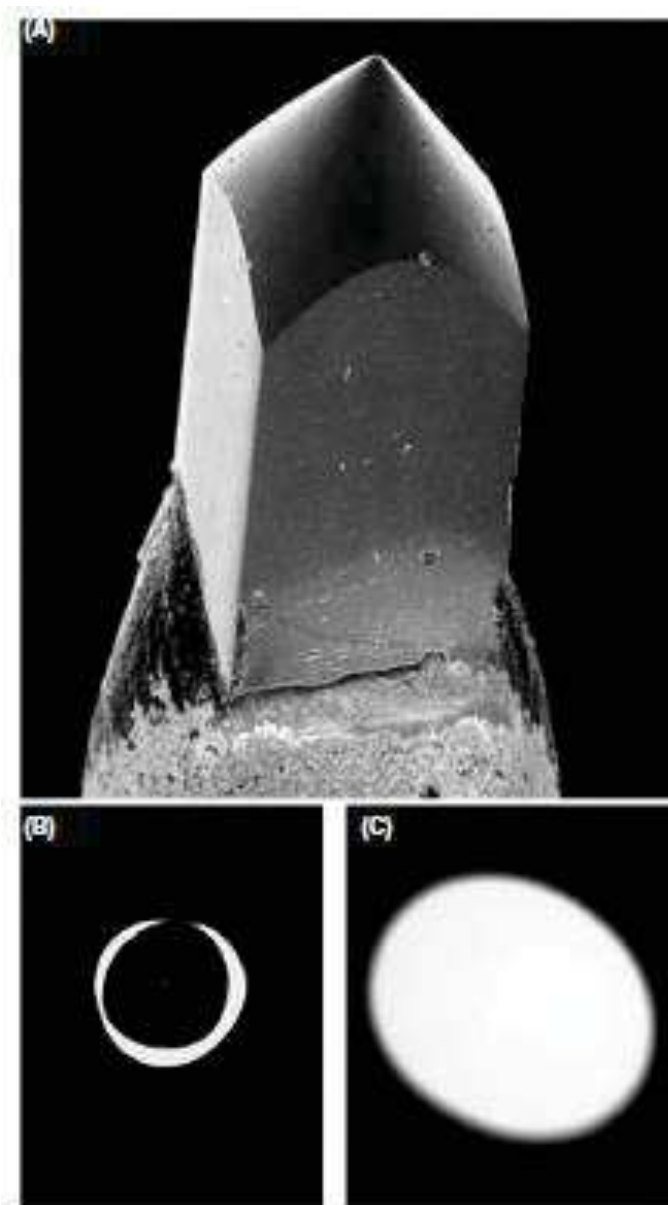
Thermionic guns





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

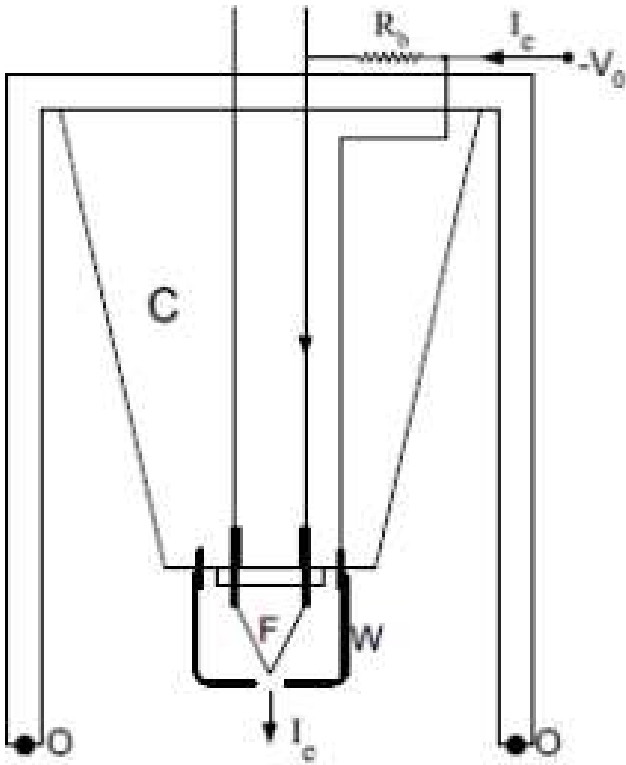
Σύστημα φωτισμού - Κάθοδος





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Σύστημα φωτισμού – Επιτάχυνση ηλεκτρονίων

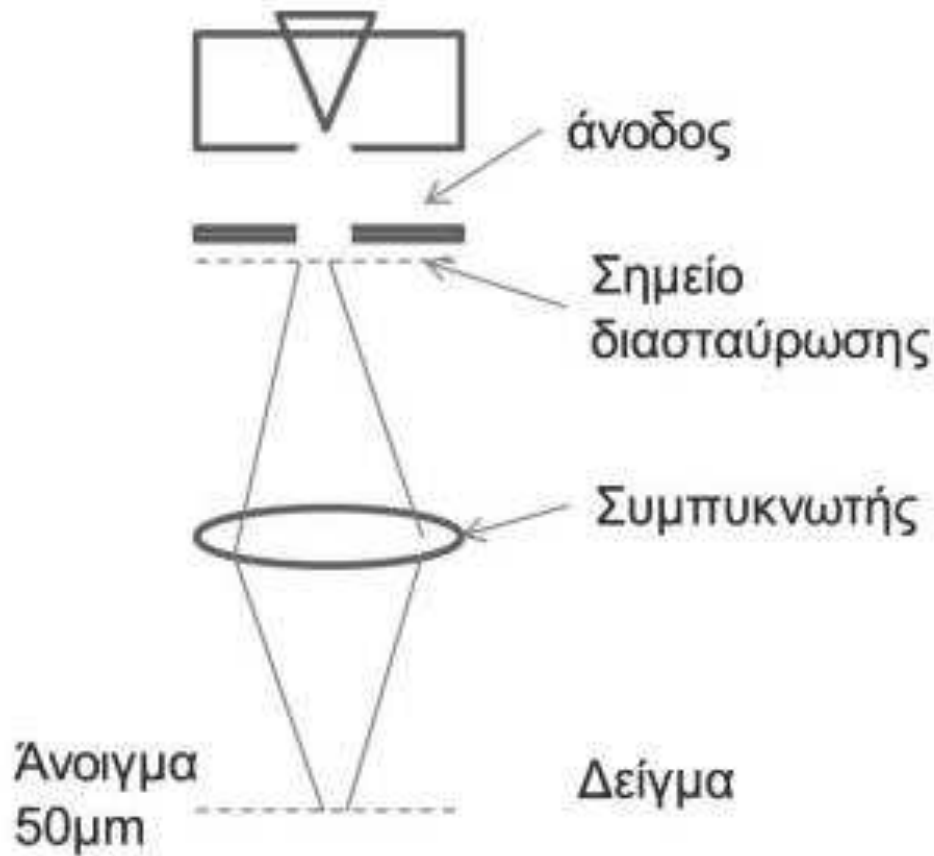


- το θερμαινόμενο νήμα εκπέμπει ηλεκτρόνια προς όλες τις κατευθύνσεις
- Το νέφος των ηλεκτρονίων διαμορφώνεται σε δέσμη με ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο που λέγεται κύλινδρος Wehnelt ή πλέγμα ή θωράκιση
- Η επιτάχυνση πραγματοποιείται με ένα τρίτο ηλεκτρόδιο την άνοδο
- Σύστημα καθόδου-πλέγματος-ανόδου ενεργεί σαν ένα ηλεκτροστατικό φακό που επιτυγχάνει την πρώτη εστίαση της δέσμης.
- Ο σχεδιασμός και η κατασκευή αυτού του συστήματος καθώς και η σχετική θέση των διαφόρων εξαρτημάτων είναι πολύ κρίσιμη για την ικανοποιητική λειτουργία ενός Η.Μ..

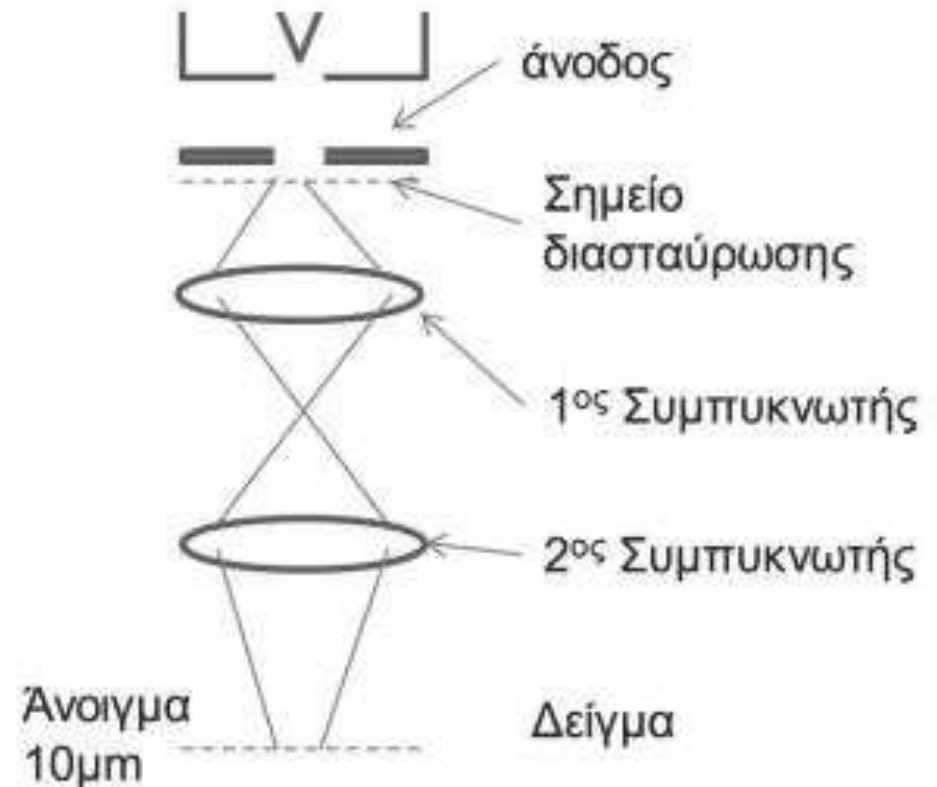


Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Φακοί συμπύκνωσης δέσμης



Σύστημα ενός συμπυκνωτή

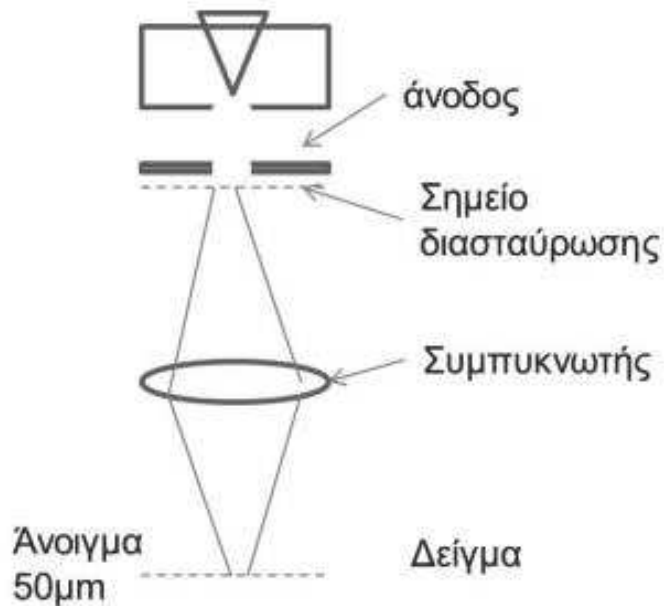


Σύστημα δύο συμπυκνωτών



Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Φακοί συμπύκνωσης δέσμης



Σύστημα ενός συμπυκνωτή

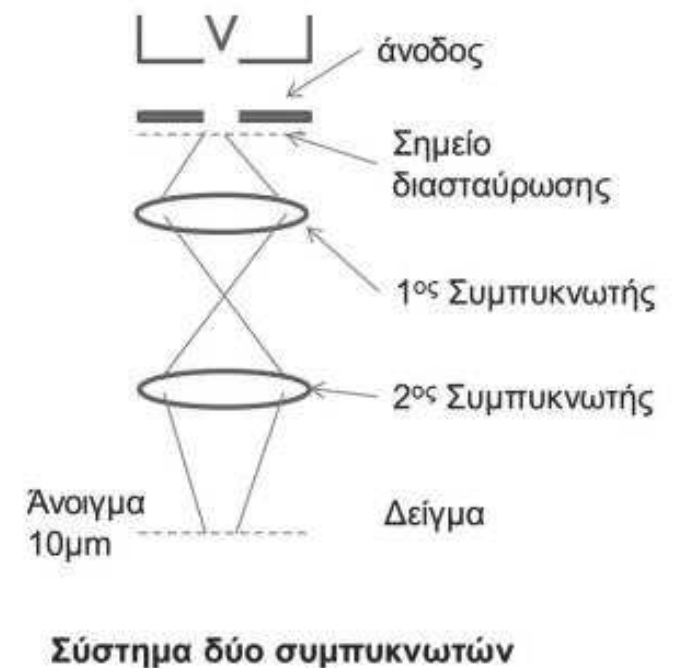
- Μετά την άνοδο, τοποθετείται ένας ή δύο φακοί που σκοπό έχουν να συμπυκνώσουν την δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. **Συνδυασμός δύο φακών συμπύκνωσης.**
- Ένας φακός περιορίζει την περιοχή φωτισμού του δείγματος σένα άνοιγμα κύκλου ίσου με τον κύκλο στο σημείο διασταύρωσης της δέσμης μετά την άνοδο (προηγούμενο σχήμα). Αυτός ο κύκλος, λόγω κατασκευαστικών περιορισμών δεν μπορεί να είναι μικρότερος από περίπου 50 μm.
- Για μεγεθύνσεις πάνω από x1000 θα σχηματισθεί ένας φωτεινός κύκλος με 5cm διάμετρο πάνω στην φθορίζουσα οθόνη παρατήρησης. Δηλ. θα έχουμε περιττό φωτισμό και θέρμανση του δείγματος, γεγονός ανεπιθύμητο.



Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Φακοί συμπύκνωσης δέσμης

- Συνδυασμός δύο φακών συμπύκνωσης, βοηθάει στο να ελαττωθεί η περιοχή φωτισμού του δείγματος χωρίς αντίστοιχη ελάττωση στην φωτεινότητα.
- Με το σύστημα των δύο συμπυκνωτών έχει κανείς την ευχέρεια να εστιάσει την δέσμη πάνω στο δείγμα σε διαστάσεις ανάλογες με την μεγέθυνση που χρησιμοποιεί.
- Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο γιατί όσο μεγαλώνει η μεγέθυνση τόσο η περιοχή του δείγματος αναλύεται μικραίνει.

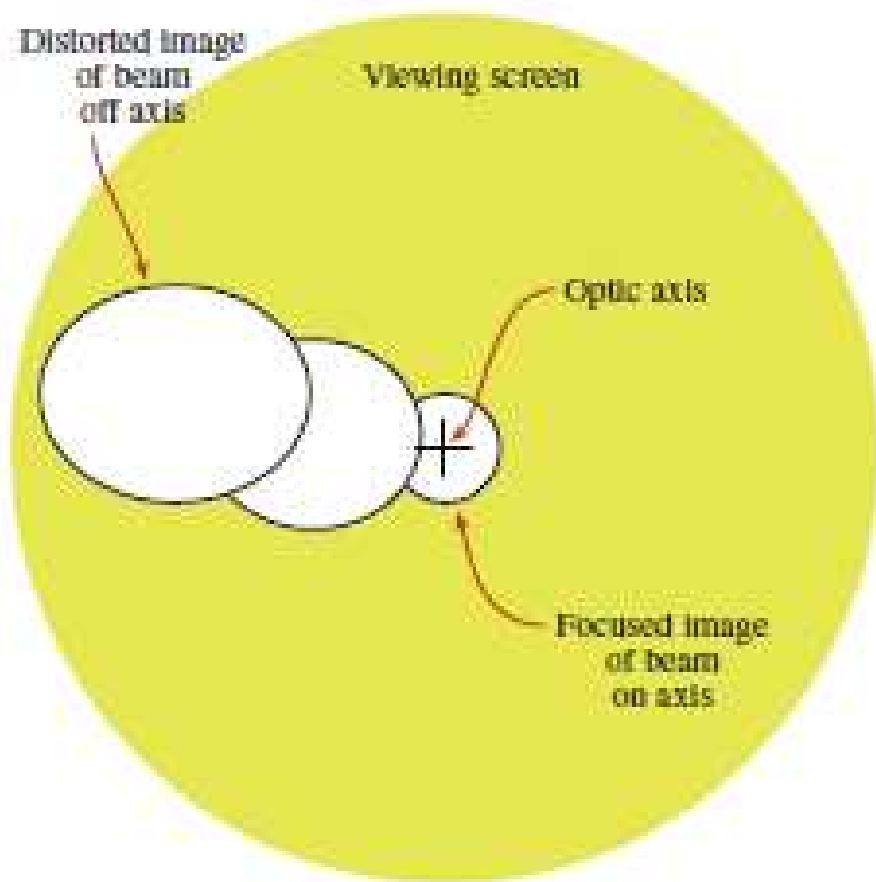


Misaligned gun

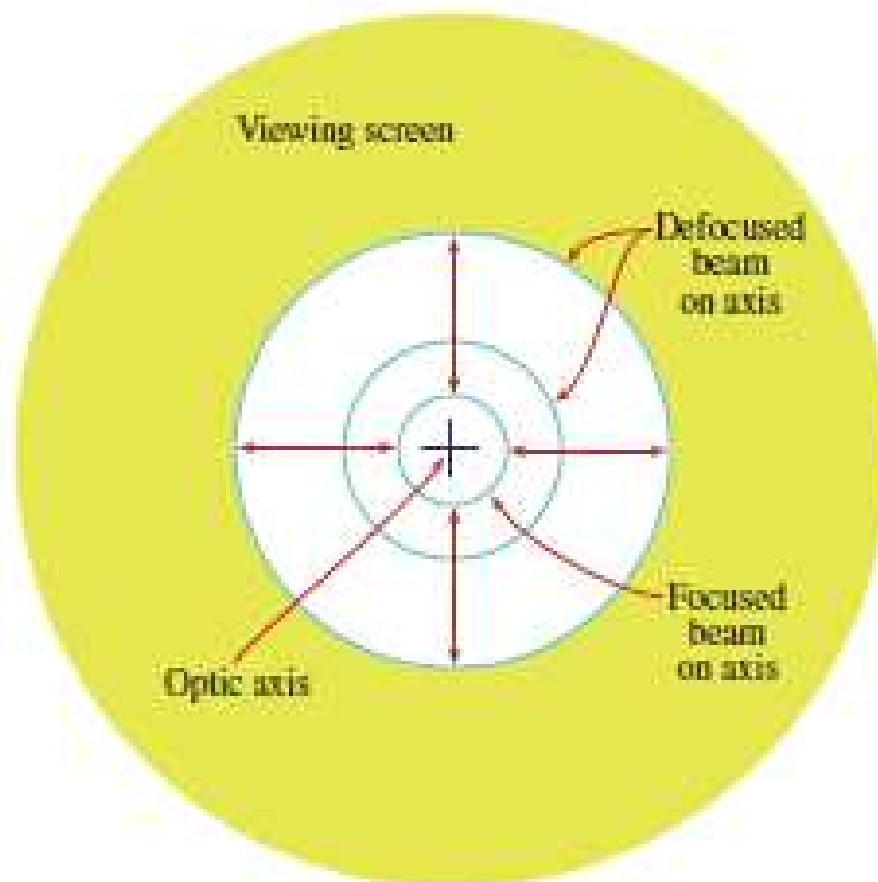


Alignment gun

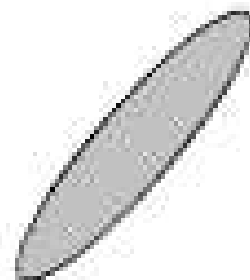
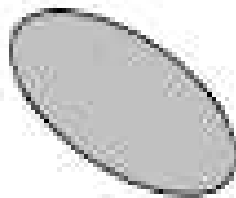
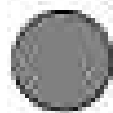
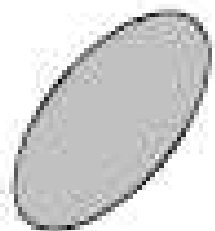




C2 aperture is misaligned



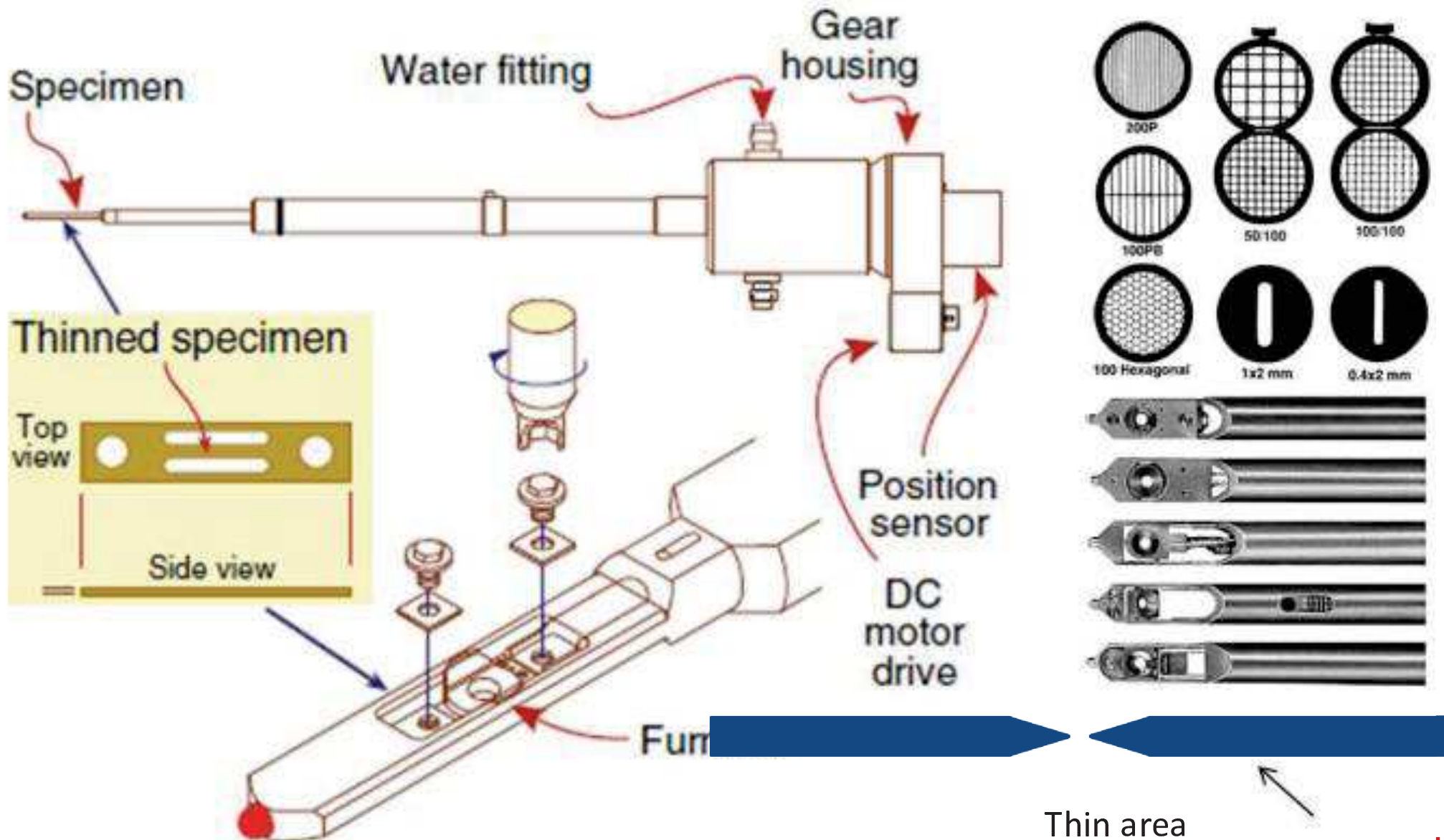
C2 aperture is aligned on axis





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Θέση και κίνηση του δείγματος

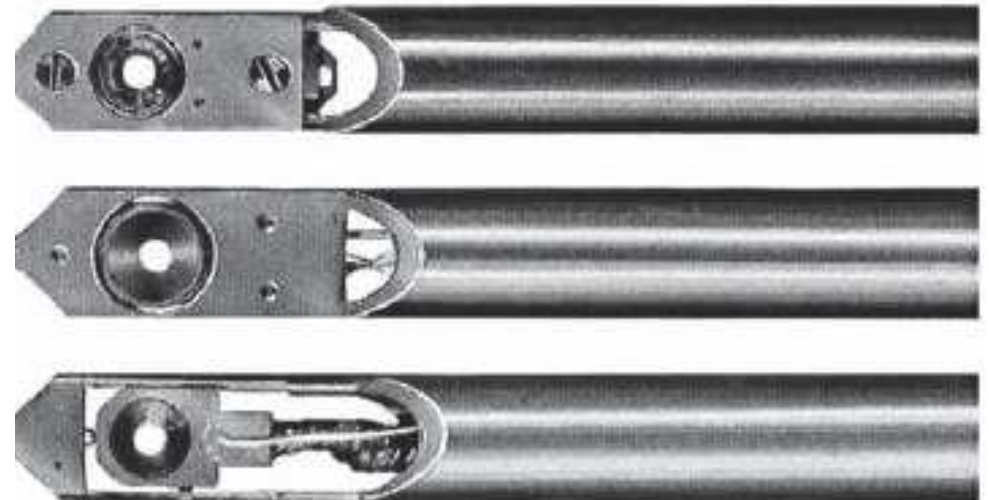
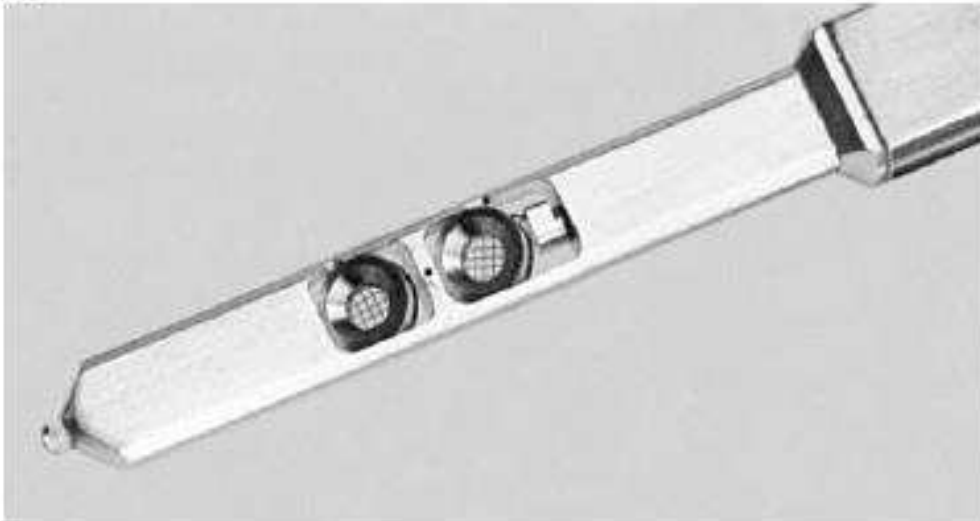




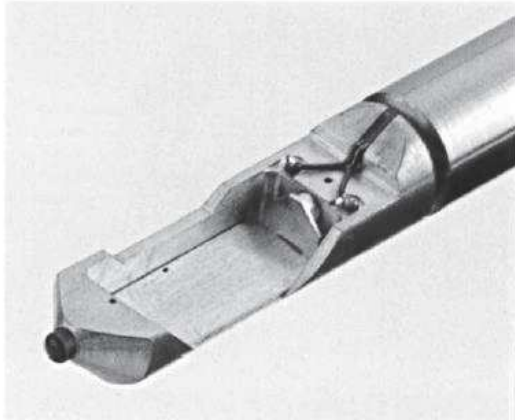
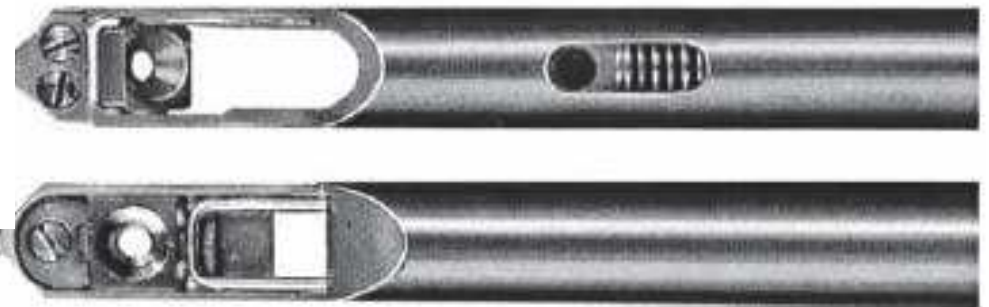
Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Θέση και κίνηση του δείγματος

(A)



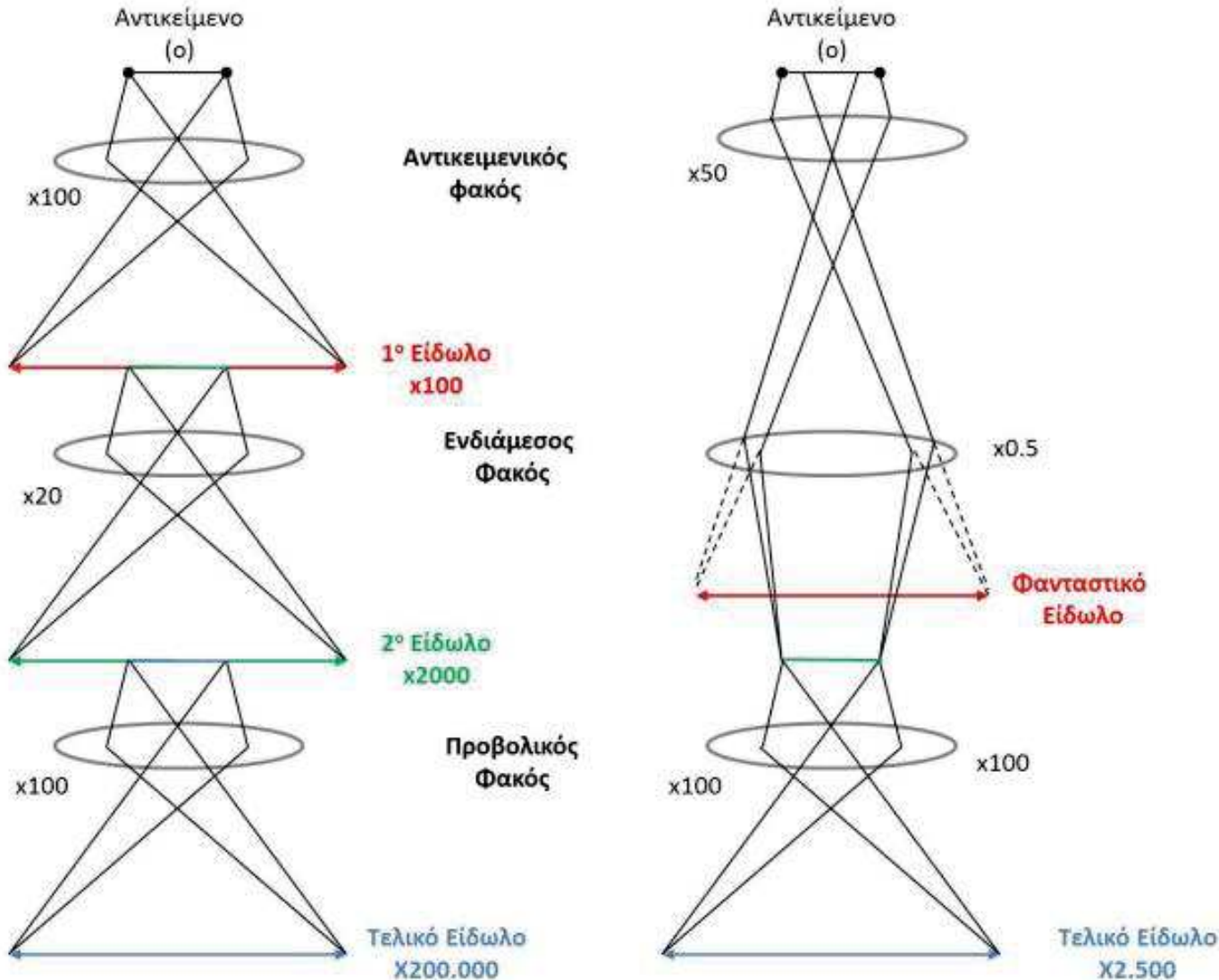
(B)





Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

Φακοί συμπύκνωσης δέσμης





Παρασκευή Δειγμάτων

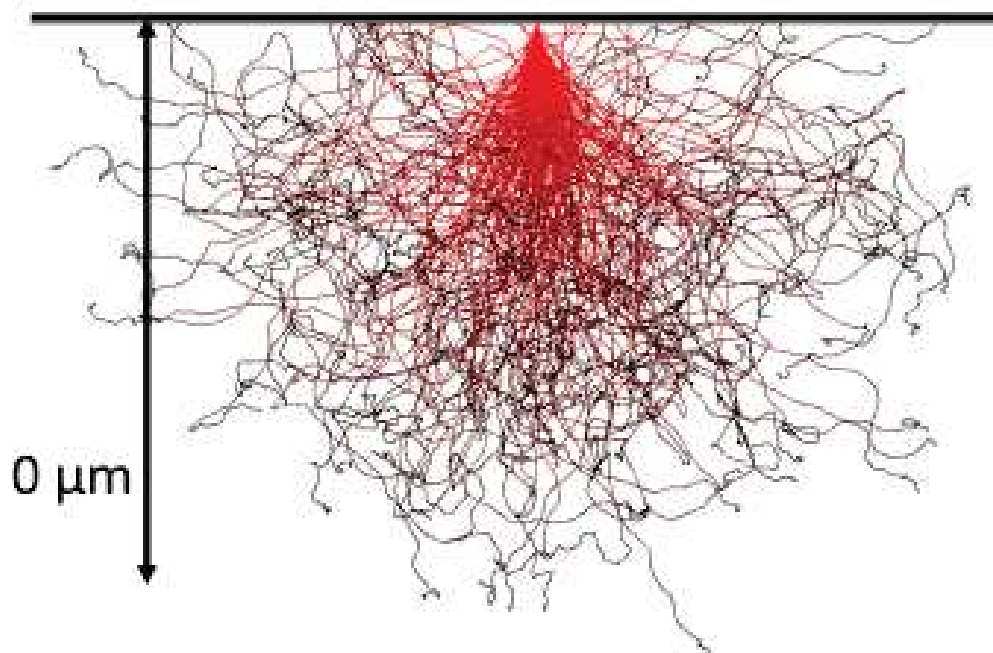


Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Transition Electron Microscopy TEM

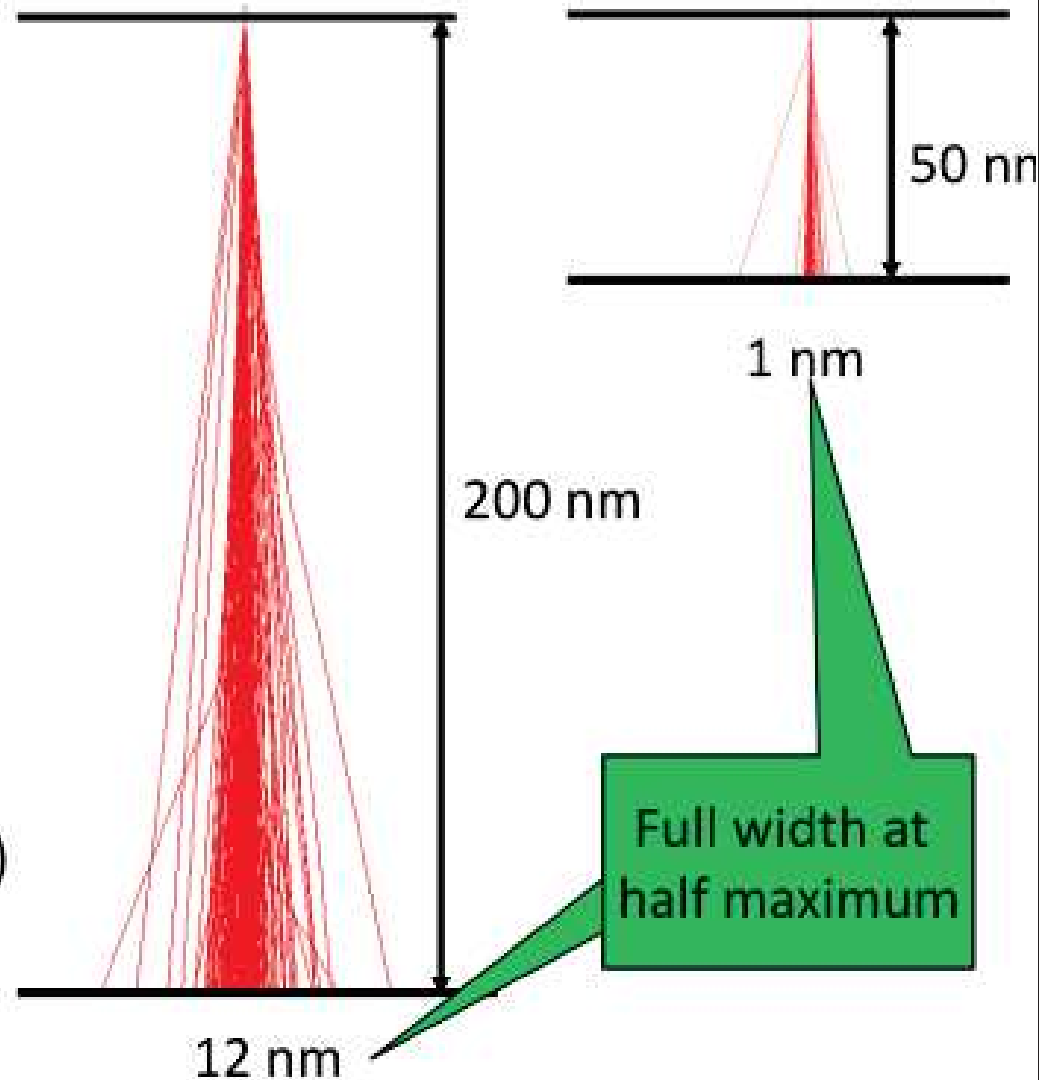
Σκέδαση ηλεκτρονίων

Bulk material

TEM specimen



Monte-Carlo Simulation of the paths of electrons (acceleration voltage: 100 kV) impinging Si for different thicknesses



Aim of investigation

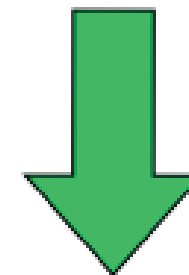
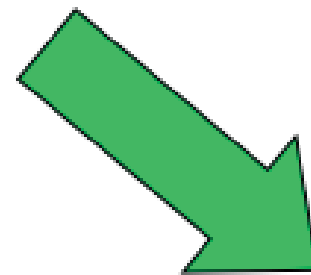
- Structural properties
 - size distribution of entities
 - area density
 - structural defects
- Chemical properties
 - composition
 - modification
 - interface sharpness
- Electronic properties
- Magnetic properties

Type of sample

- Bulk material
- Layered structures
- Particles

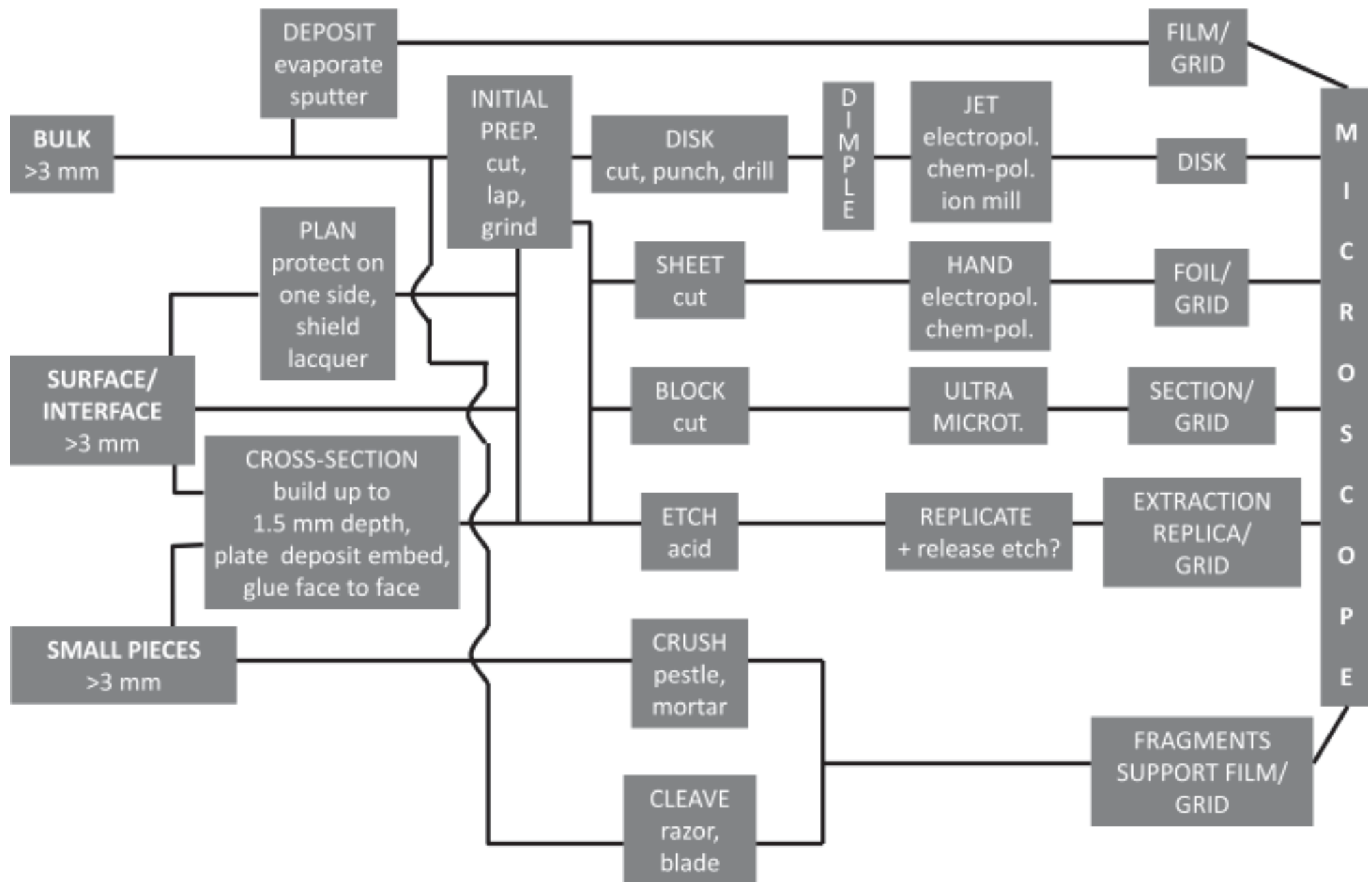
Materials properties

- Hardness
- Sensitivity for chemical solutions

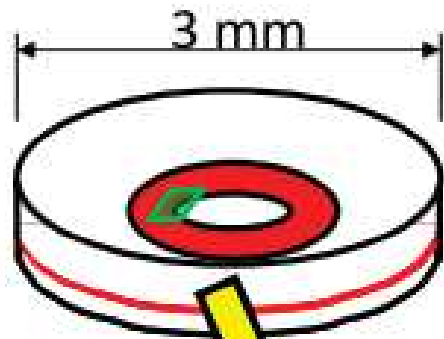


Preparation strategy

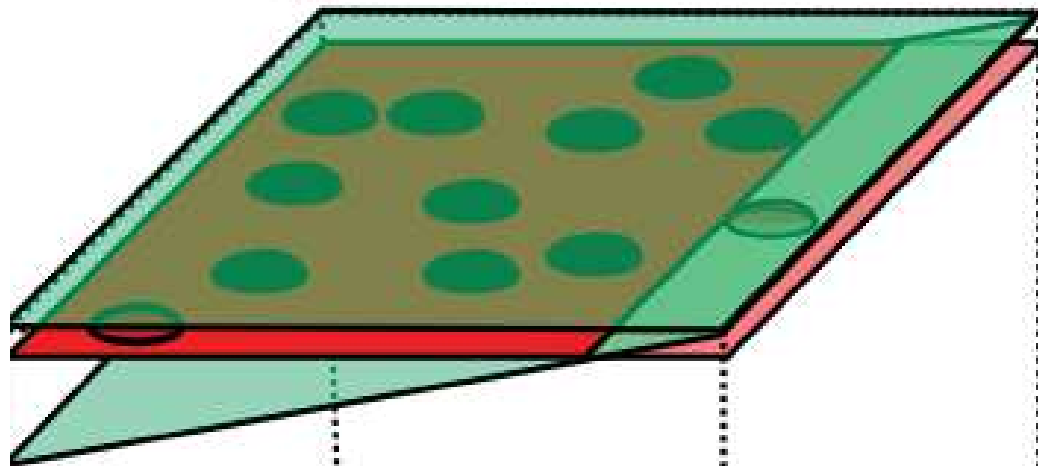
Strategies of TEM preparation



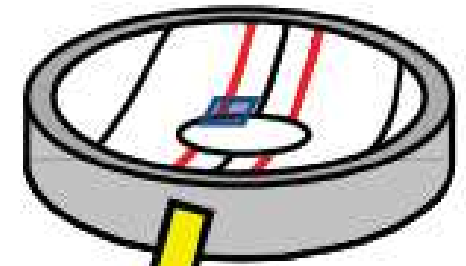
Layered structures



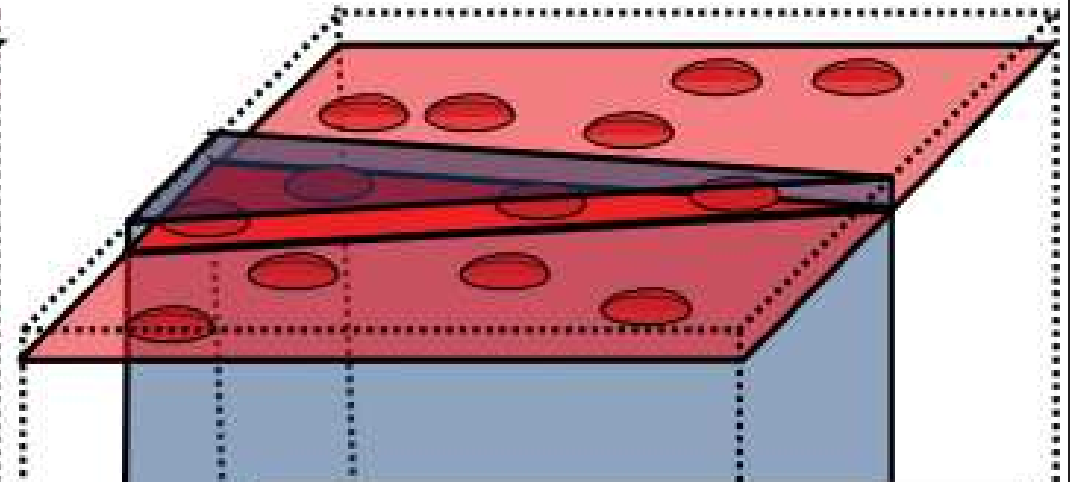
Plan view



- Area density
- Lateral size
- Lateral correlation
- Morphology

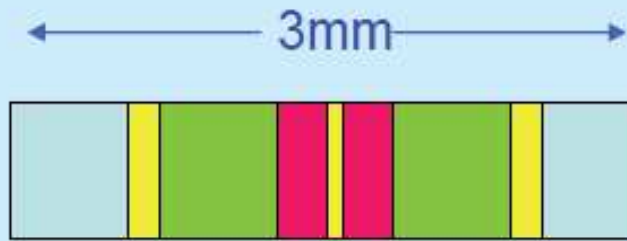


Cross section

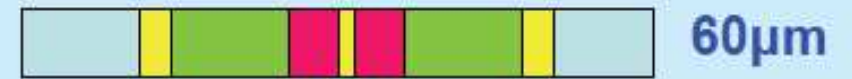


- Height
- Width
- Be aware of projection artifacts!!!

Προετοιμασία δειγμάτων



grinding
→



↓
dimpling

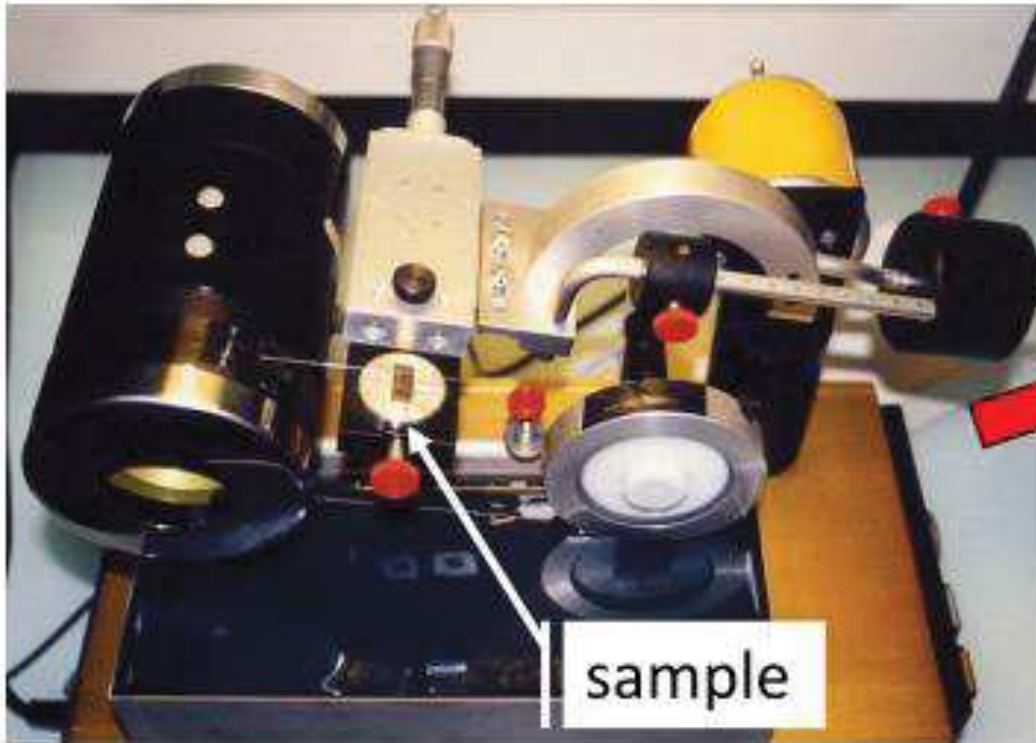


ion beam
←



50nm

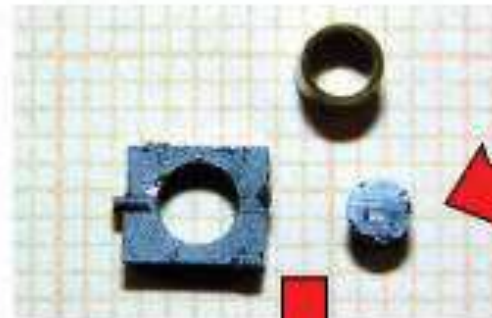
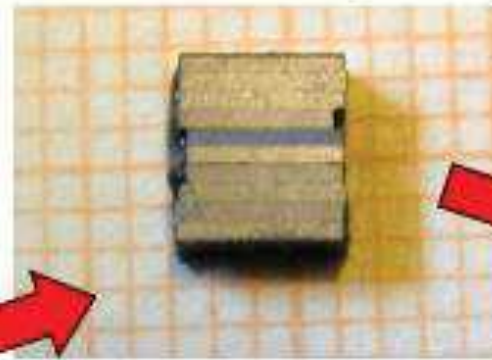
Formatting



Wire saw with wire of steel covered by diamond particles

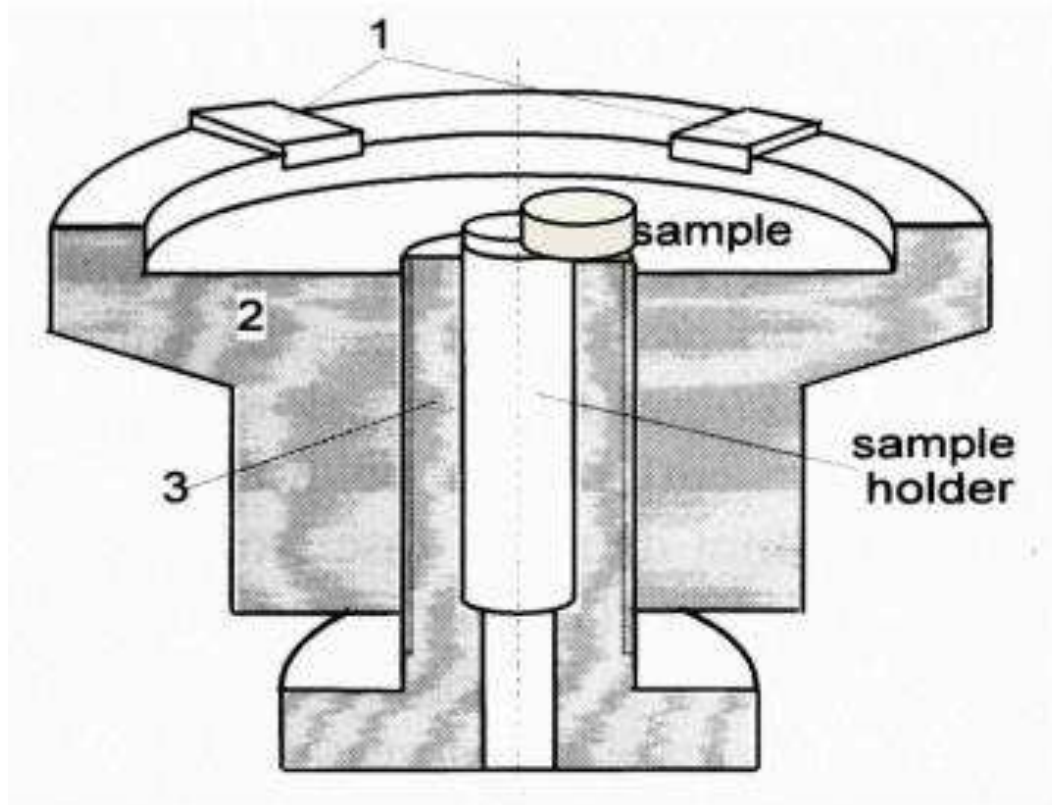
Gluing into a cylinder and cutting into discs

Face to face gluing



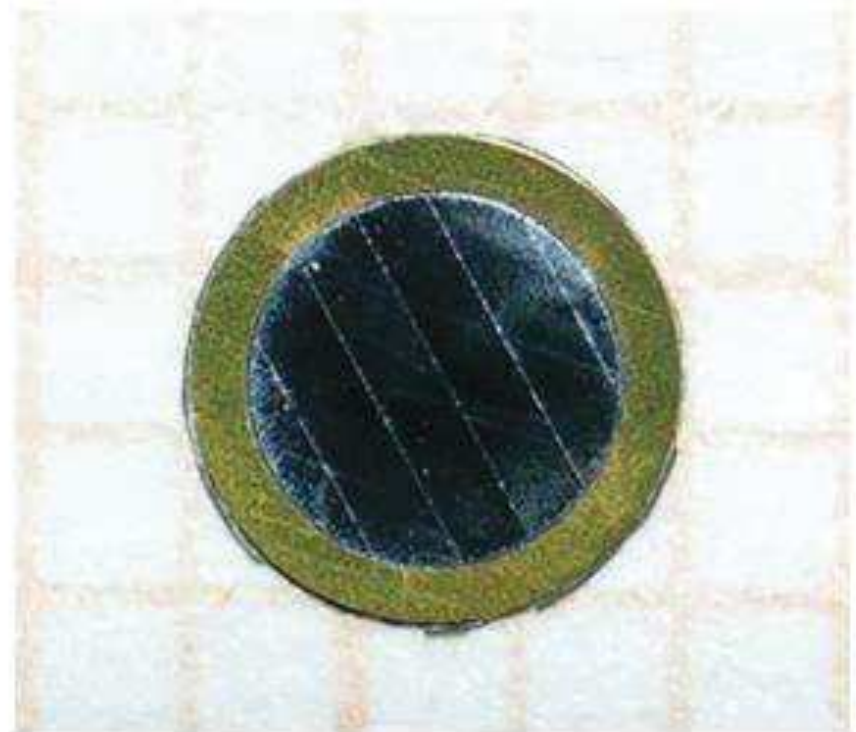
Ultrasonic cutter

Mechanical thinning



Grinding and polishing tool:

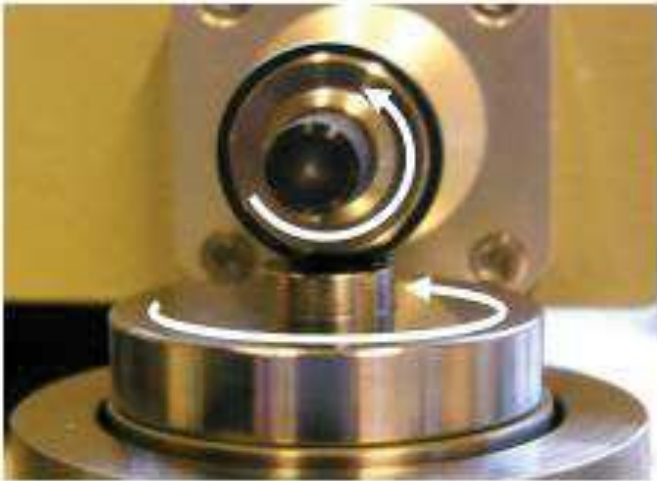
- 1 - silicon nitride pads,
- 2 - body part, 3 - screw



Cross sectional specimen after
mechanical polishing

In general: **first remove the damaged layer of the previous step**

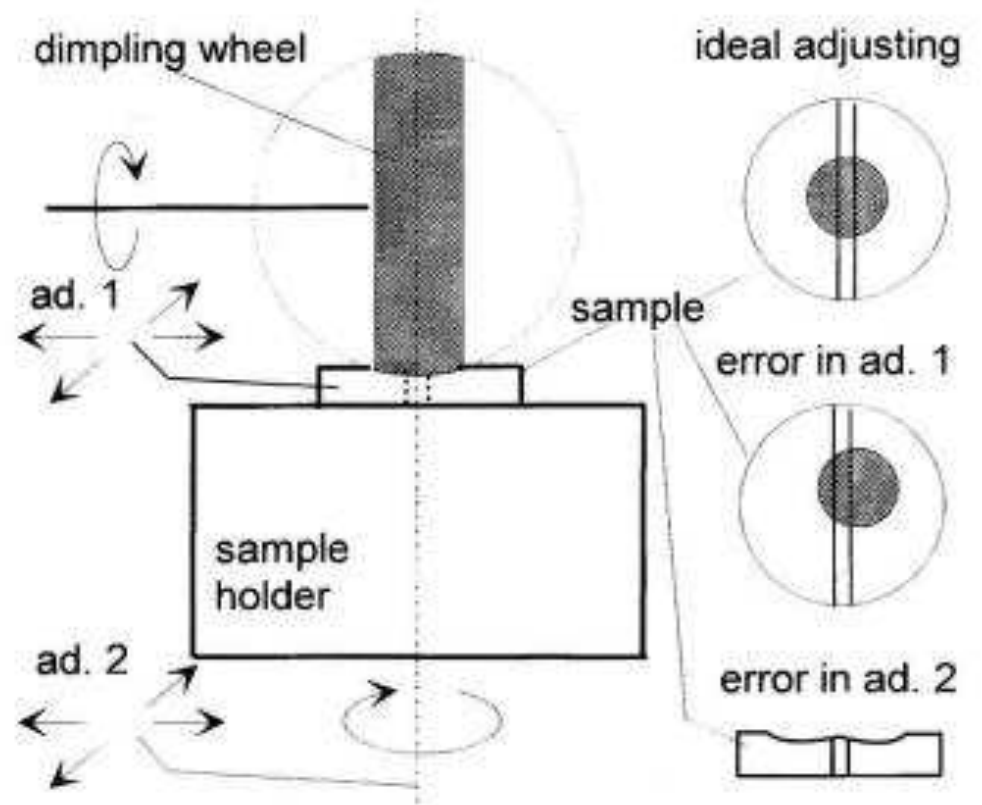
Dimple grinding



Detail of a dimple grinder

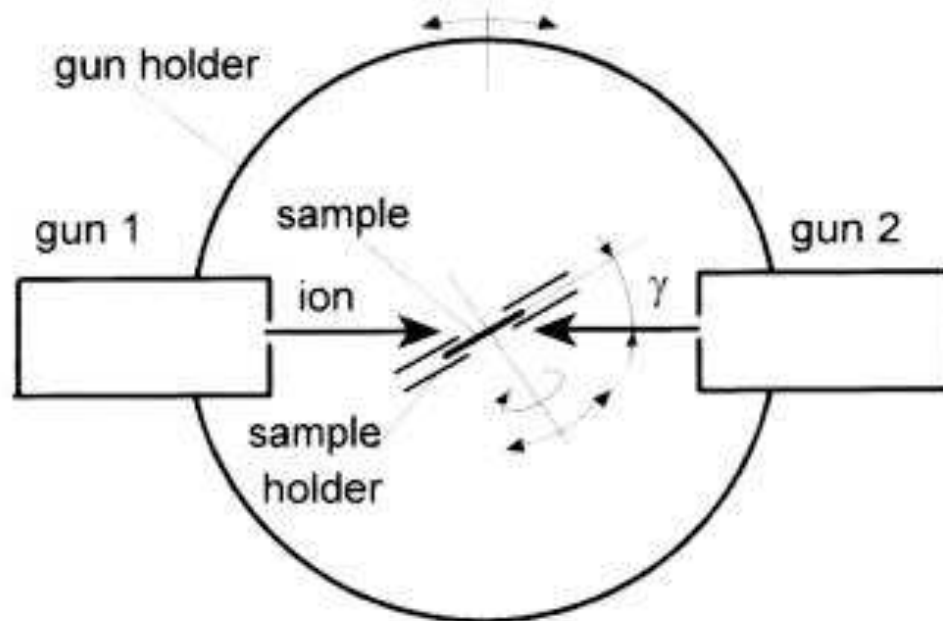


Dimpler grinder of Gatan

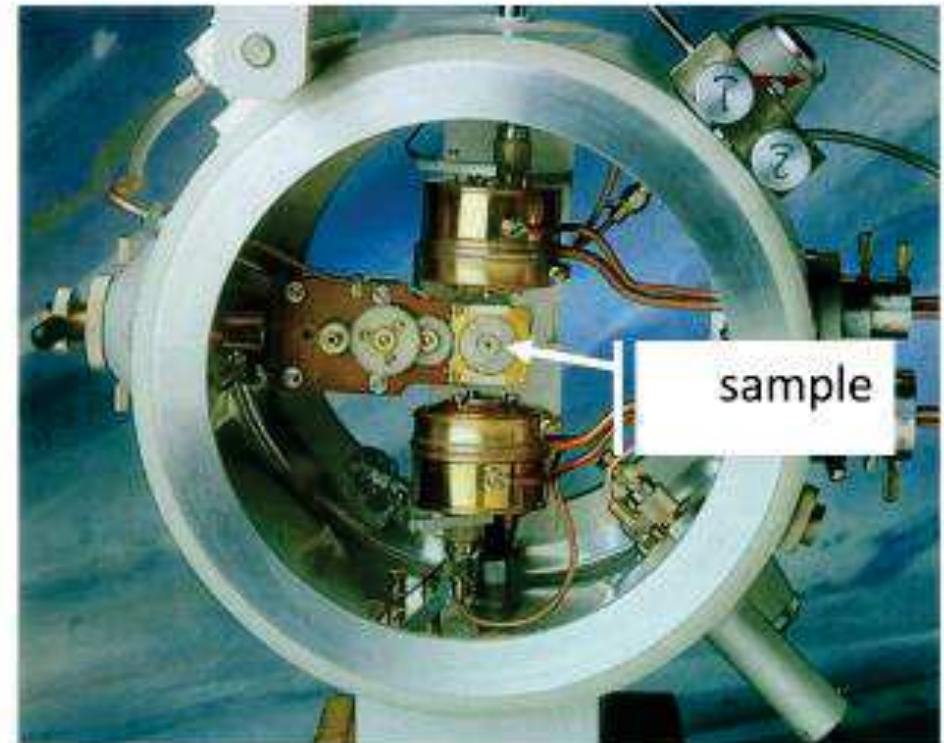


Principles of dimpling technique

Ion-beam milling



Ion gun arrangement for milling of both sides of the sample;
possible ions: Ar^+ , Xe^+ , I^+ , ...
acceleration voltage: 1...5 kV
usual angle γ : $< 10^\circ$



Layout of a vacuum chamber with two ion guns

Ion-beam milling machines

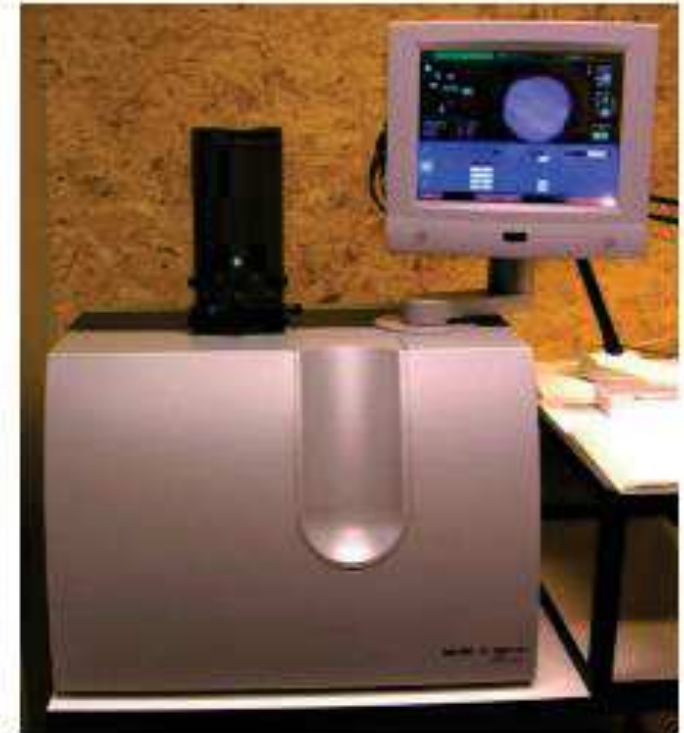
a)



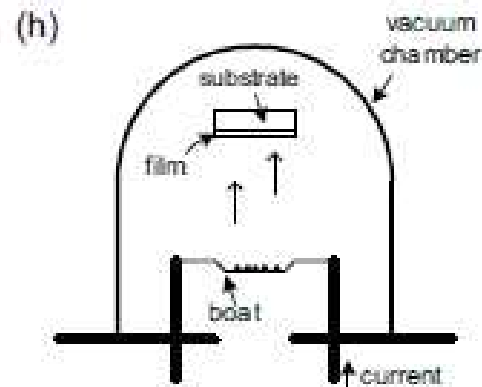
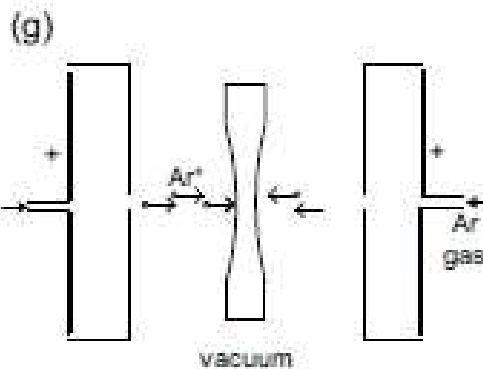
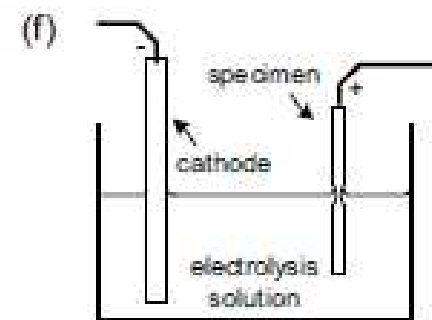
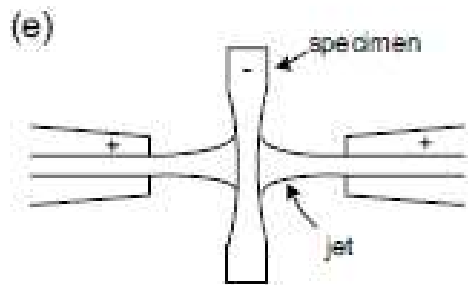
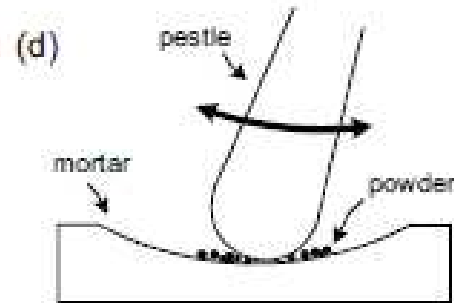
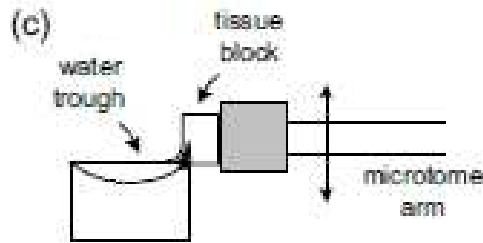
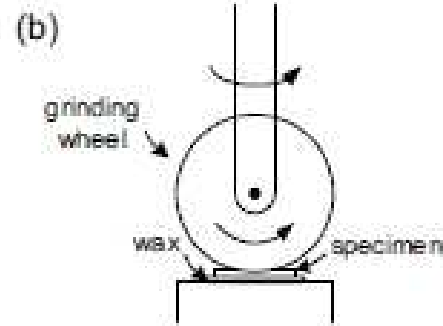
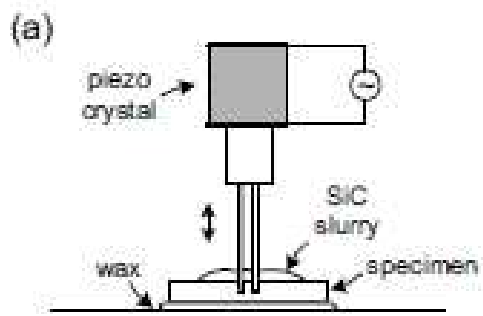
b)



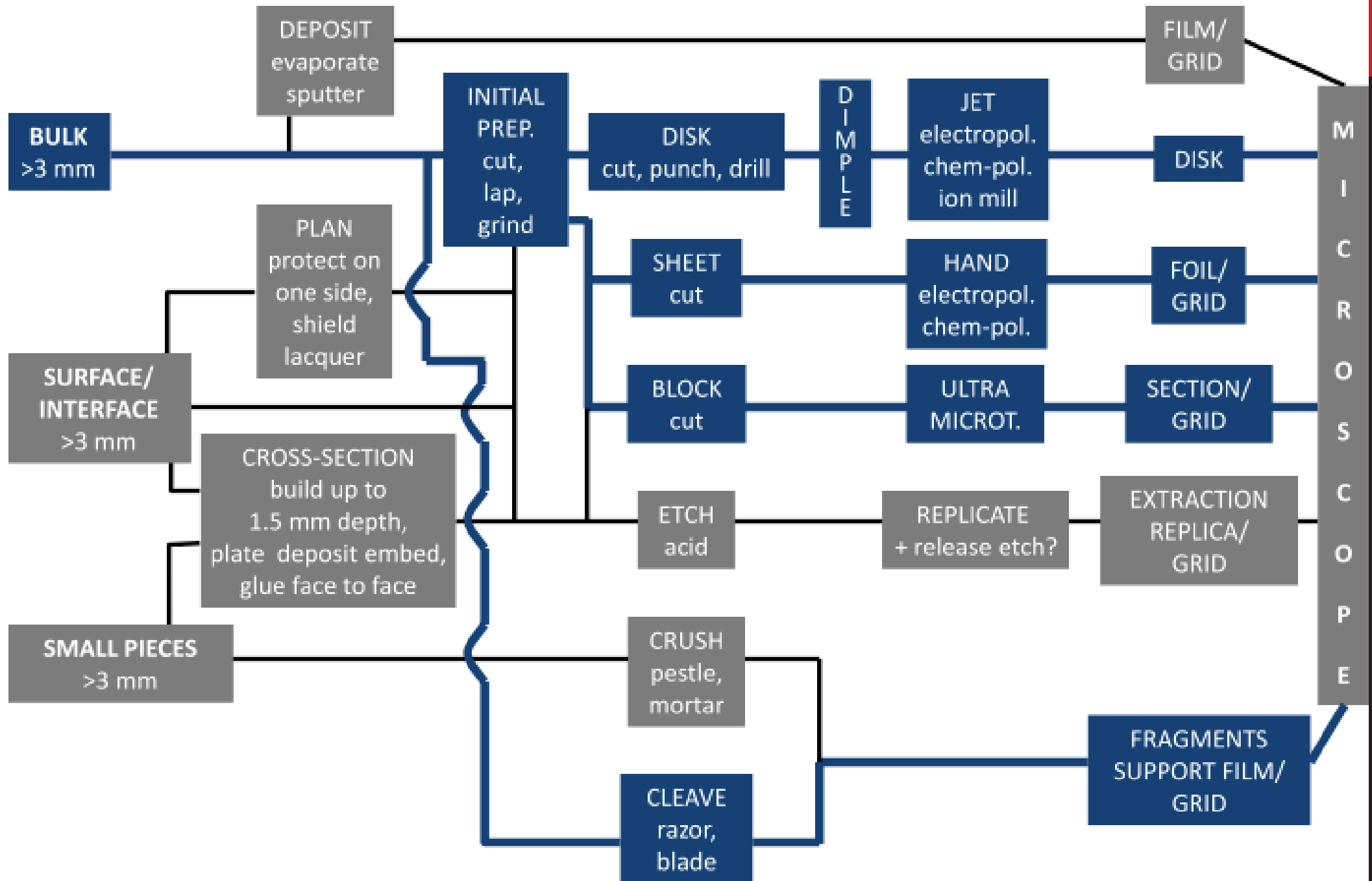
c)



- a) Precision Ion Polishing System PIPS (Gatan);
b) and c) two versions of the Rapid Etching System RES (Leica)

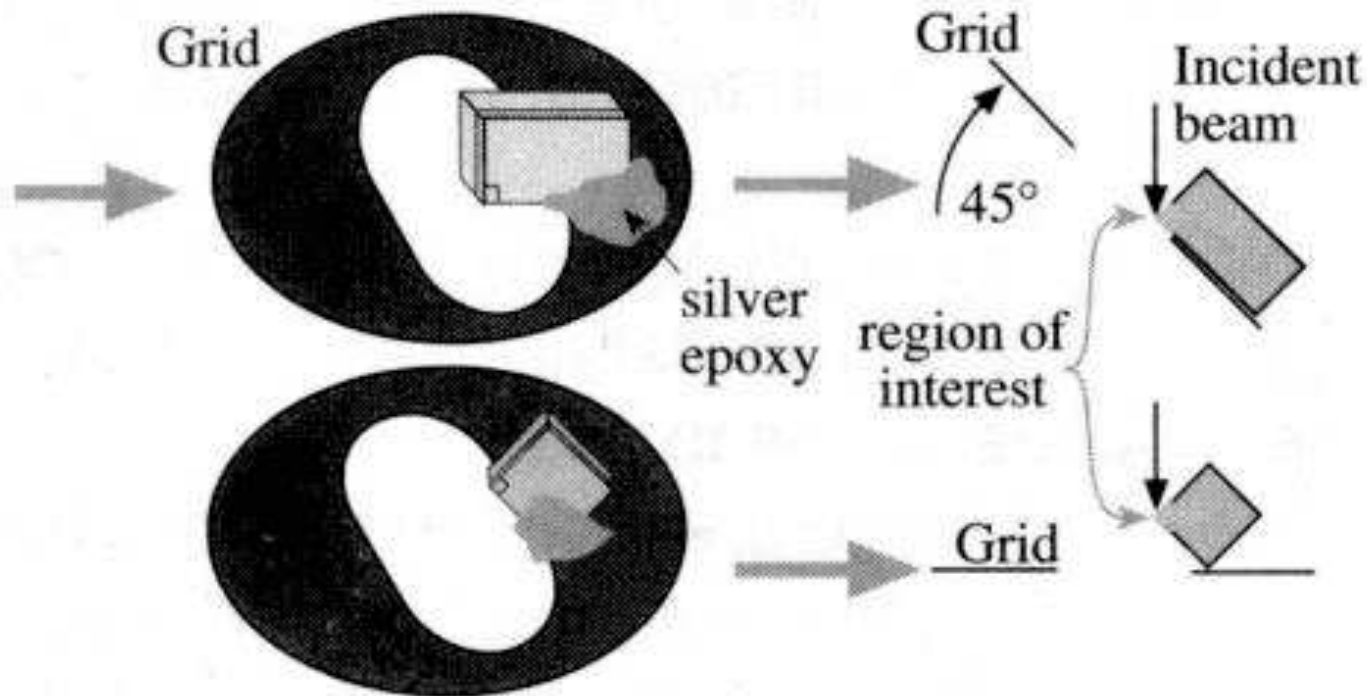
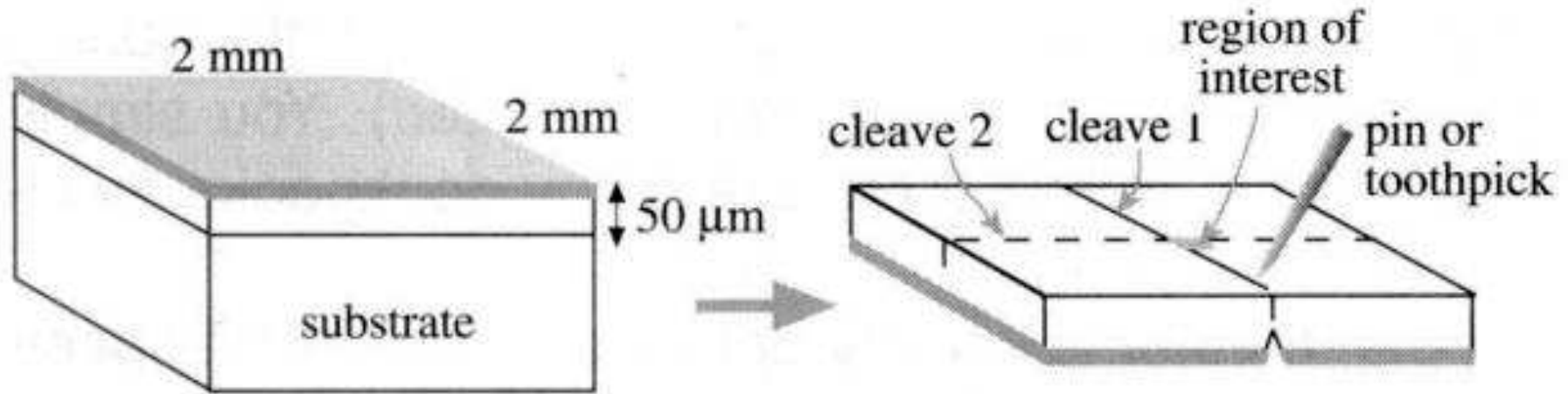


Strategies of TEM preparation



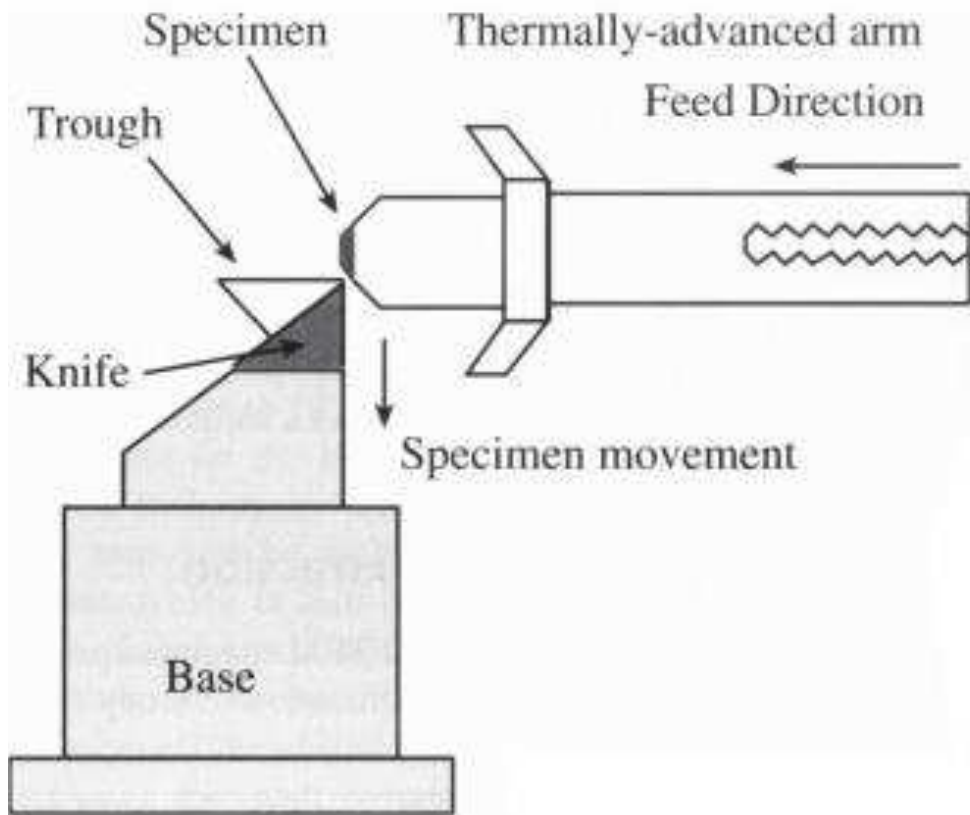


Cleaving

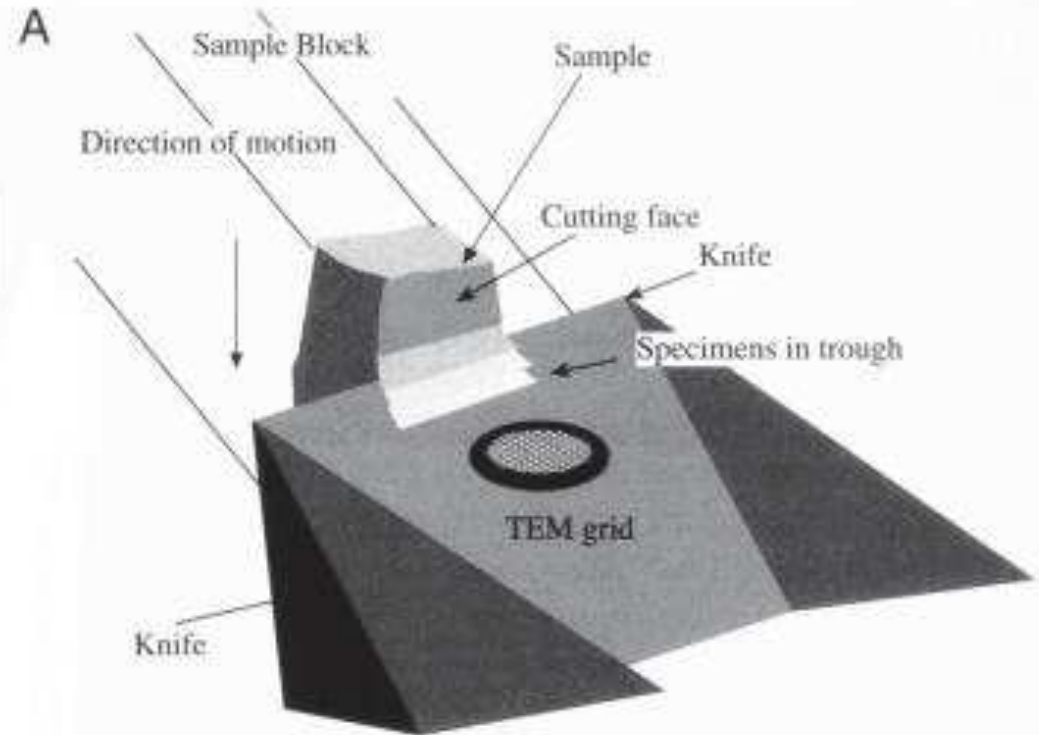


Requirement:
Proper cleavability

Ultramicrotome cutting

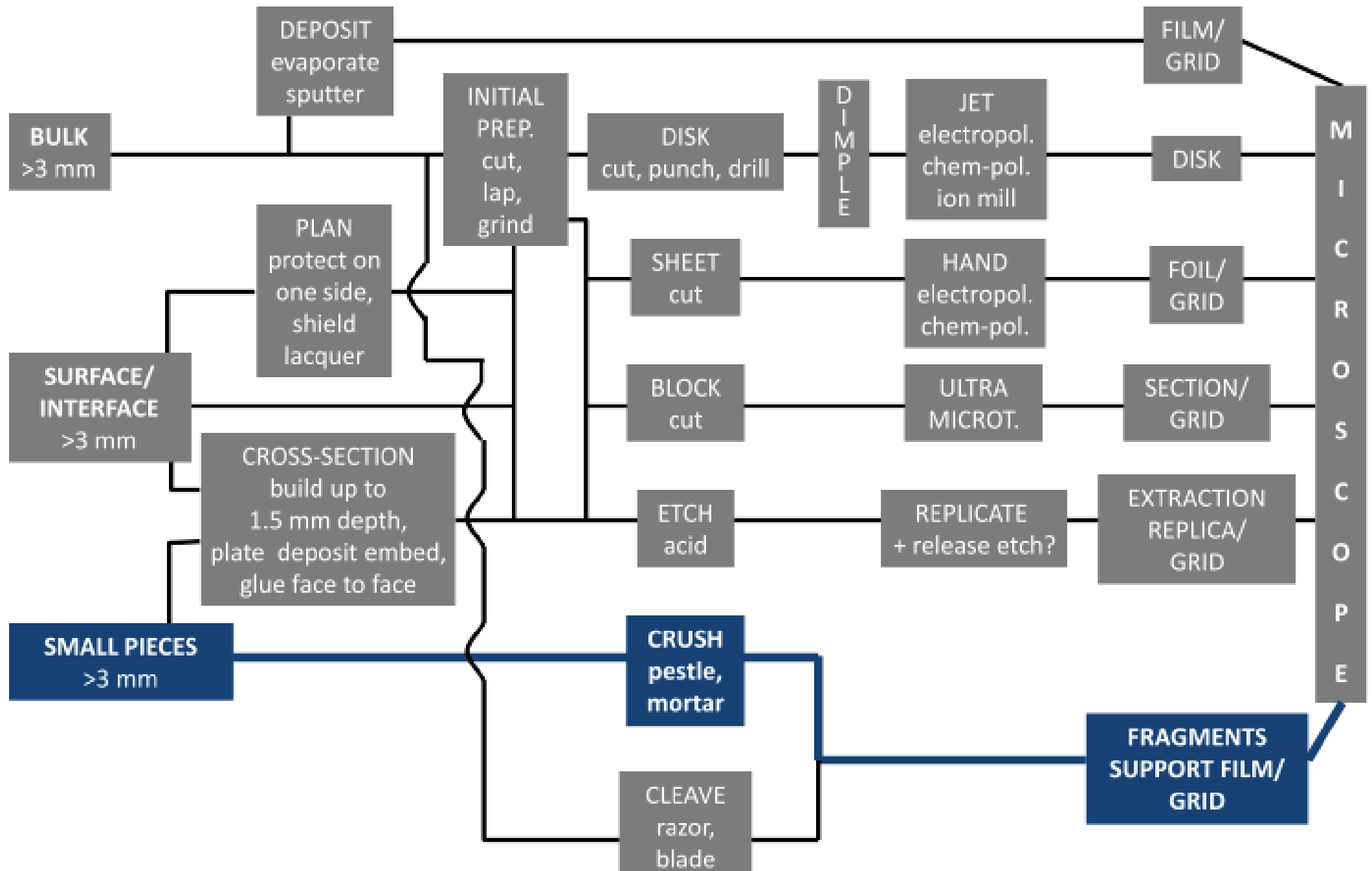


Slicing of the specimen embedded in epoxy or other medium



Floating of the slices onto water or an appropriate inert medium and collection on TEM grids

Strategies of TEM preparation

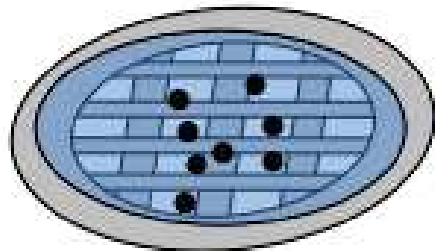




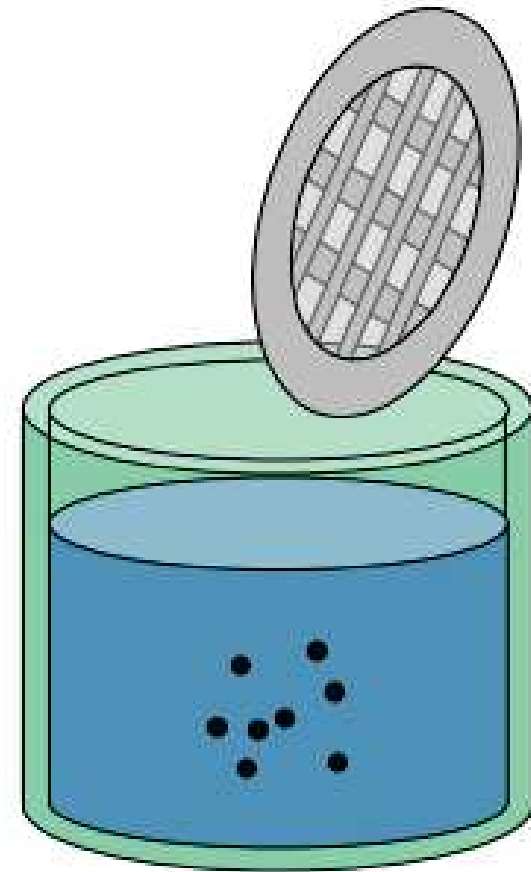
TEM preparation of small particles (1)

e- transparent particles ($t < 100$ nm)

- Dispersion in a non dissolving liquid (e.g.: methanol, water, etc.) in an ultrasonic bath
- Transfer to a carbon film supported by a copper grid



Evaporation of a droplet

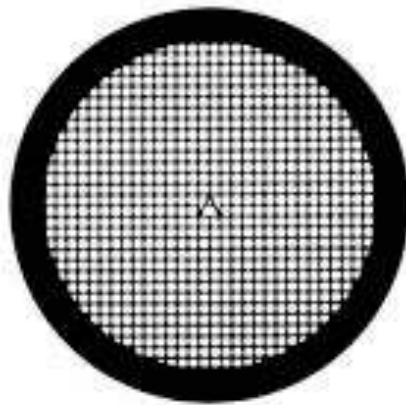


Dipping

TEM grids



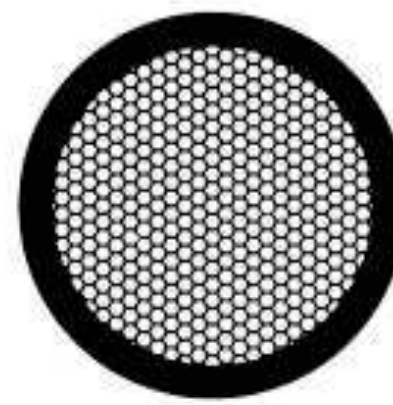
150 mesh



300 mesh



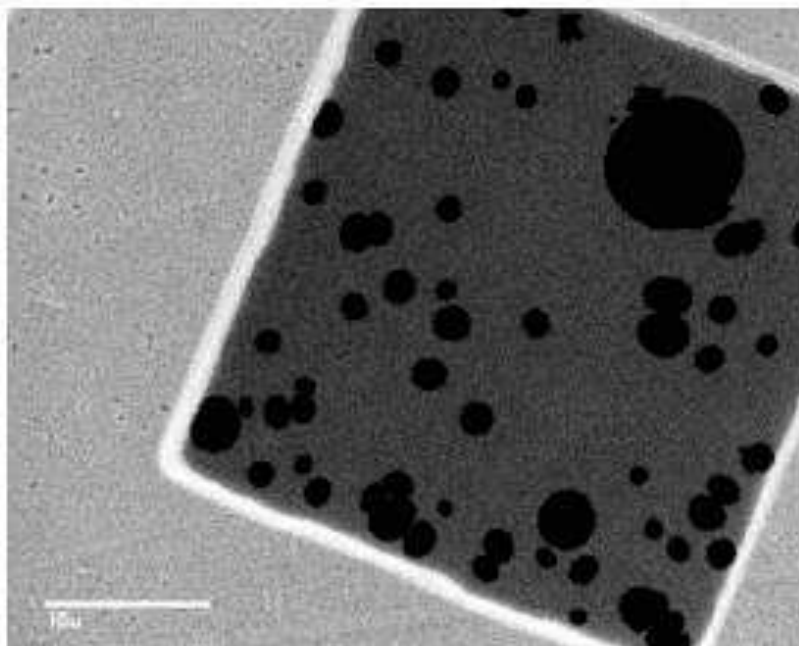
100 mesh



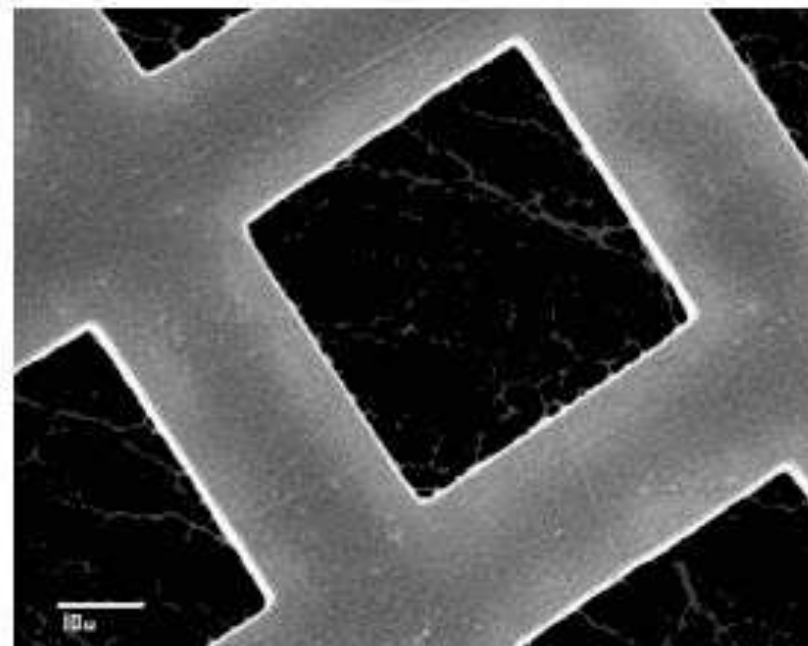
200 mesh

and
many
more

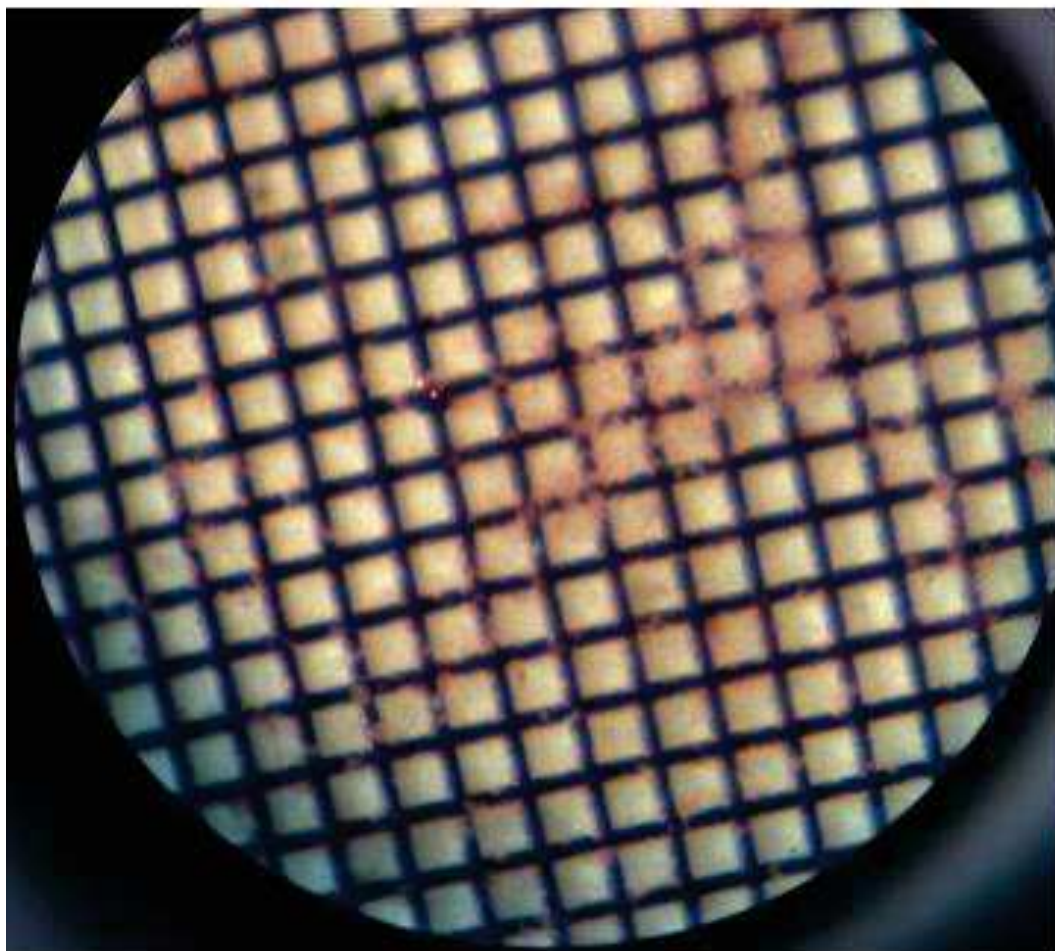
holey carbon film



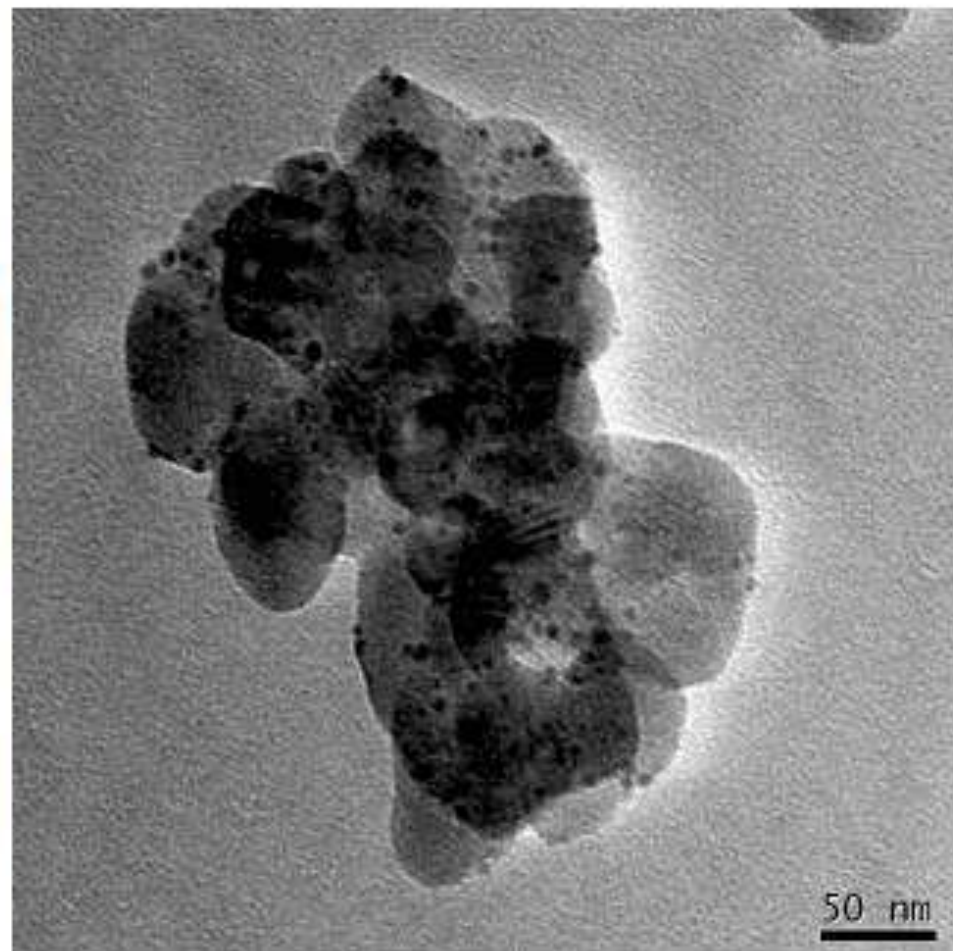
lacey carbon film



TEM preparation of small particles (1)



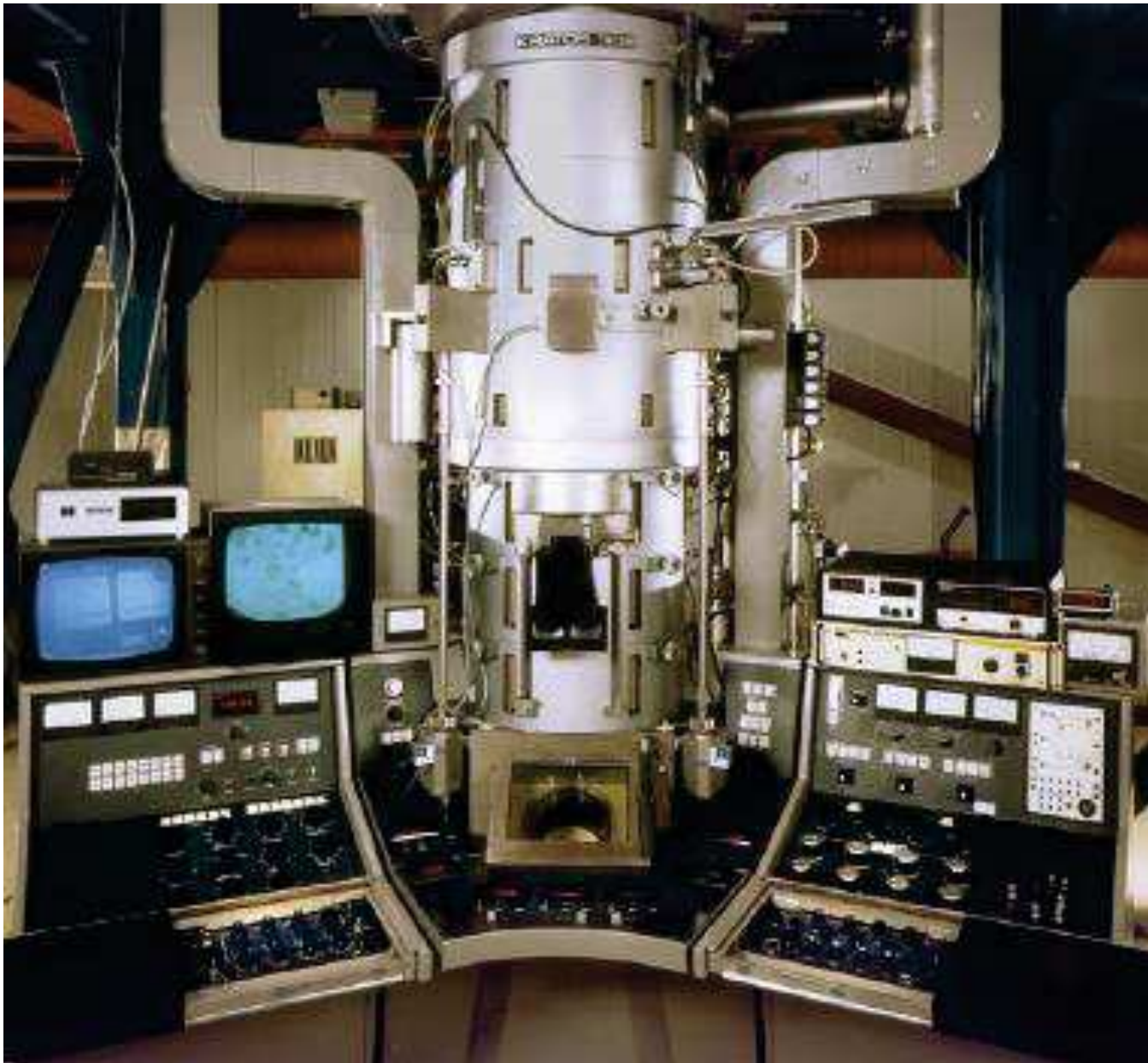
$(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ (AVP) powder on Cu/C supporting grid seen through optical microscope (cell width of the grid: 20 μm)



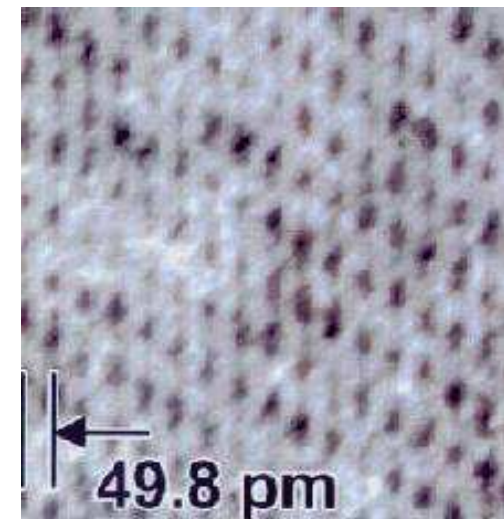
TEM bright-field image of Pd particles on CaF_2 support



MeV TEM

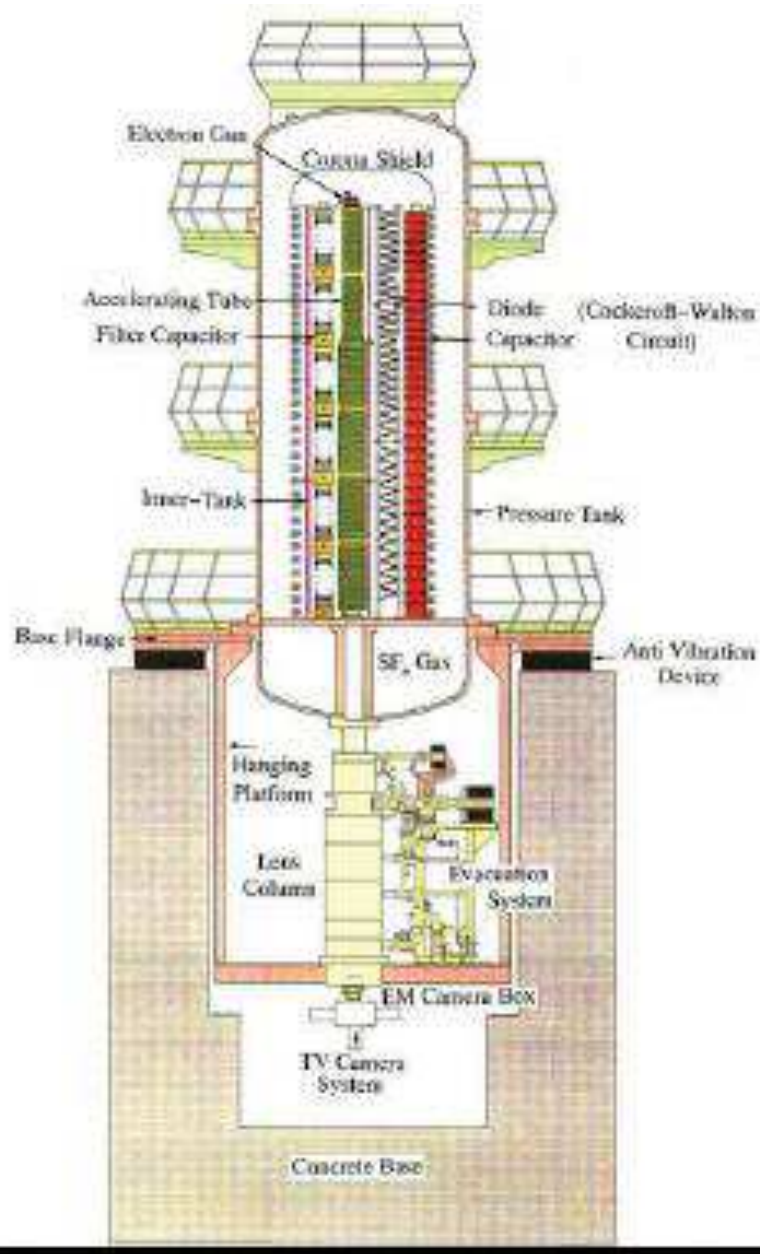


0.5 A





Hitachi 3 – MeV TEM





JEM ARM-1300S (1.3 MeV)

"Morning Star"

Ultra-High Voltage TEM

Facility

Achieve a 0.1 nm point
resolution!



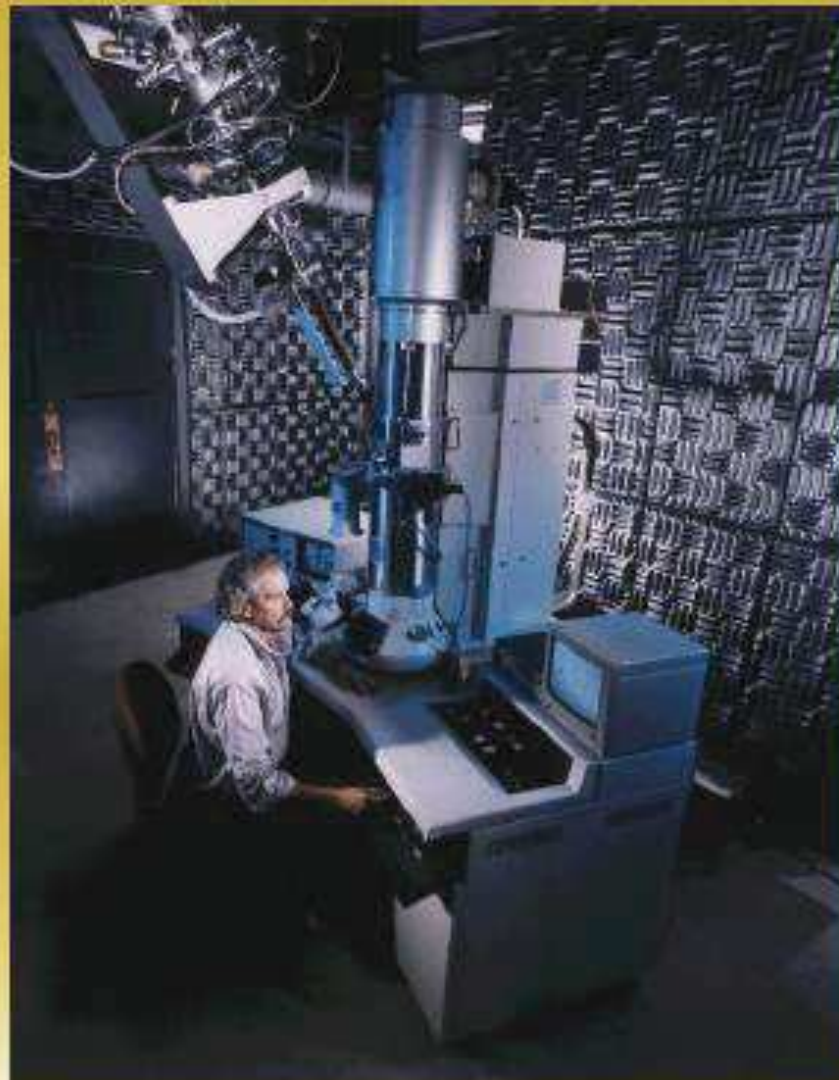


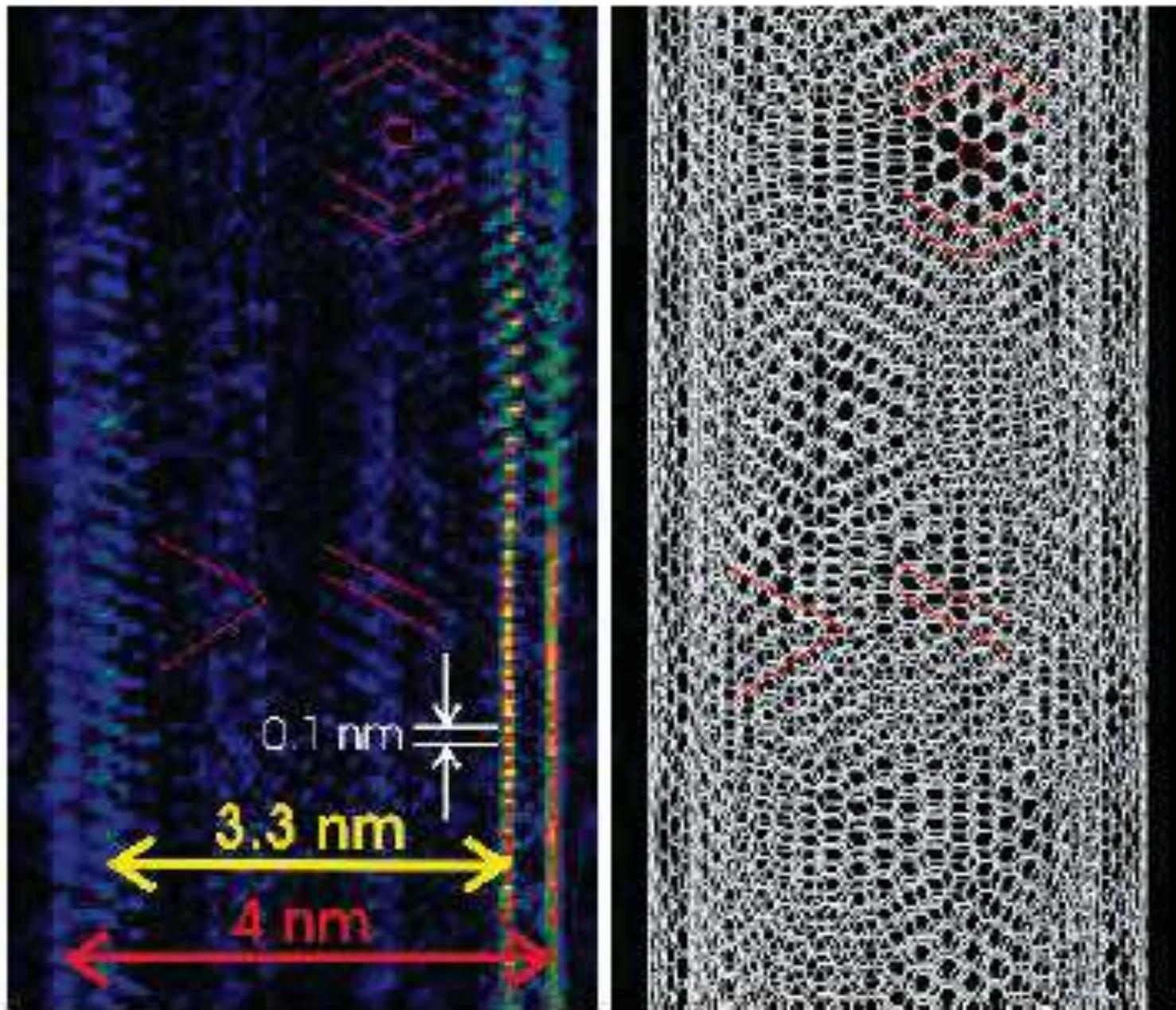
Intermediate Voltage (200 – 400 kV)



JEOL JEM-4000FX

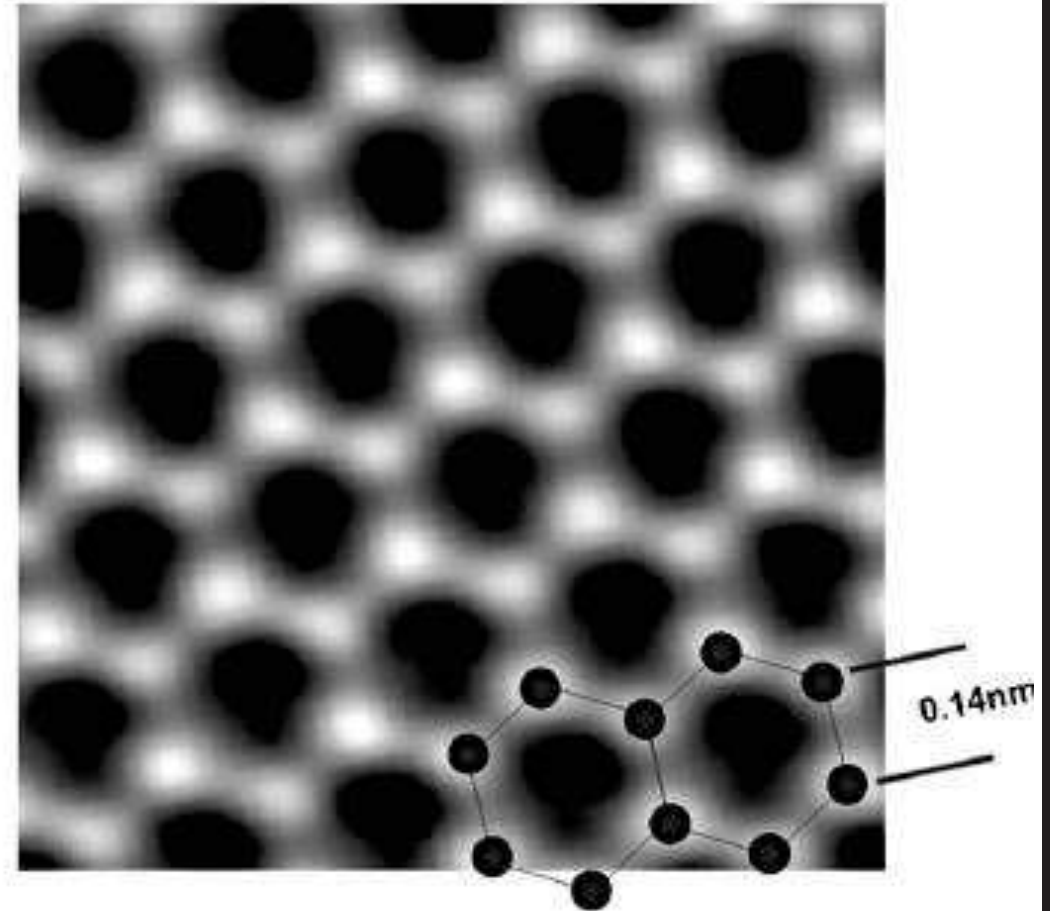
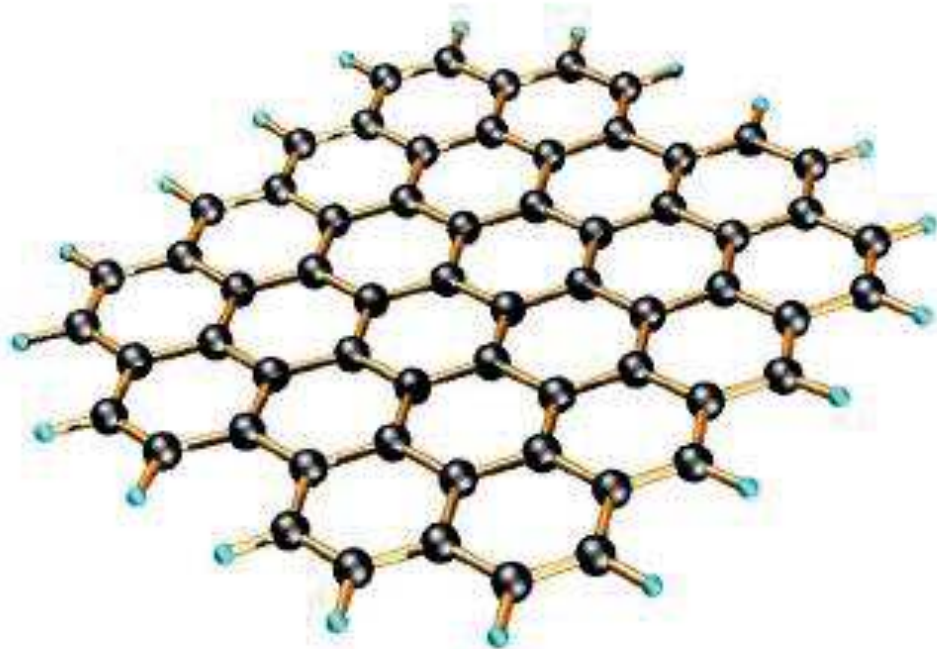
Hitachi H-9000NAR

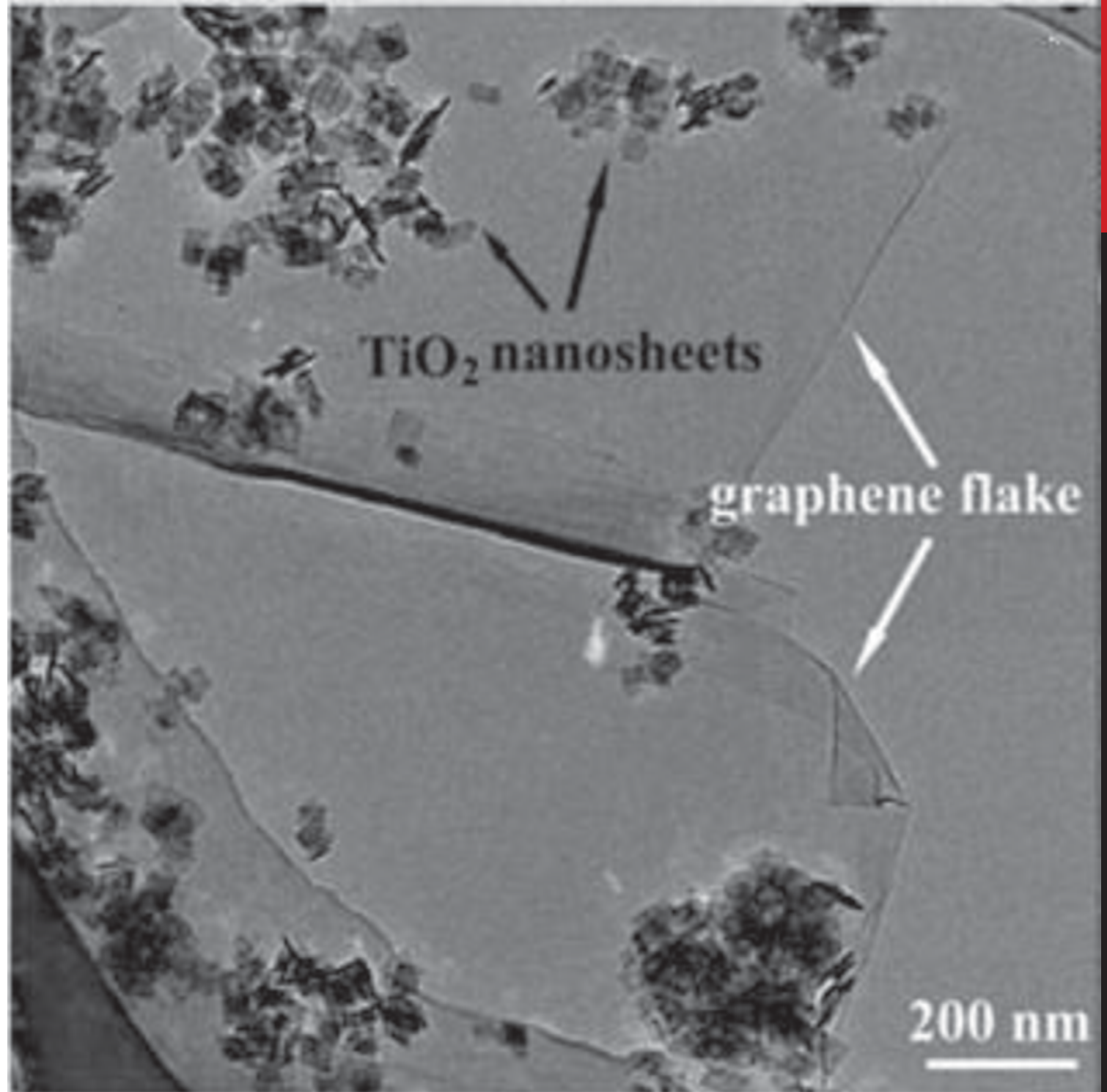




Imaging single-wall carbon nanotube

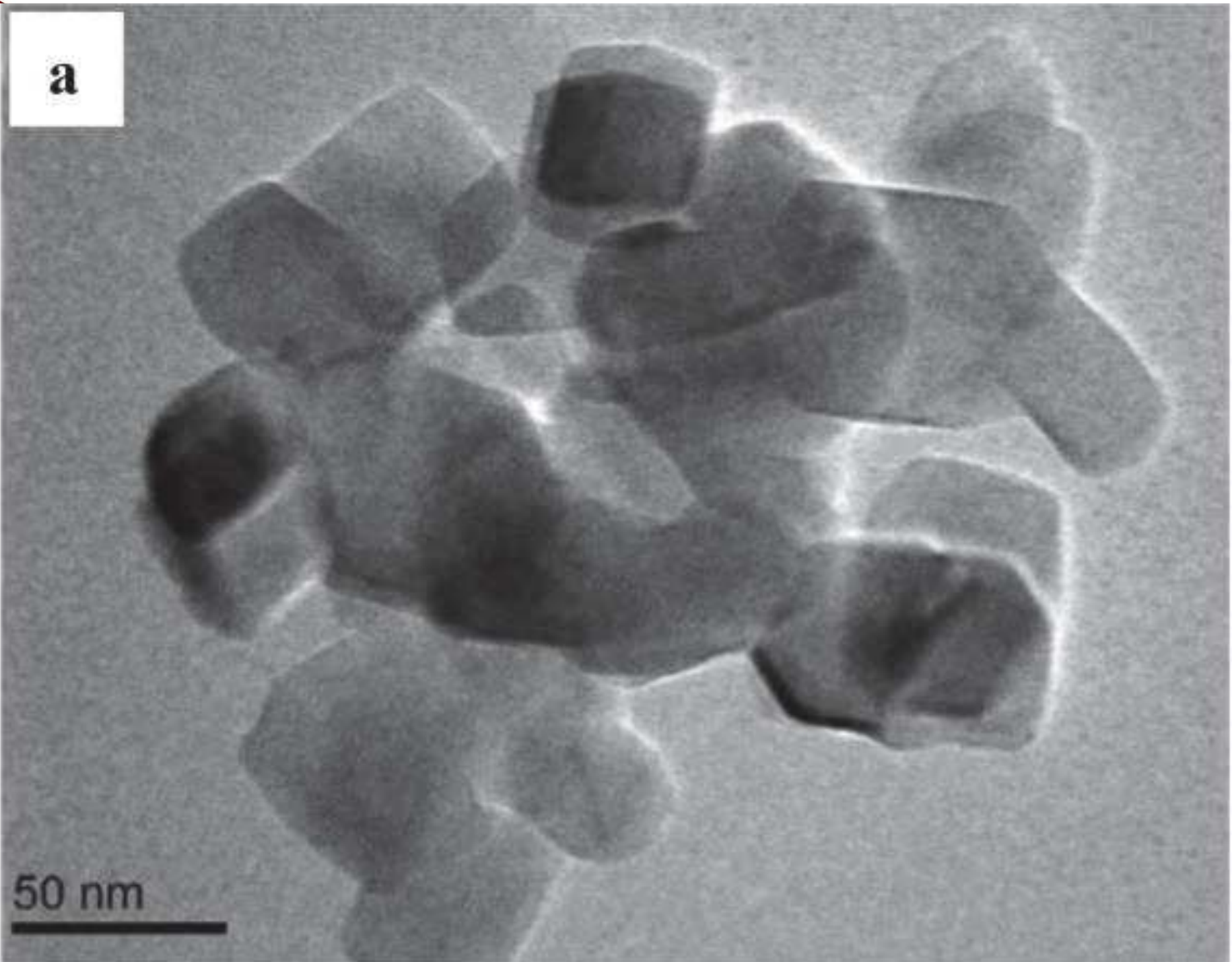
TEM imaging of graphene







a



50 nm

