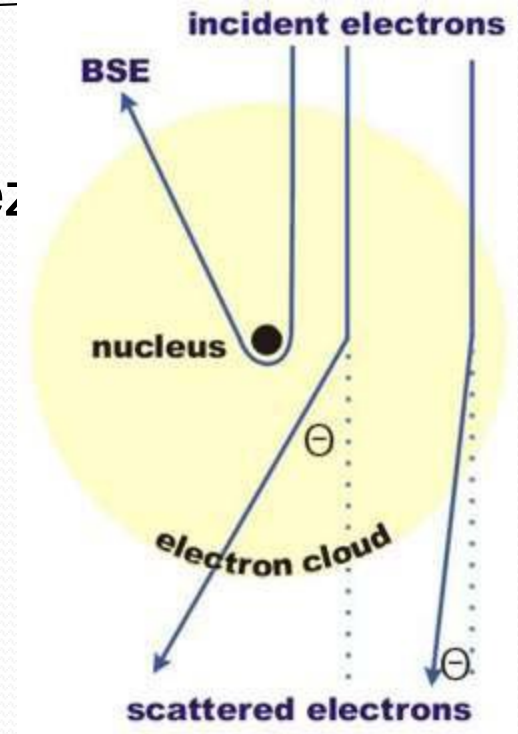


Techniky mikroskopie povrchů

- **Elektronové mikroskopie**
- Urychlené elektrony - šíření ve vakuu, ovlivnění dráhy elektrostatickým nebo elektromagnetickým polem
- Nepřímé pozorování elektronového paprsku
 - **TEM** – transmisní elektronová mikroskopie
 - První aplikace – výzkum virů, biologie, lékařství
 - Důležitá znalost interakcí elektronového „záření“ se vzorkem
 - **STEM** – řádkovací transmisní elektronová mikroskopie
 - Oproti TEM vychylovaný (řádující) elektronový paprsek
 - **SEM** – řádkovací elektronová mikroskopie
 - Vychylovaný (řádující) elektronový paprsek – sledování sekundárních elektronů

Interakce elektronového paprsku se vzorkem

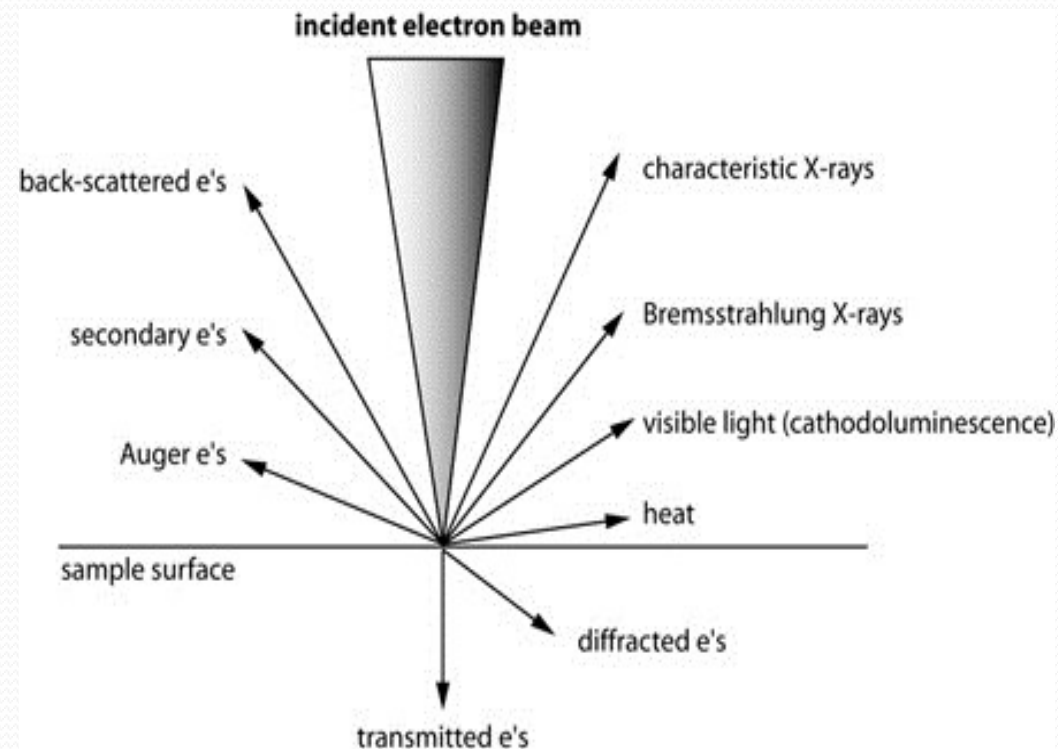
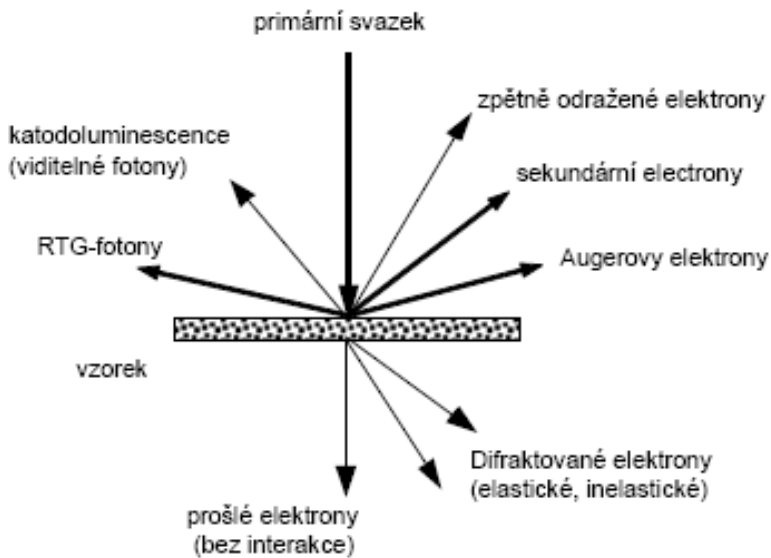
- **Tenký vzorek**
 - část elektronů prochází („prozářen“) bez
 - část elektronů se absorbuje (teplo!)
- Transmisní (prozařovací) elektronový mikroskop **TEM** (- “stínový“ obraz)
- Při průchodu elektron „těsně míjí“:
 - **atomové jádro** - velká úchylka směru, malá ztráta rychlosti
 - **jiný elektron** - malá úchylka ve směru, ztráta velké části rychlosti - chromatická vada (preparát musí být tenký)
- **odstranění uchýlených elektronů** - clona mezi preparátem a čočkou objektivu
- **zvětšování kontrastu preparátu** - vnášení atomů těžkých kovů (Pb, W, Os,...), které mají větší náboj jádra



Interakce elektronového paprsku se vzorkem

- **Masivní vzorek**

- část elektronů se absorbuje (teplo!)
- část elektronů **vyráží** z povrchu jiné (sekundární) elektrony s malou energií. Z těch se rekonstruuje obraz - „řádkovací“ - „skenovací“ - „rastrovací“ elektronový mikroskop (SEM)



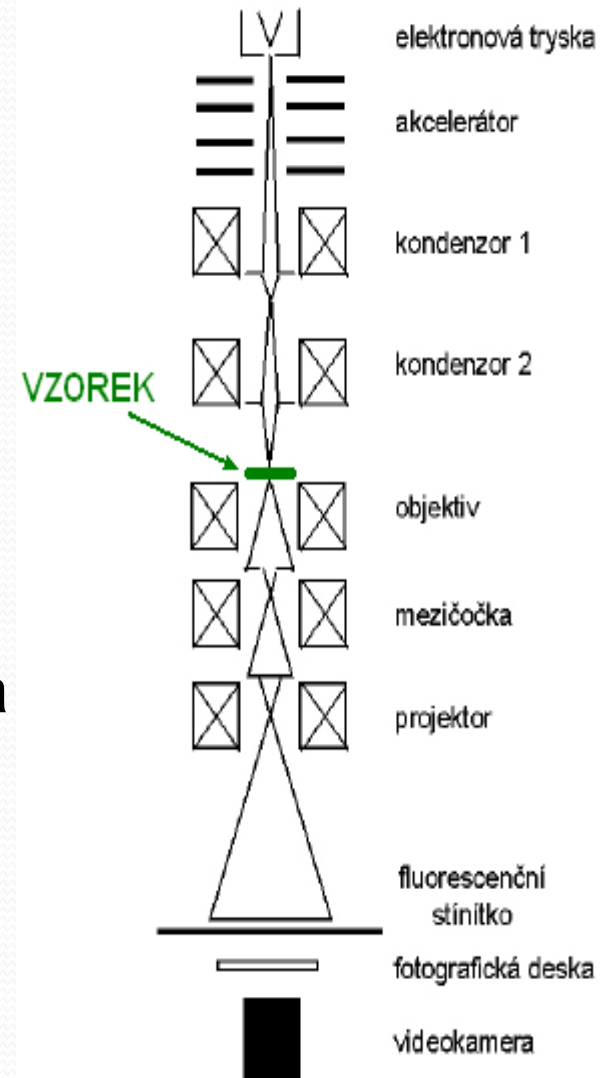
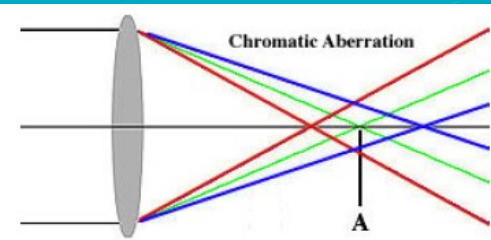
TEM

- **Prozařovací elektronová mikroskopie** – až atomové rozlišení
- Zvětšení – 20 000 x – 20 000 000 x
- Tloušťka vzorku – do cca 100 nm
- Kombinace s RTG detekcí a filtrace energie elektronů – mapy chemického složení
- Teplotní či mechanické změny – *in situ* v mikroskopu
- Mikroskop – elektronová tryska, akcelerátor elektronů, magnetické čočky osvětlovací a zobrazovací soustavy

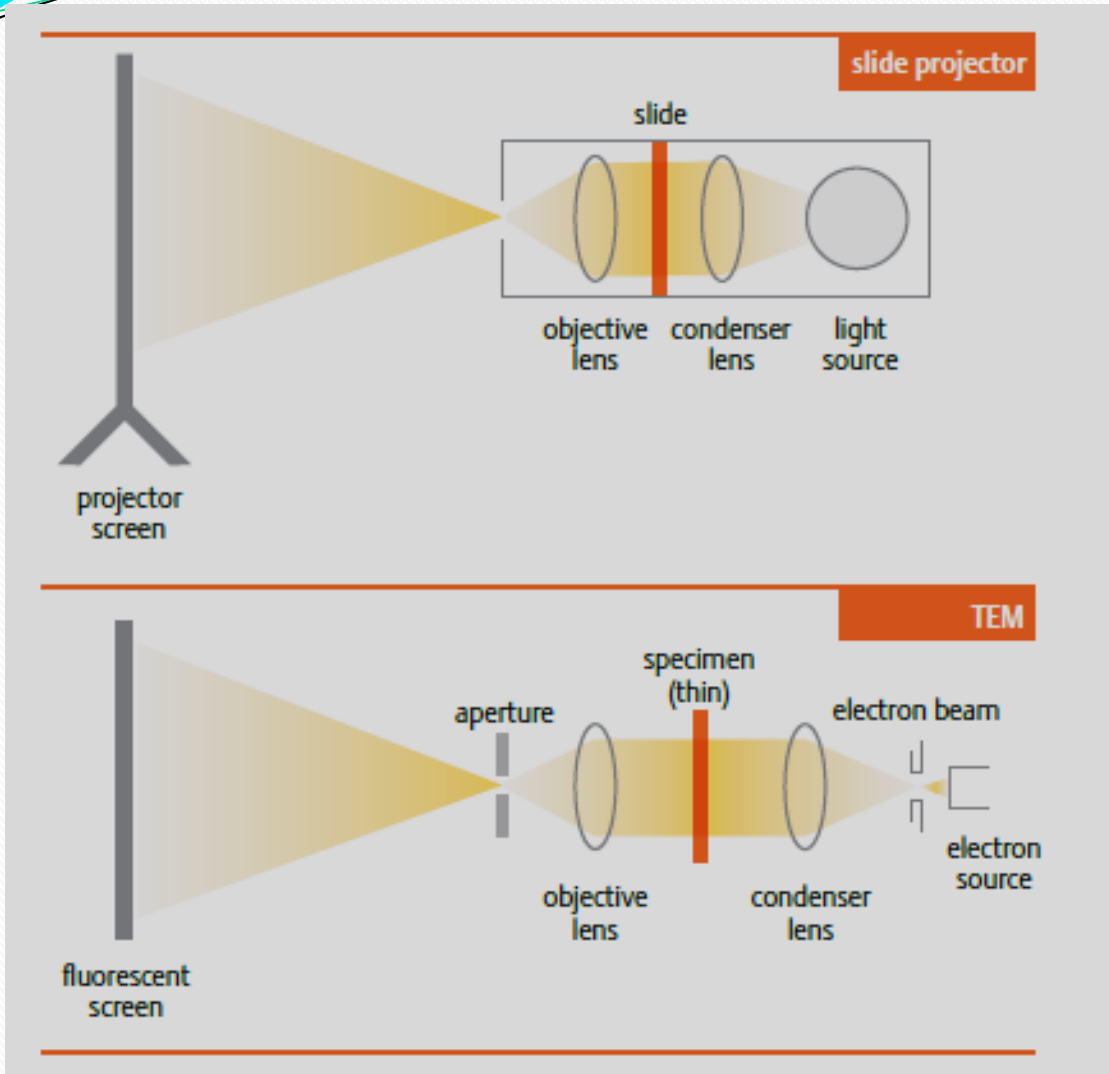
TEM

• Mikroskop –

- Zdroj záření - elektronové dělo – W vlákno (2800K), W hrot, LaB₆
- Fokusace záření na vzorek – 1-2 kondenzory (+clona) – elektromagnetické čočky – prstence z velmi čistého Fe – pracují pouze ve vakuu, pouze spojky
- Vzorek – tloušťka – 10 – 100 nm
- Odstranění odchýlených paprsků – clona
- Objektiv a projektyvy (primární obraz a jeho zvětšení) – **vady elmg. čoček**
- Detekce – fluorescenční stínítko, fotovrstva, obrazovka , CCD kamera...



TEM – EF-TEM – energy filtered

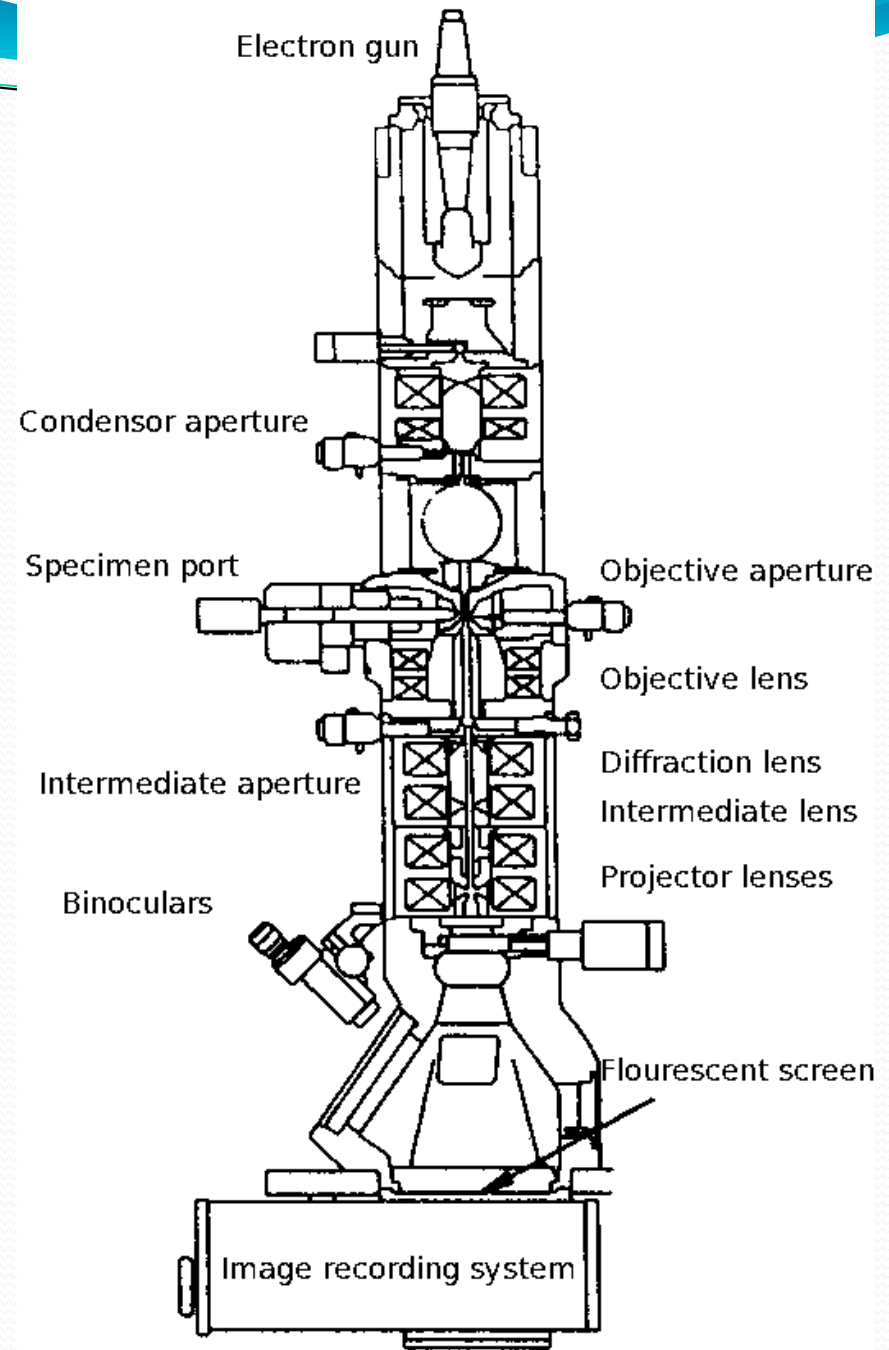
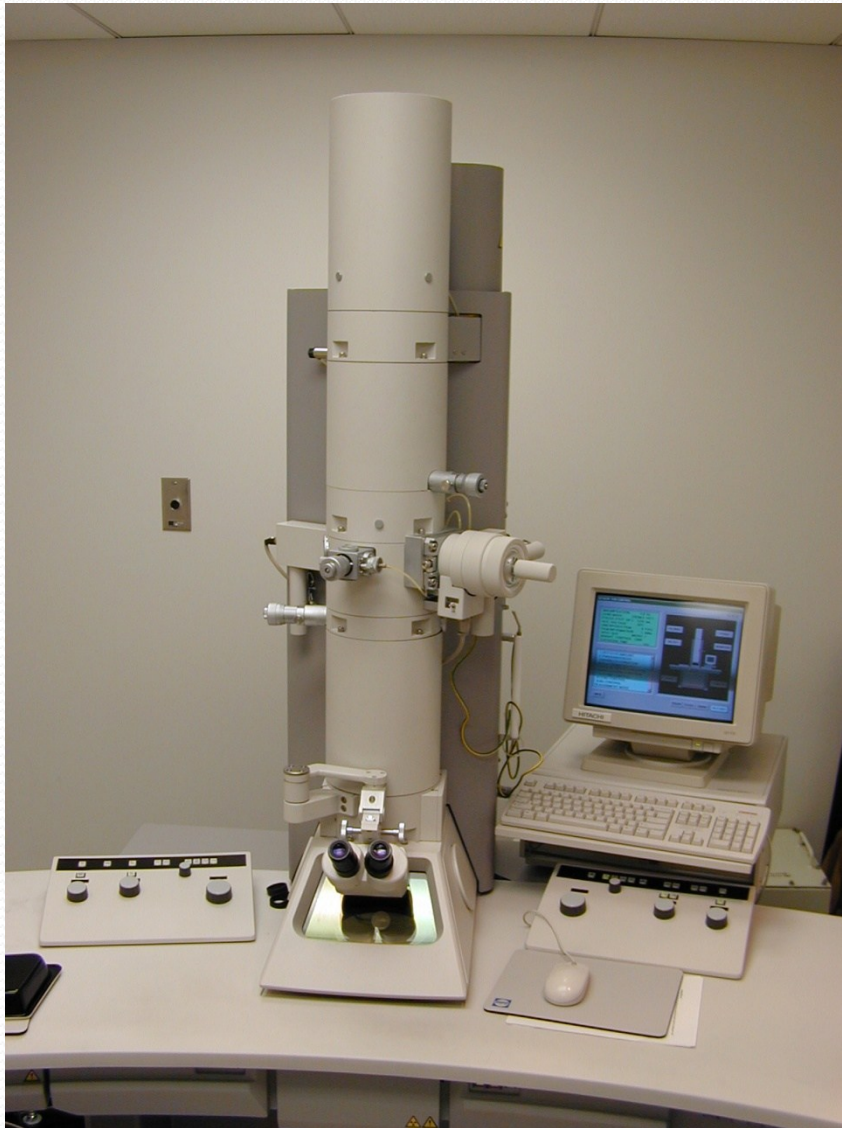


Modern instruments:

CCD camera as detector

EF-TEM – energy of detected electron is filtered – multiple images at different energies are acquired and processed

TEM



TEM

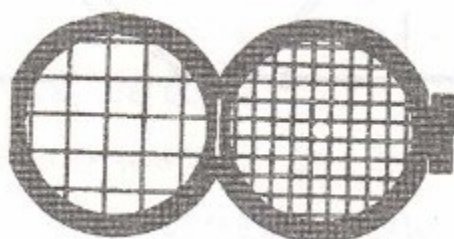
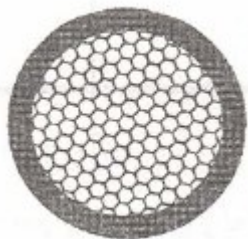
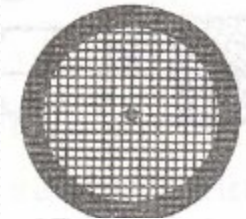
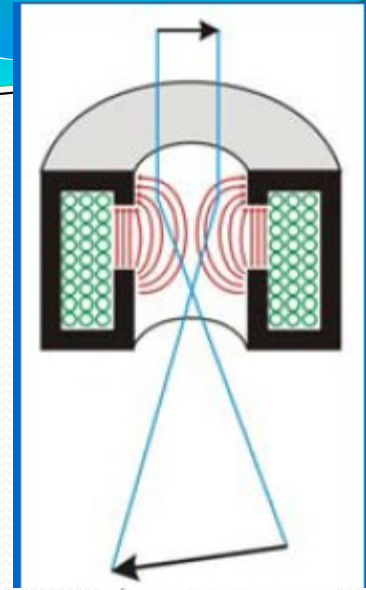
- **Mikroskop –**

- Objektiv – zásadní vliv na rozlišovací schopnost mikroskopu – (cca 0,19 nm)
 - Elektromagnetické čočky

Problém s obsahem vody ve vzorcích

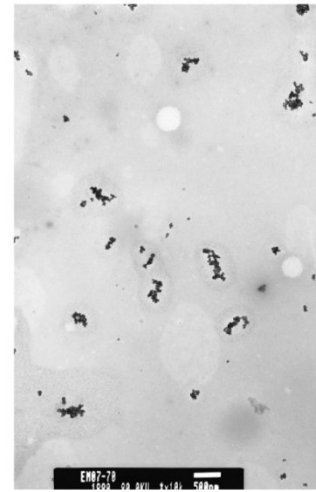
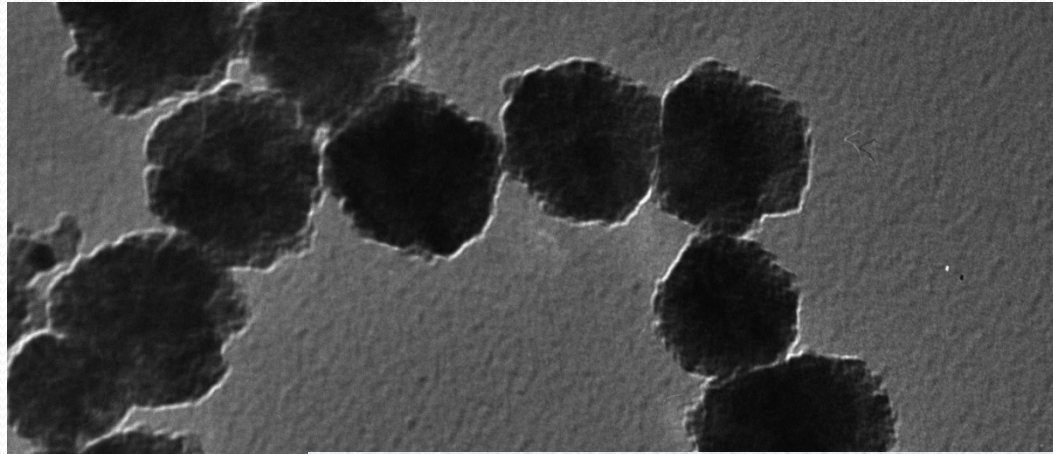
- **Vzorek – stabilita ve vakuu**

- **Drobné částice (nanočástice)**
- **Ultratenké řezy (tkání) – do 100 nm**
- **Umístěn na kovovou „sít’ku“ (běžně Cu, průměr cca 3 mm)**

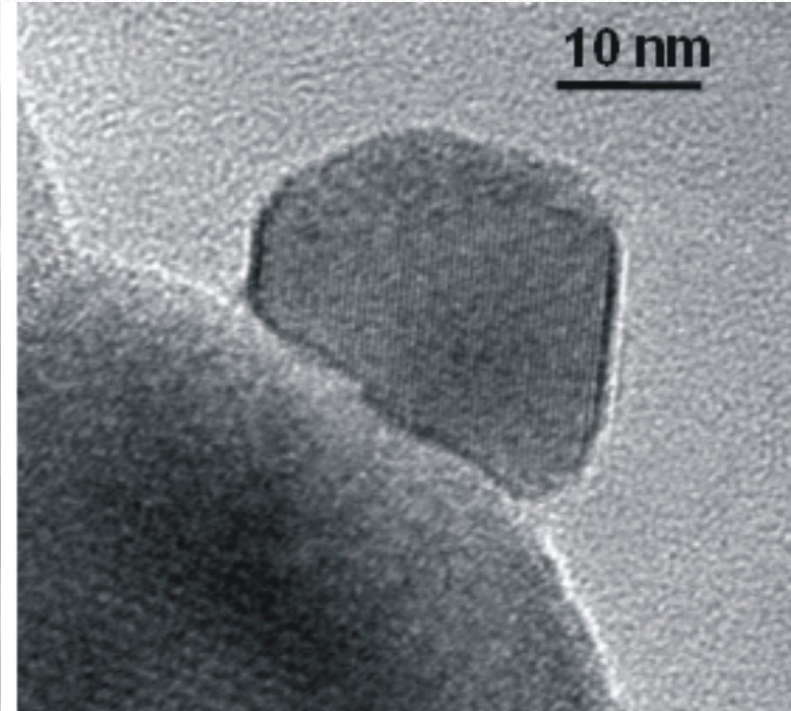
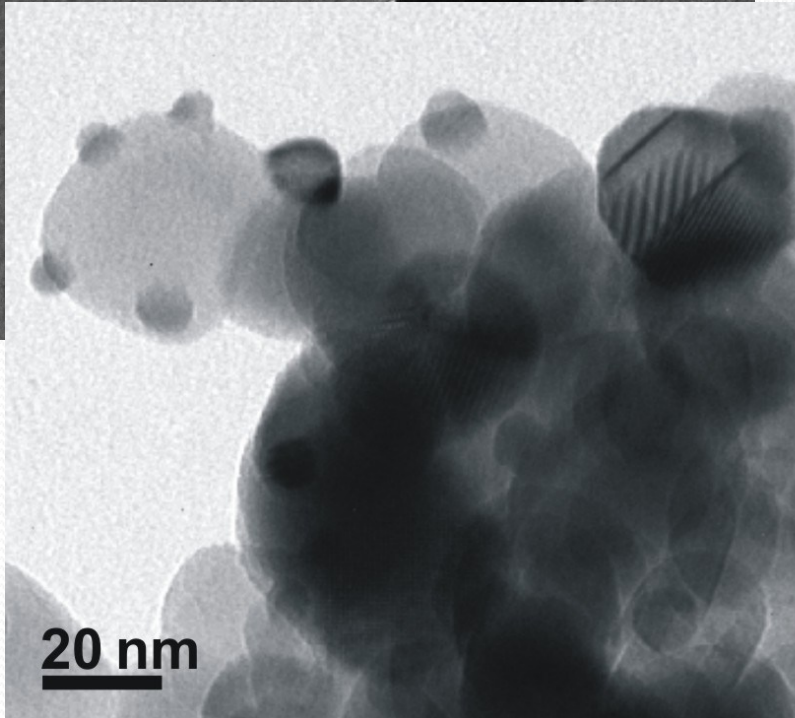
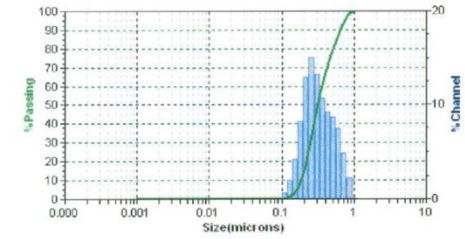


TEM

Nanočástice

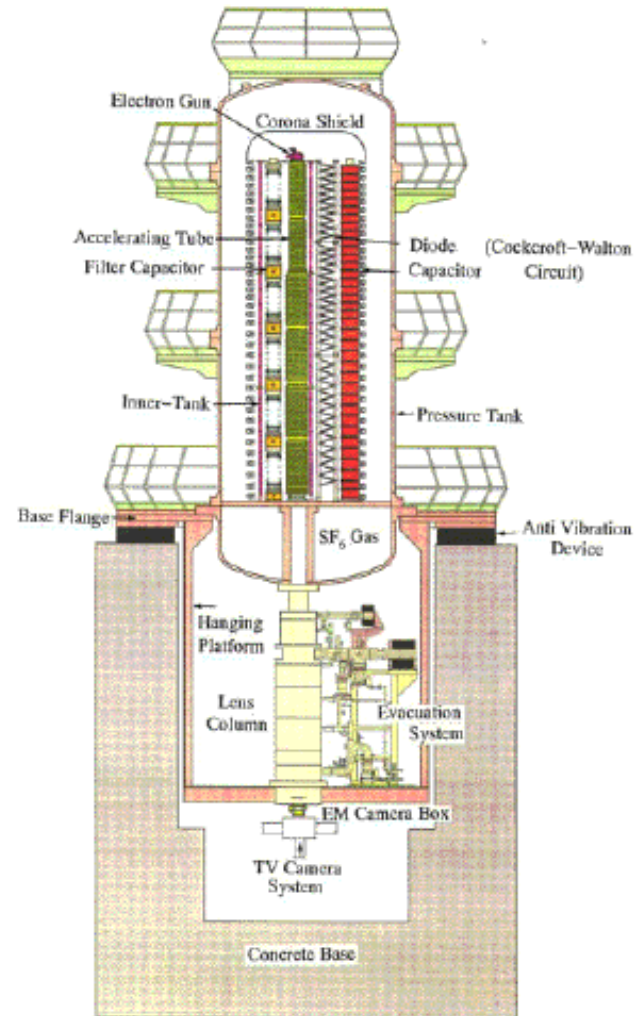
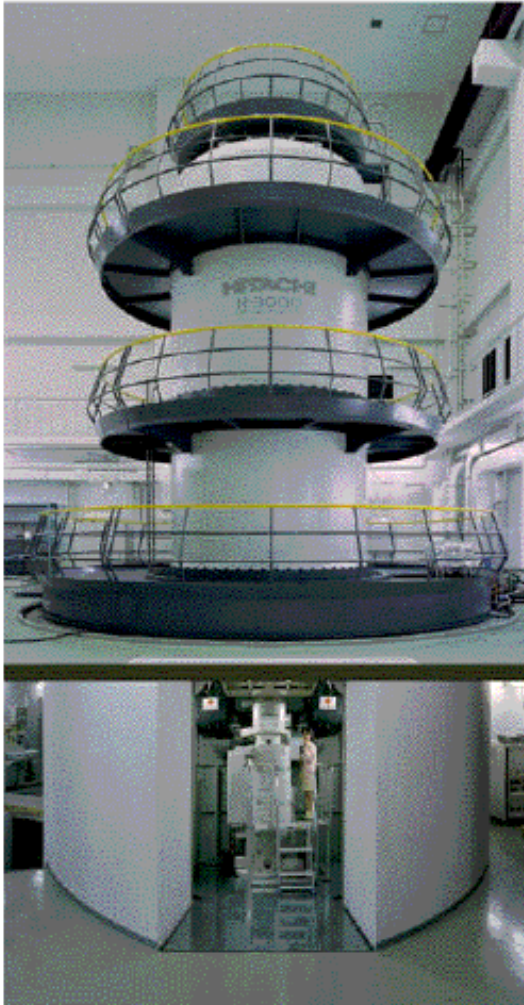


B



TEM

3 MV transmisní elektronový mikroskop – **poprvé spatřen atom!**



TEM - SEM

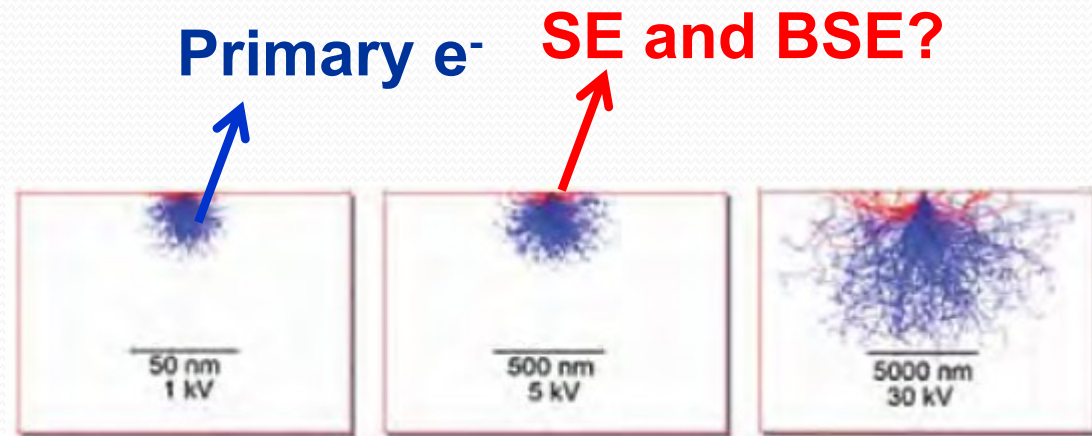
Electron Velocity

The higher the accelerating voltage, the faster the electrons. 80 kV electrons have a velocity of 150,000 km/second (1.5×10^8 m/s), which is half the speed of light. This rises to 230,000 km/second for 300 kV electrons (2.3×10^8 m/s – more than three-quarters the speed of light). The wave particle duality concept of quantum physics asserts that all matter exhibits both wave-like and particle-like properties. The wavelength λ of an electron is given by

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}}$$

The wavelength of the electrons in a 10 kV SEM is then 12.3×10^{-12} m (12.3 pm), while in a 200 kV TEM the wavelength is 2.5 pm.

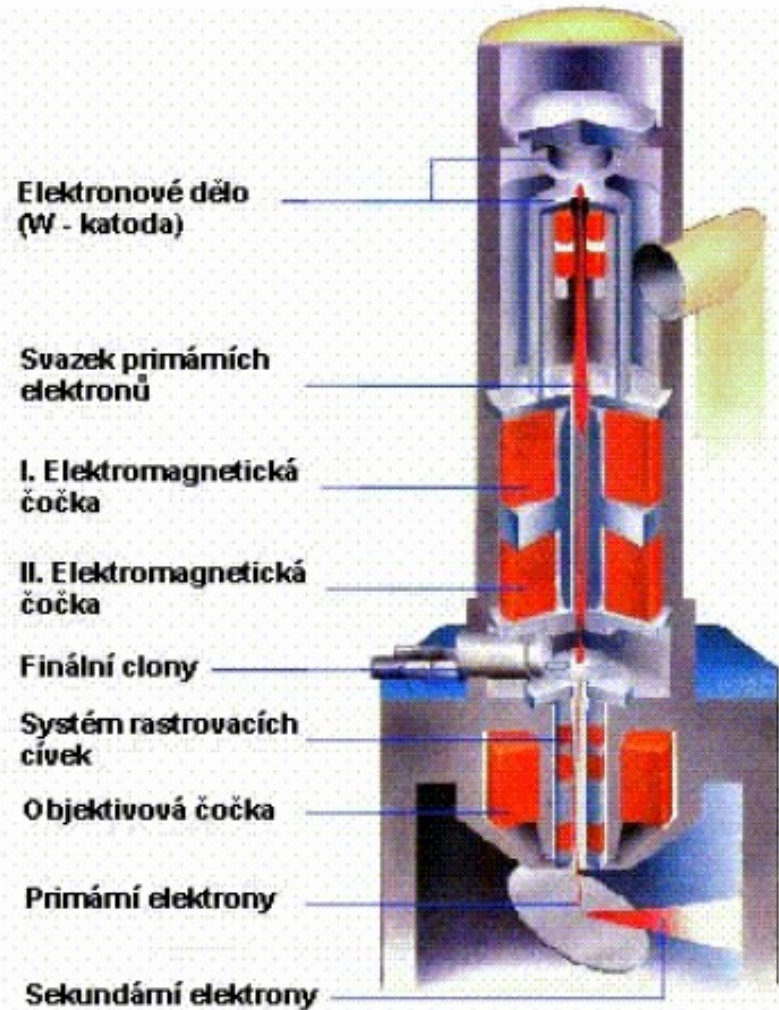


Electron Density

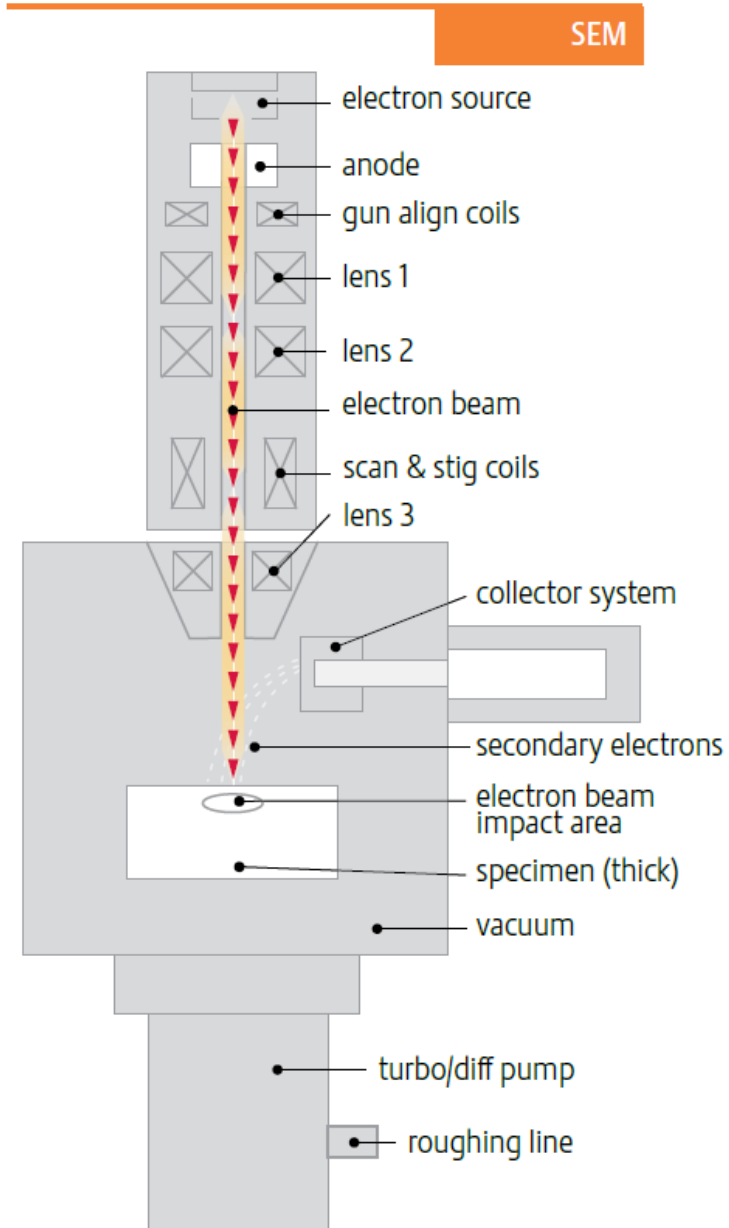
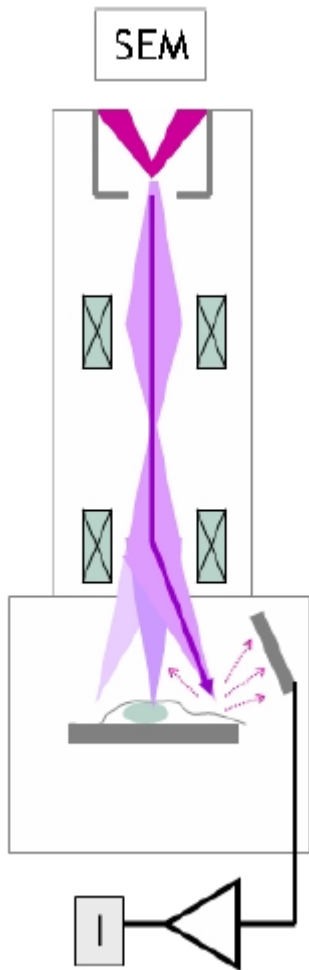
A typical electron beam has a current of about 10 picoamperes ($1 \text{ pA} = 10^{-12} \text{ A}$). One ampere is 1 coulomb/sec. The electron has a charge of 1.6×10^{-19} coulomb. Therefore, approximately 60 million electrons per second impinge on the specimen. However, because of their high speed, the average distance between electrons (at 200,000 km/second) would be over three meters. Most electrons transit the specimen one at a time.

SEM

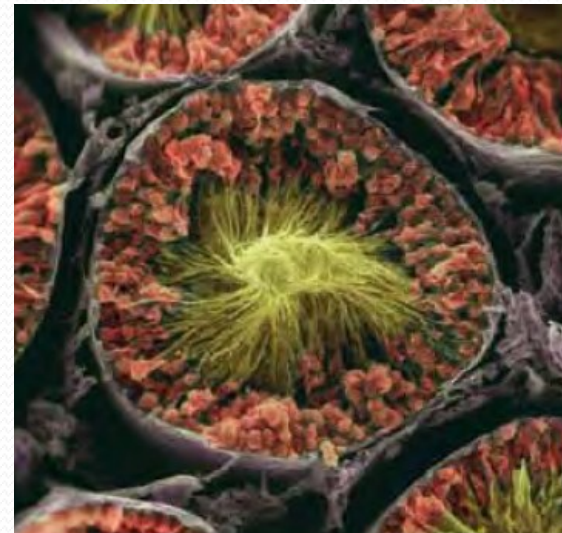
- **Mikroskop –**
- Rozlišovací schopnost – cca 5 nm
- Fokusovaný elektronový paprsek – běžně 5 – 10 nm – kruhová stopa
- Pomocí vychylovacích cívek skenuje povrch vzorku
- Vyražené sekundární elektrony přitahovány k detektoru – scintilátor – fotonásobič
- Reliéf povrchu – nestejná intenzita sekundárních elektronů v závislosti na sklonu povrchu vůči primárnímu záření
- Ostré hrany, výčnělky, výstupky – přesvětlené – snazší uvolňování elektronů



SEM



Automotive light bulb analysis to determine failure, imaged on an SEM.



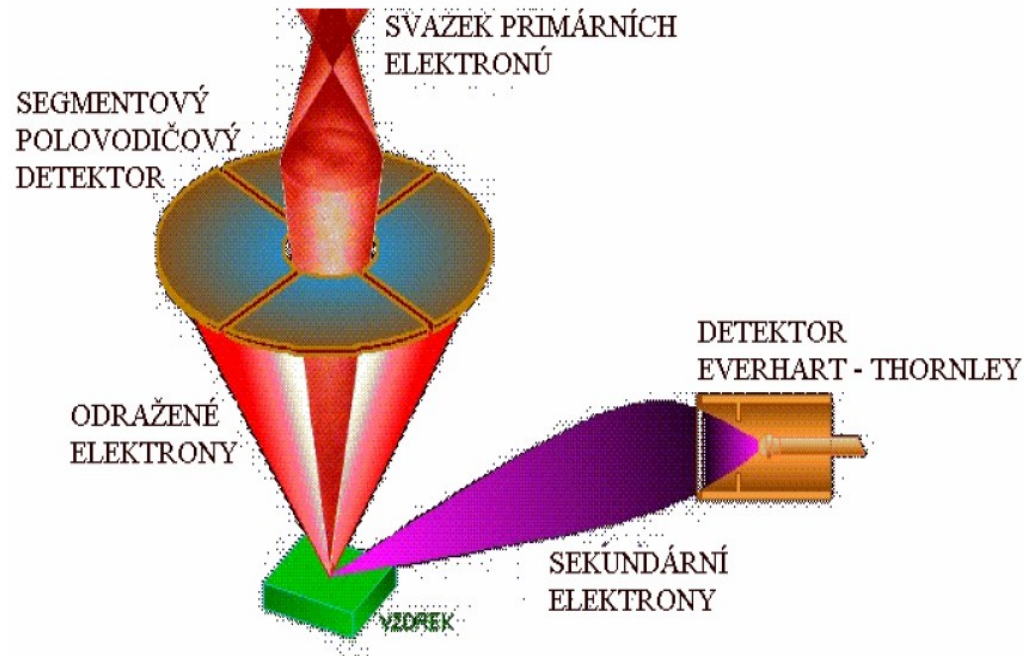
Sperm tails tangled up in a seminiferous tubule, magnified 600x

SEM

- **Mikroskop –**
- Problém nabíjení objektů – pokovení objektů, uzemnění vzorků
- Nižší urychlovací napětí (cca 20 kV) než TEM (cca 80 kV) – sekundární elektrony pouze „z povrchu“

Vzorek –

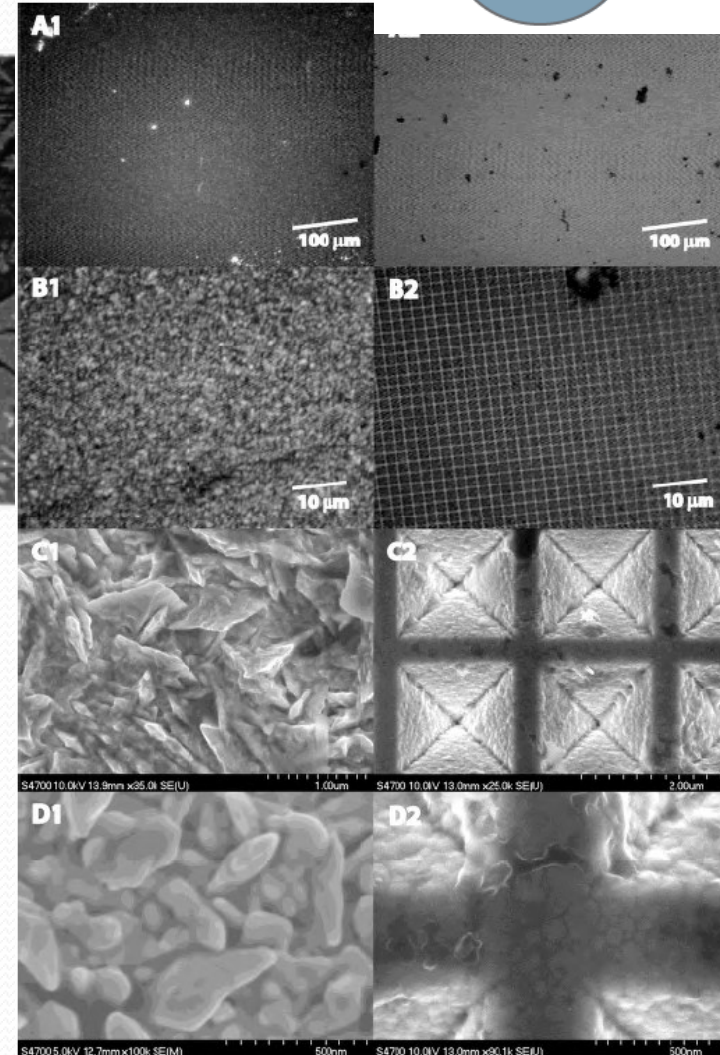
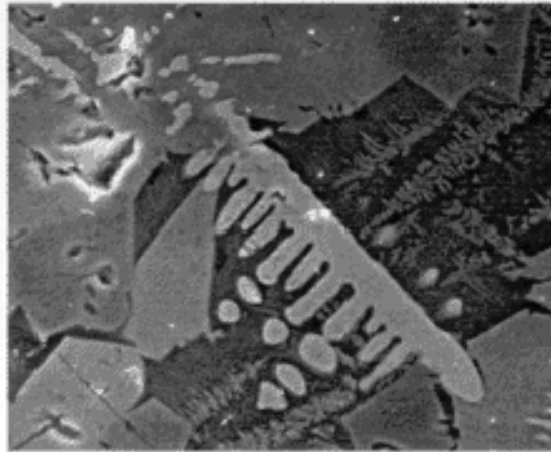
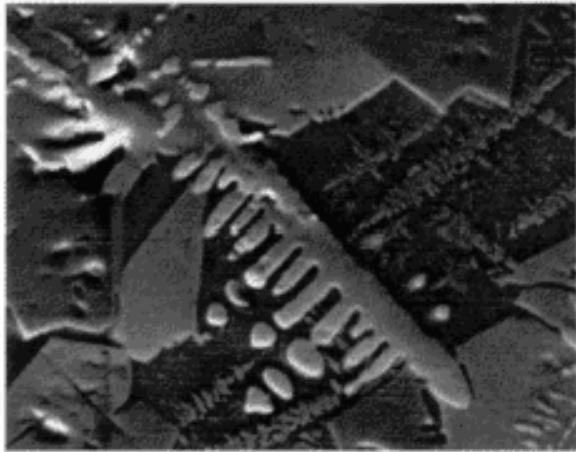
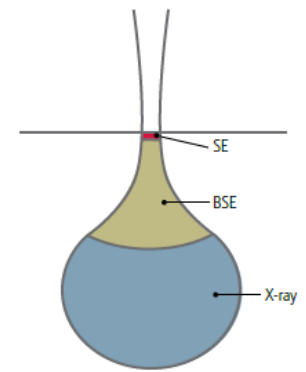
Velikost – až několik cm
Povrch souvisle pokrytý vodivou vrstvou, sledující detaily povrchu
Síťky pokryté vrstvou nosné fólie – nitrocelulosové, Formvarové, uhlíkové



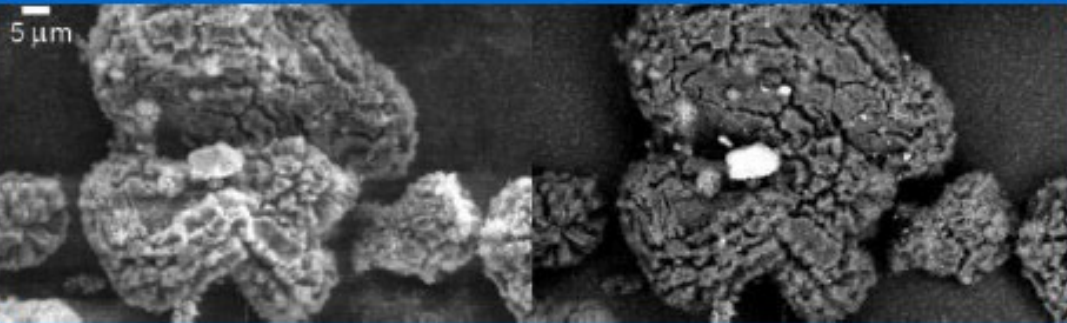
SEM - Mikroskop

• **Obraz v sekundárních (morfologie)
zpětně odražených elektronech (složení)**

Vliv atomového čísla



Fe částice na uhlíku

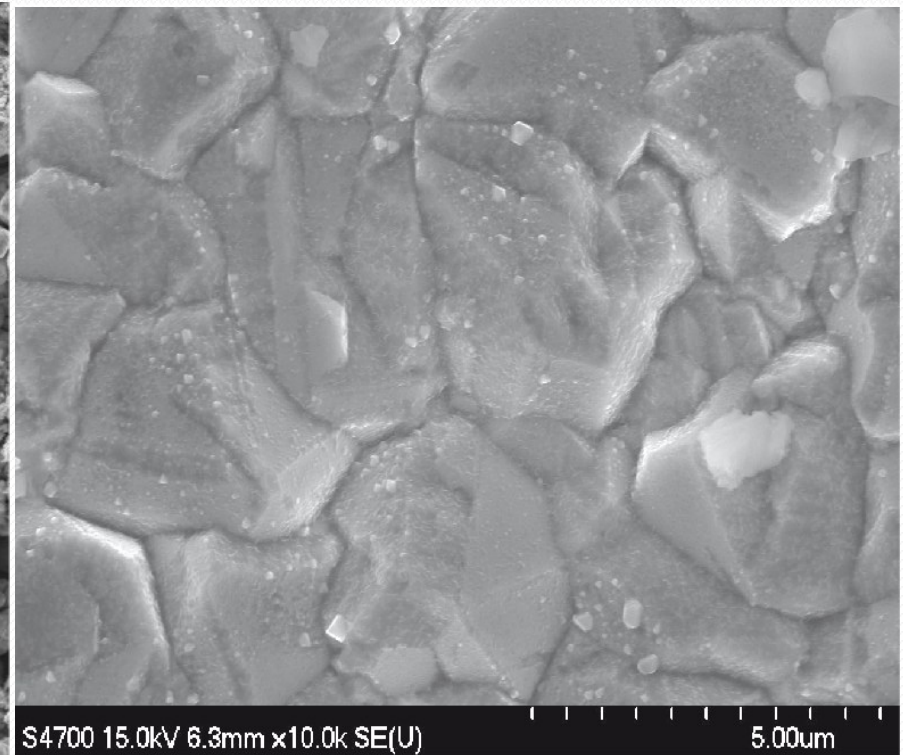
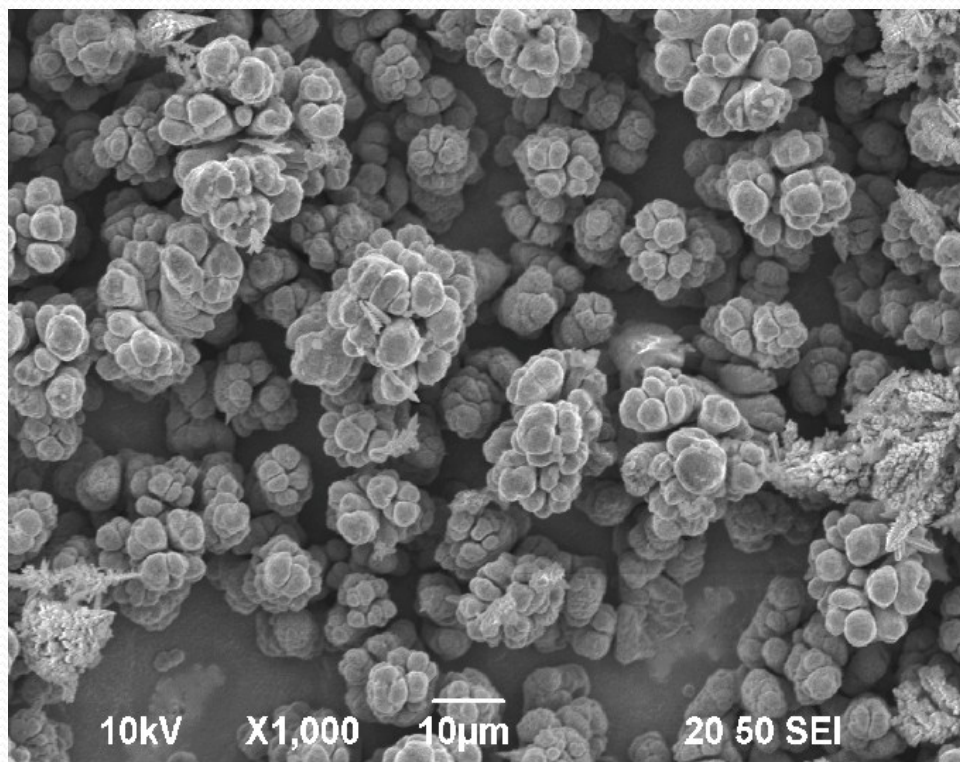


Sekundární elektrony

BSE

SEM

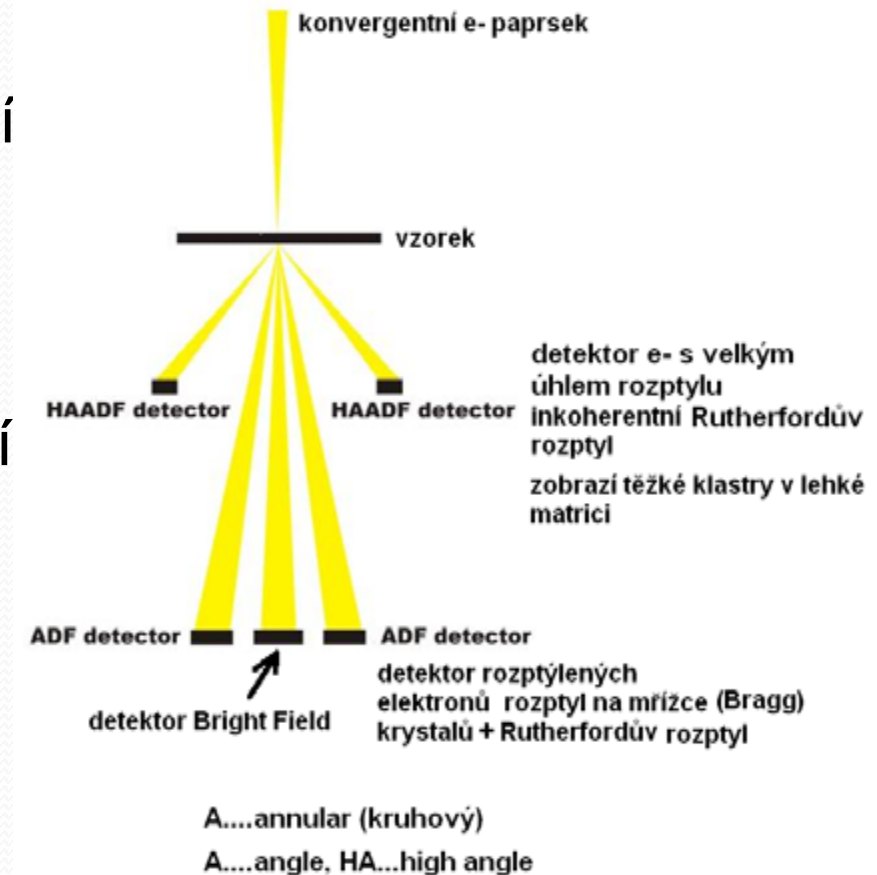
- Mikroskop –
- Obraz v sekundárních (morfologie)
- Cu nanostruktury na Pt



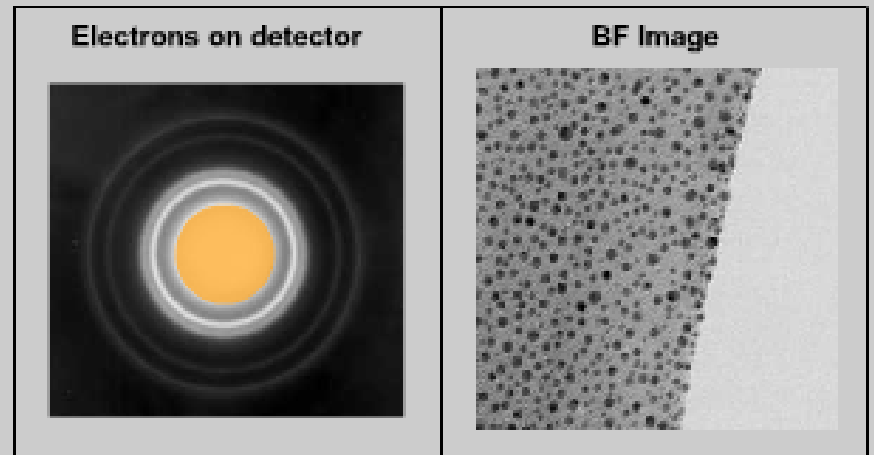
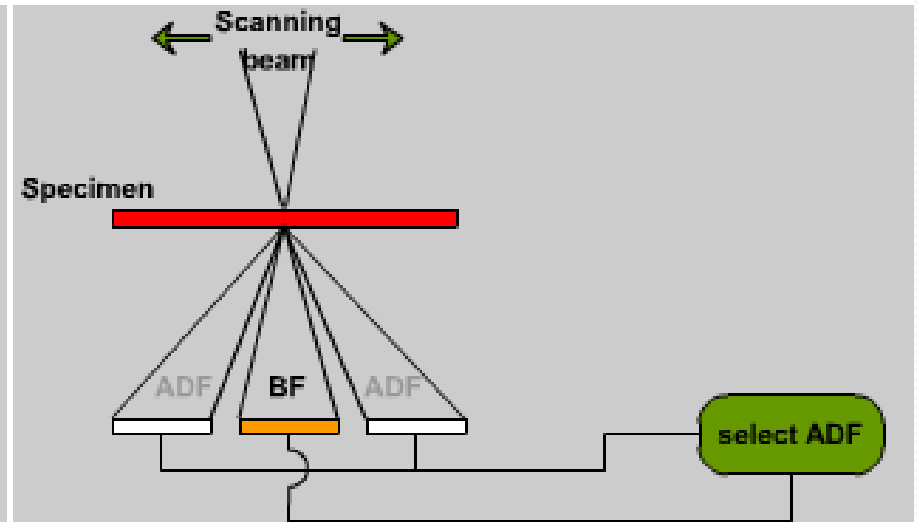
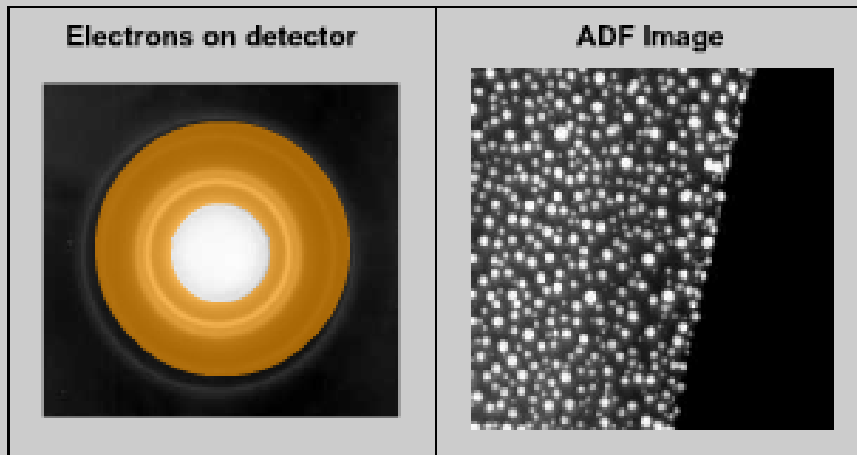
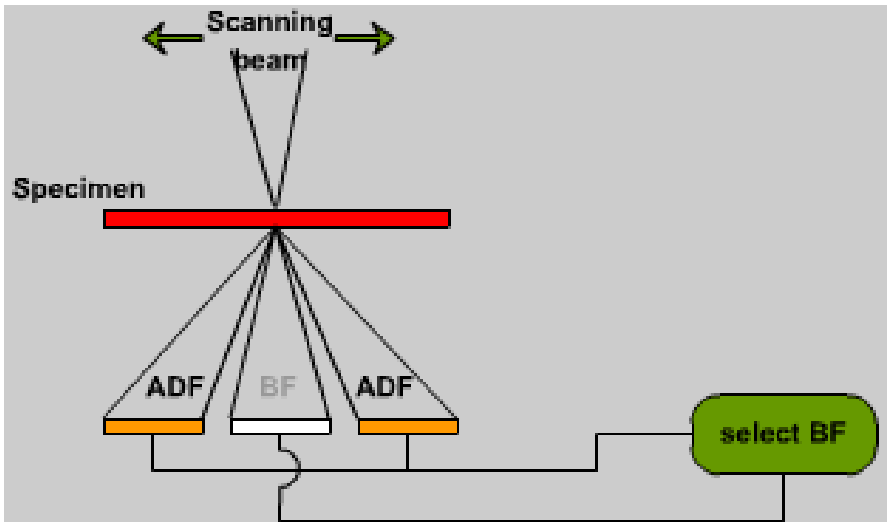
STEM – 1938 – Manfred von Ardenne

• Mikroskop –

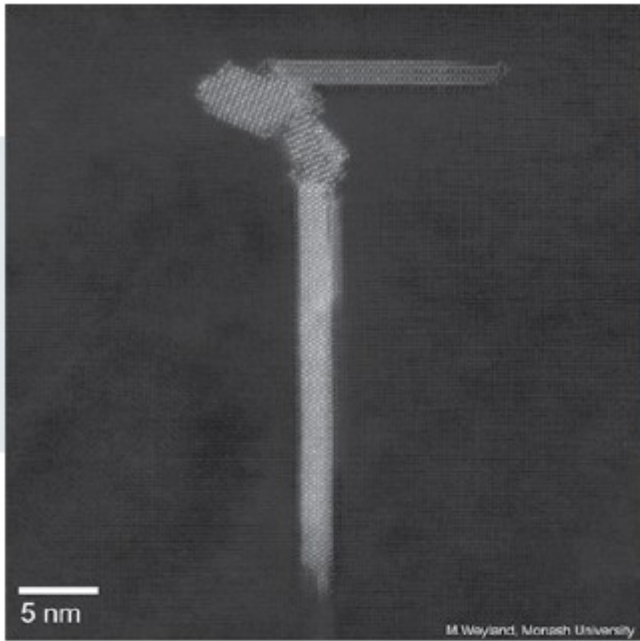
- Vychylovaný paprsek skenuje vzorek a prozařuje jej – rozlišení cca 1 nm
- prozářené elektrony po průchodu optikou mikroskopu dopadají na scintilátor – zesílení signálu fotonásobičem – díky zesílení možnost studovat i relativně silnější vzorky
- detekce prozářených elektronů a detekce difraktovaných elektronů
- extrémní rozlišení až 0,05 nm



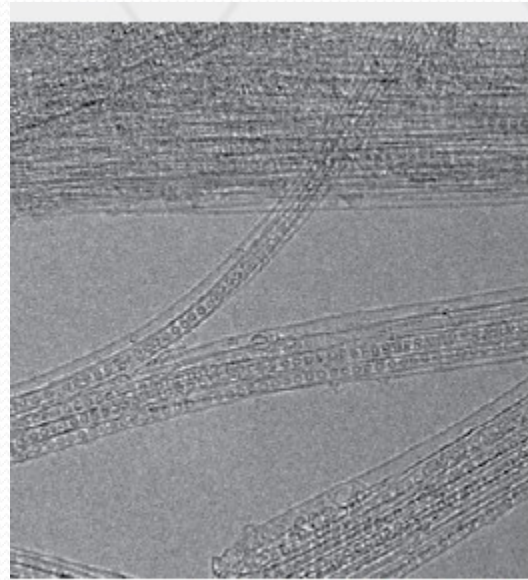
STEM – Au ostrůvky na uhlíku



STEM – aplikace

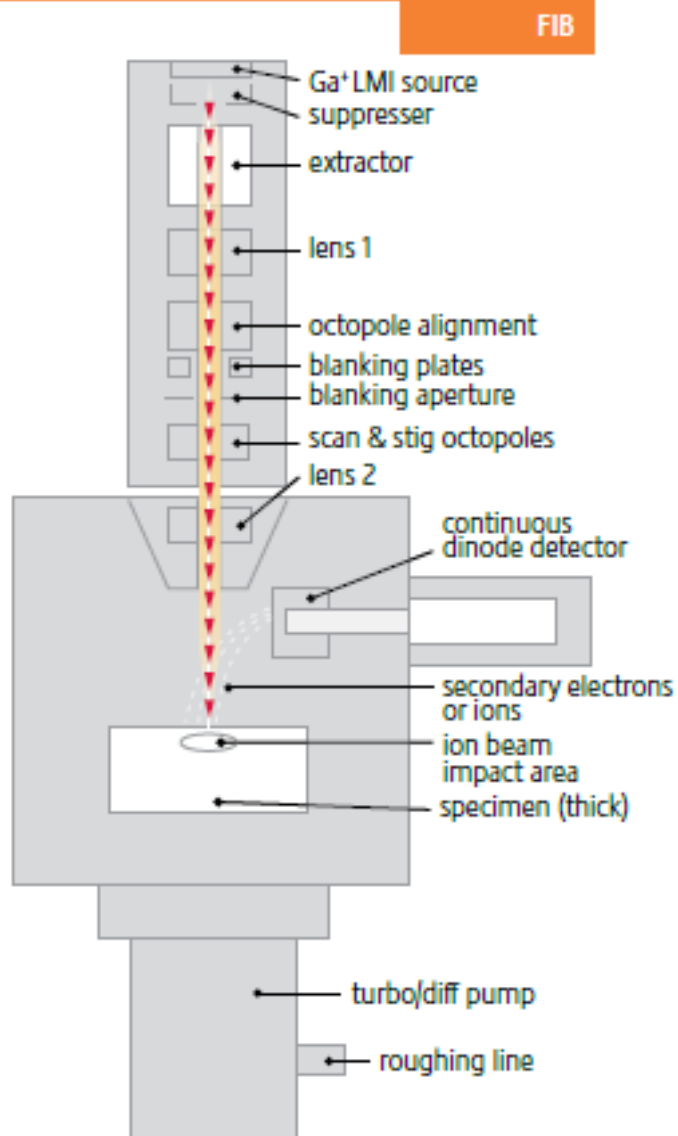


Atomic resolution STEM image of nanoscale precipitates in an Al-Cu-Li-Mg-Ag aerospace alloy.



Single-walled carbon nanotubes filled with fullerenes.

Focused Ion Beam Systems

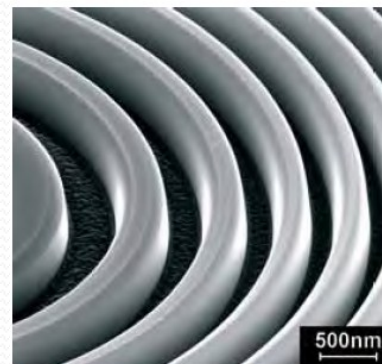


A FIB's liquid metal ion source (LMIS).



In a DualBeam™ the electron and ion beams intersect at a 52° angle at a coincident point near the sample surface, allowing immediate, high resolution SEM imaging of the FIB-milled surface.

FIB vs. SEM – similar sample handling
 - Ion beam directly modifies or „mills“ the surface

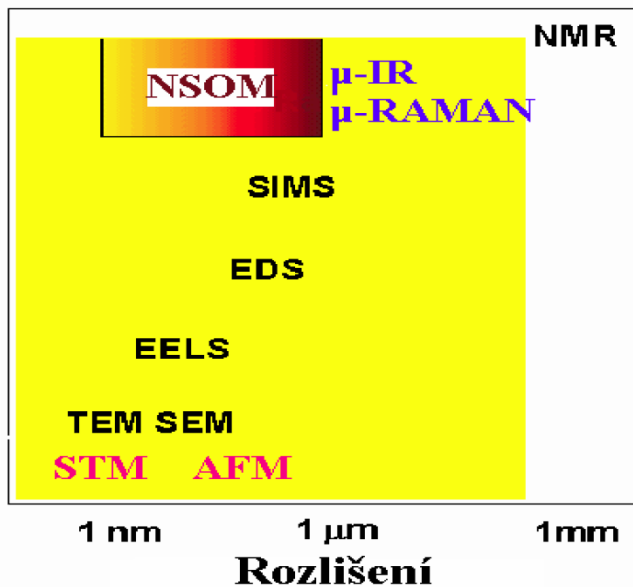


Fresnel lens milled into silicon using FIB prototyping technology.

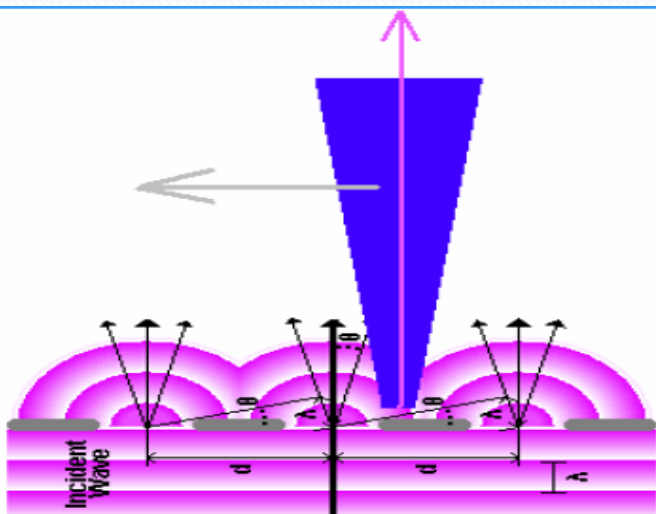
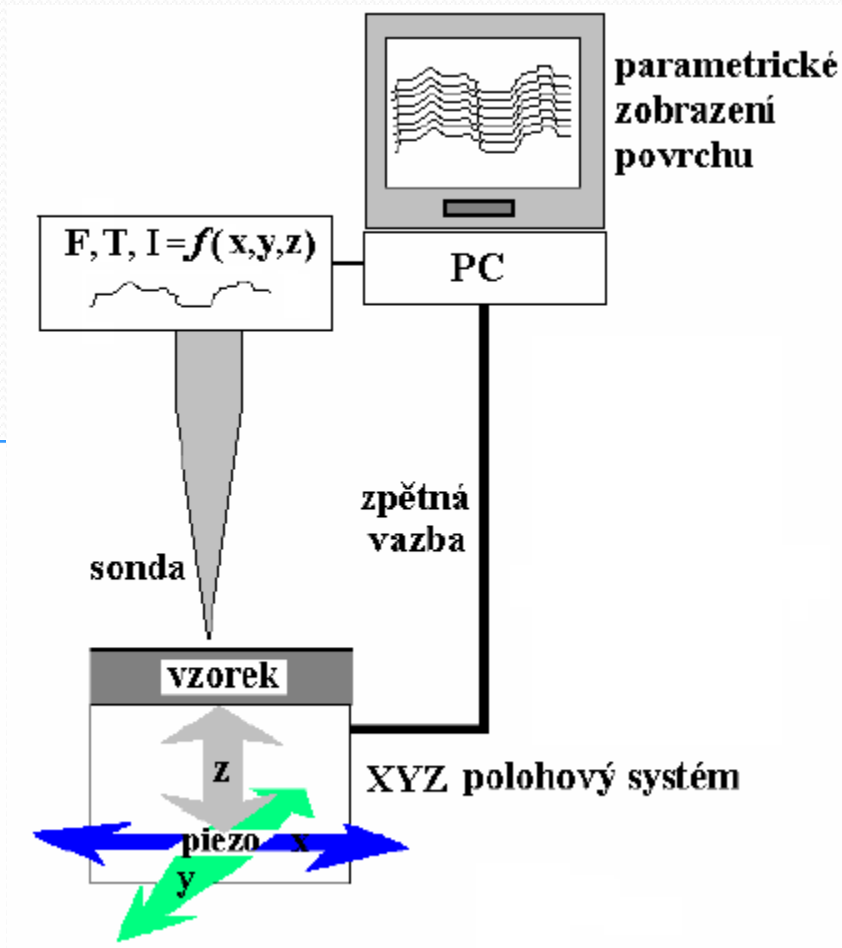


FIB-cut in steel v2a EE by InA to IB milling-002 steel.

Mikroskopie rastrovací sondou

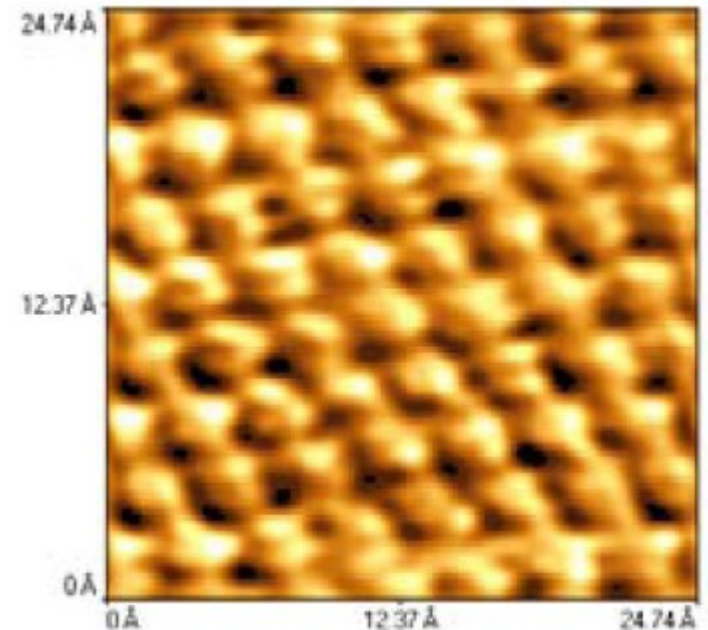
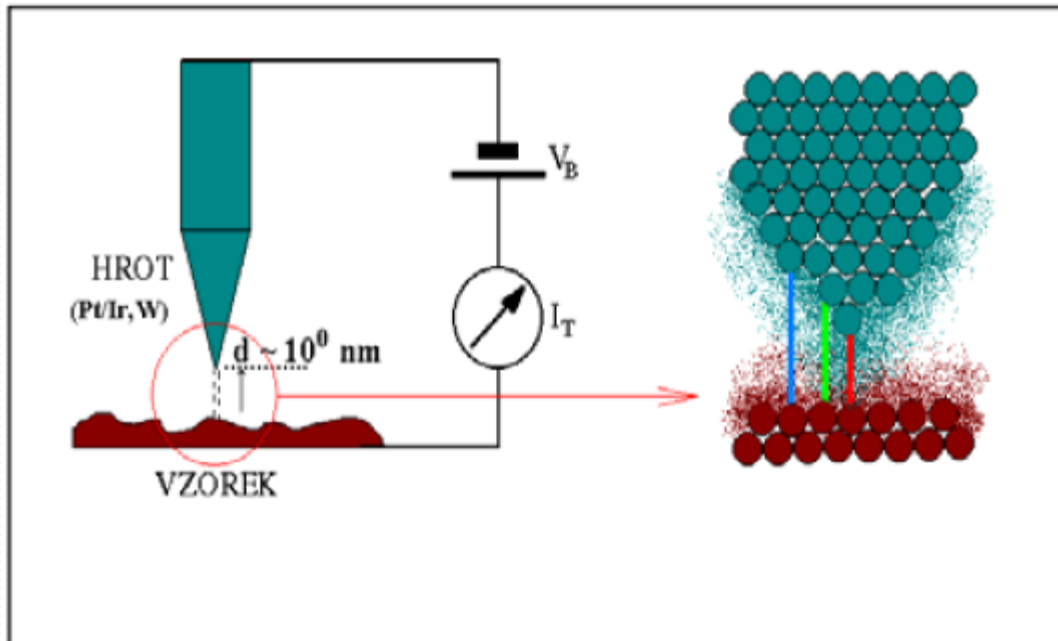


Rastrování povrchu



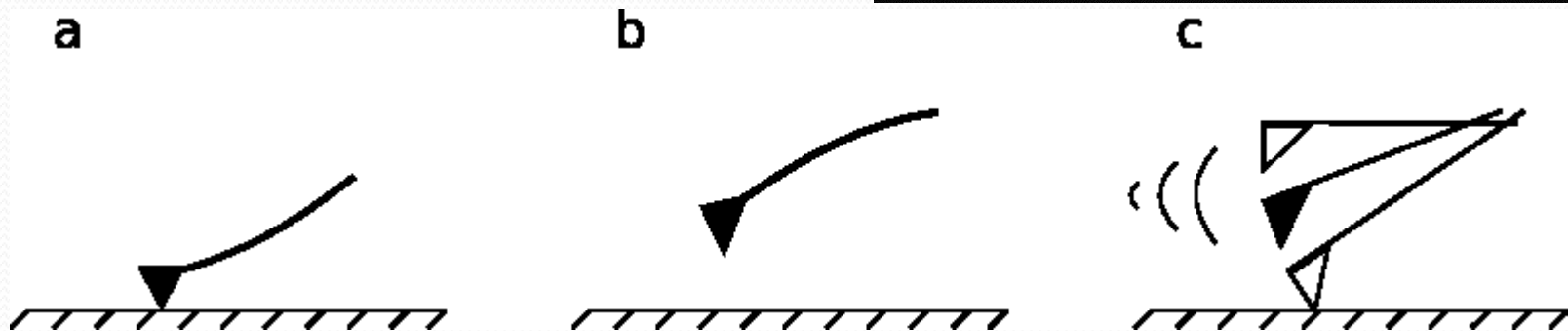
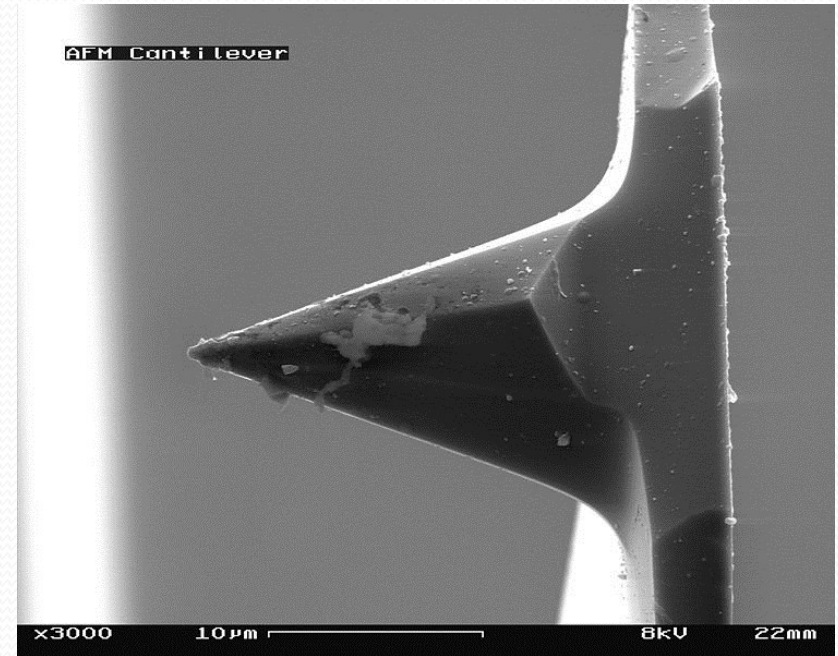
Mikroskopie rastrovací sondou

- **STM** – přenos náboje – elektrony - tunelový proud - exponenciální pokles proudu s vzdáleností (měřitelný proud při vzdálenostech v desetinách nm)
- Napětí – hrot – vzorek
- Distanční spektroskopie



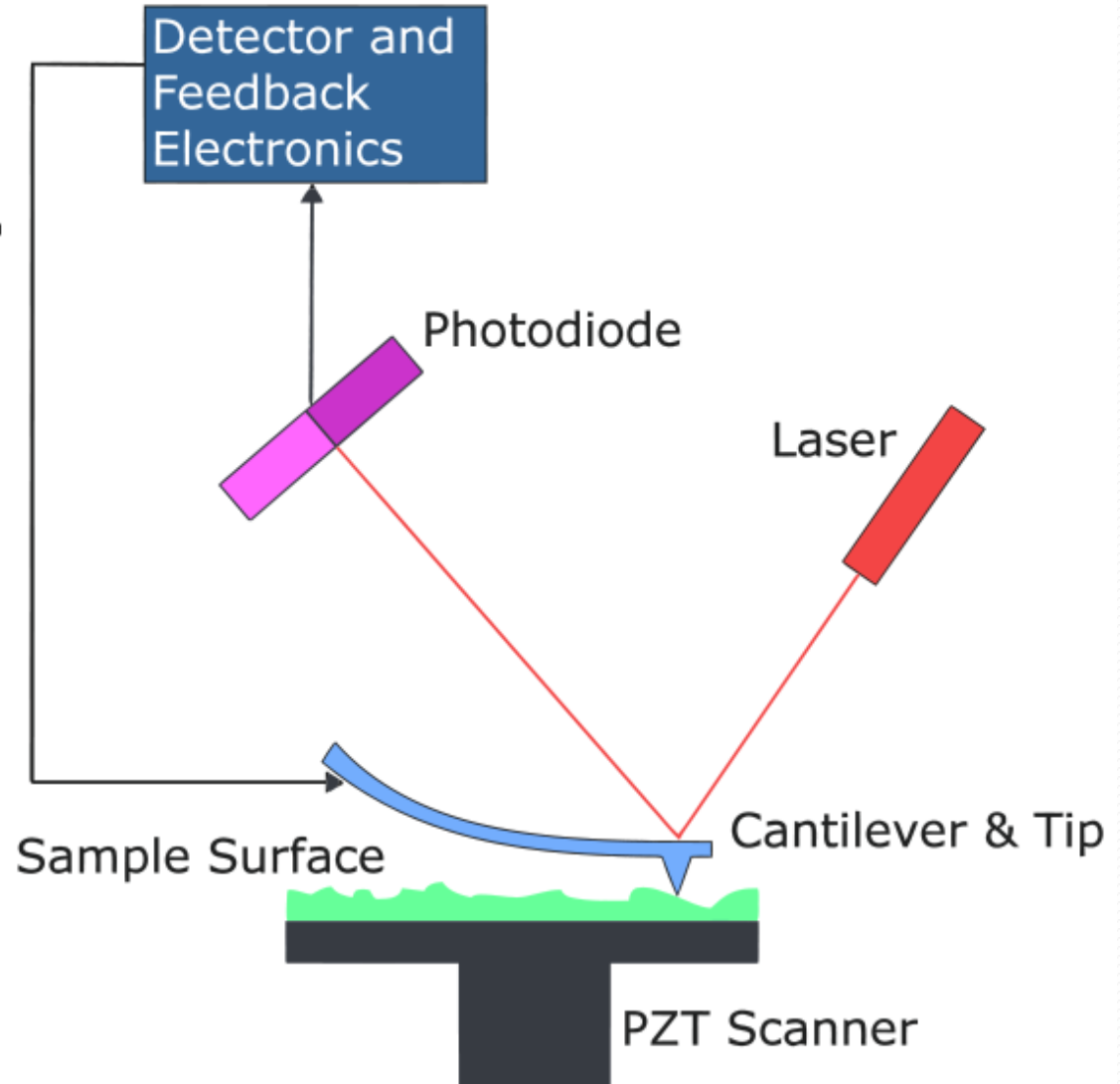
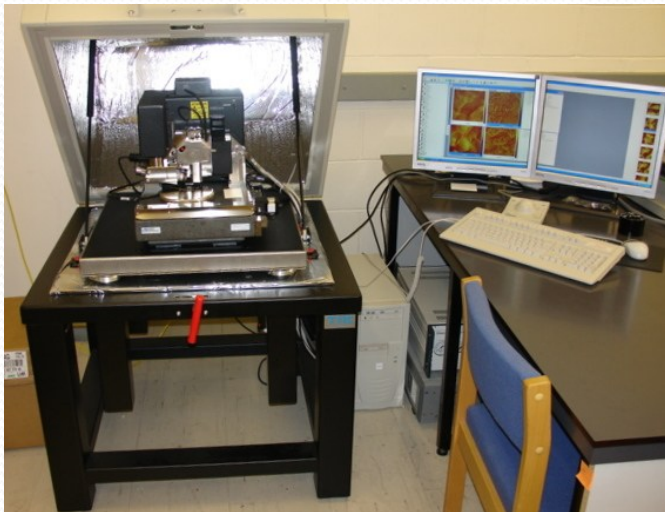
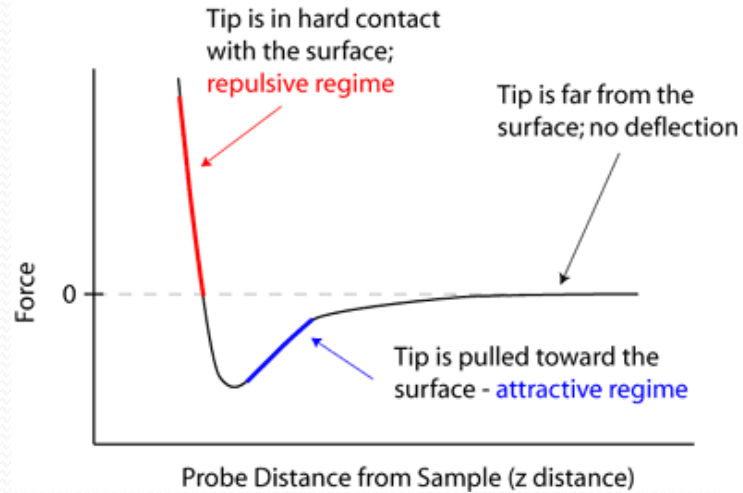
Mikroskopie rastrovací sondou

- **AFM** – hrot – ohebný nosník - atomární síly – Hookův zákon
- Kontaktní - statický
- Bezkontaktní - statický
- Rozkmitaný hrot
 - dynamický – modulace frekvence, amplitudy



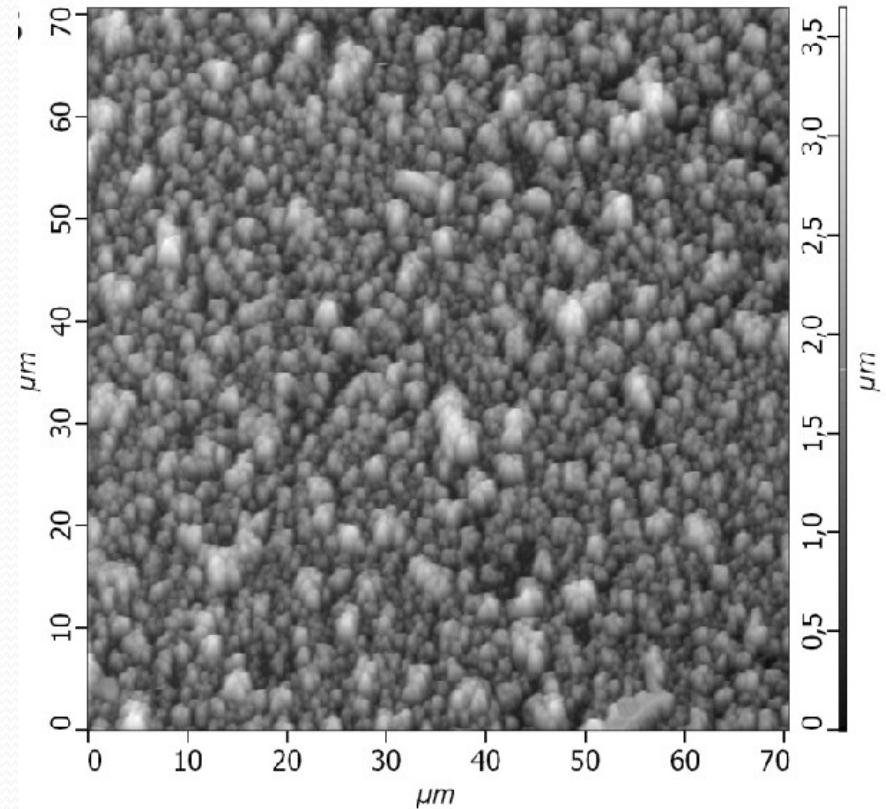
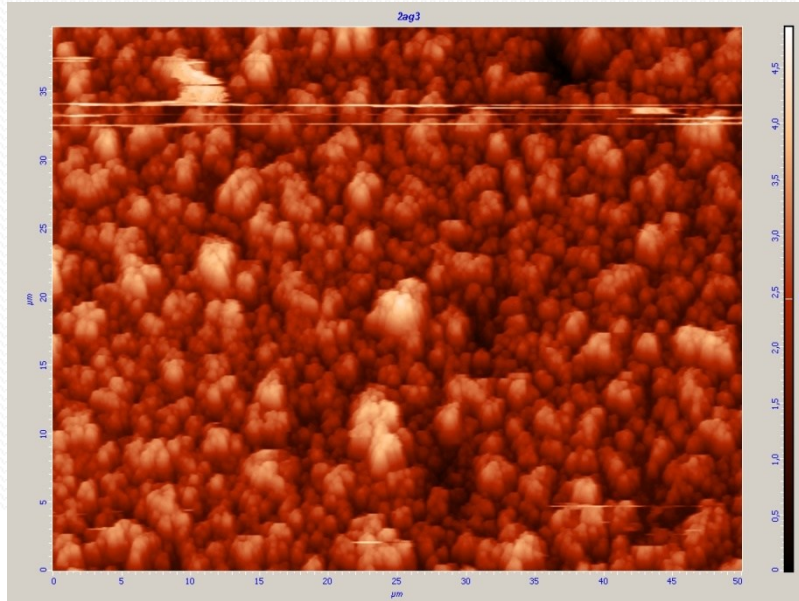
Mikroskopie rastrovací sondou

- AFM - 1986

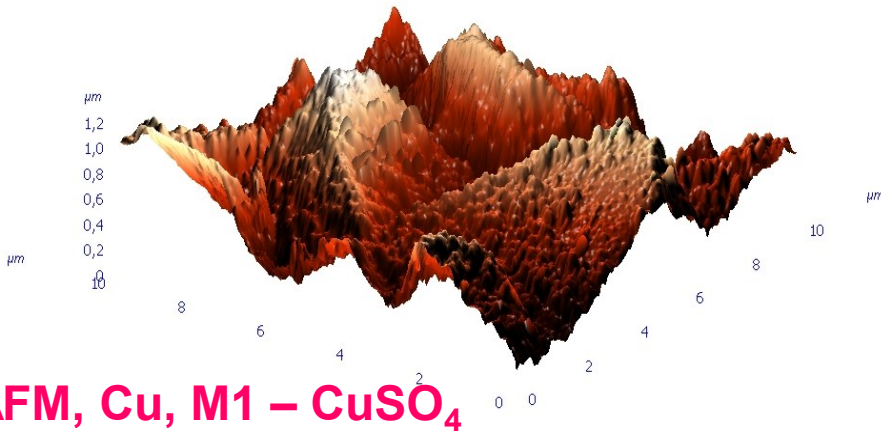
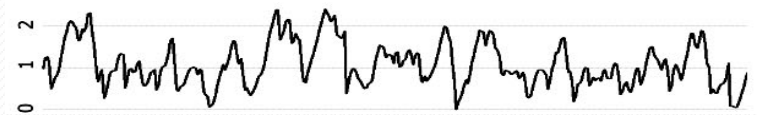


Mikroskopie rastrovací sondou

- AFM



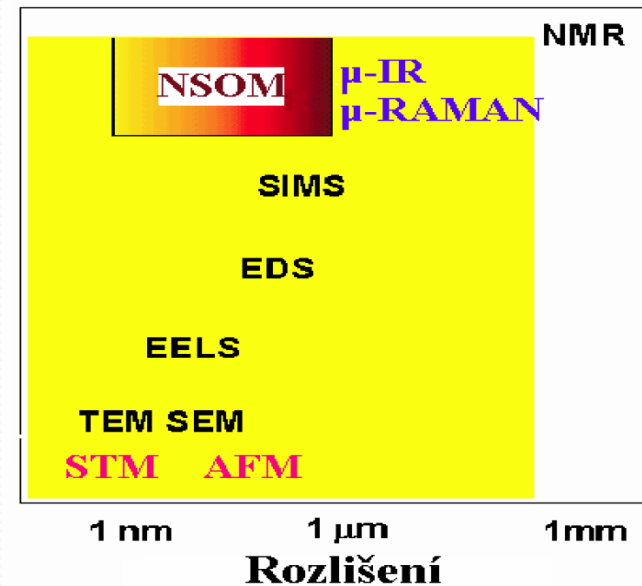
AFM, Ag, S2 –ORC treatment



AFM, Cu, M1 – CuSO_4

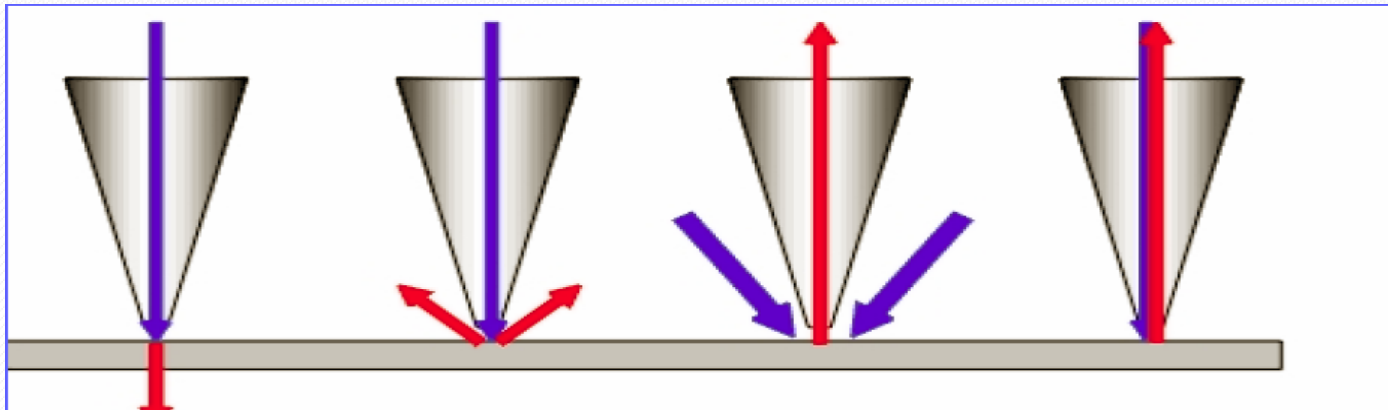
Optická nanospektroskopie

- Techniky blízkého pole
 - sonda v blízkosti povrchu („blízké pole“)
- Spektroskopie blízkého pole
 - (near-field spectroscopy)
- Mikroskopie blízkého pole
 - SNOM – scanning near-field optical microscopy
 - UV-vis, IR (IR-SNOM), Ramanova spektroskopie
 - fotoluminiscence, fluorescence
 - rozlišení lepší než 50 nm
 - spektroskopie jedné molekuly

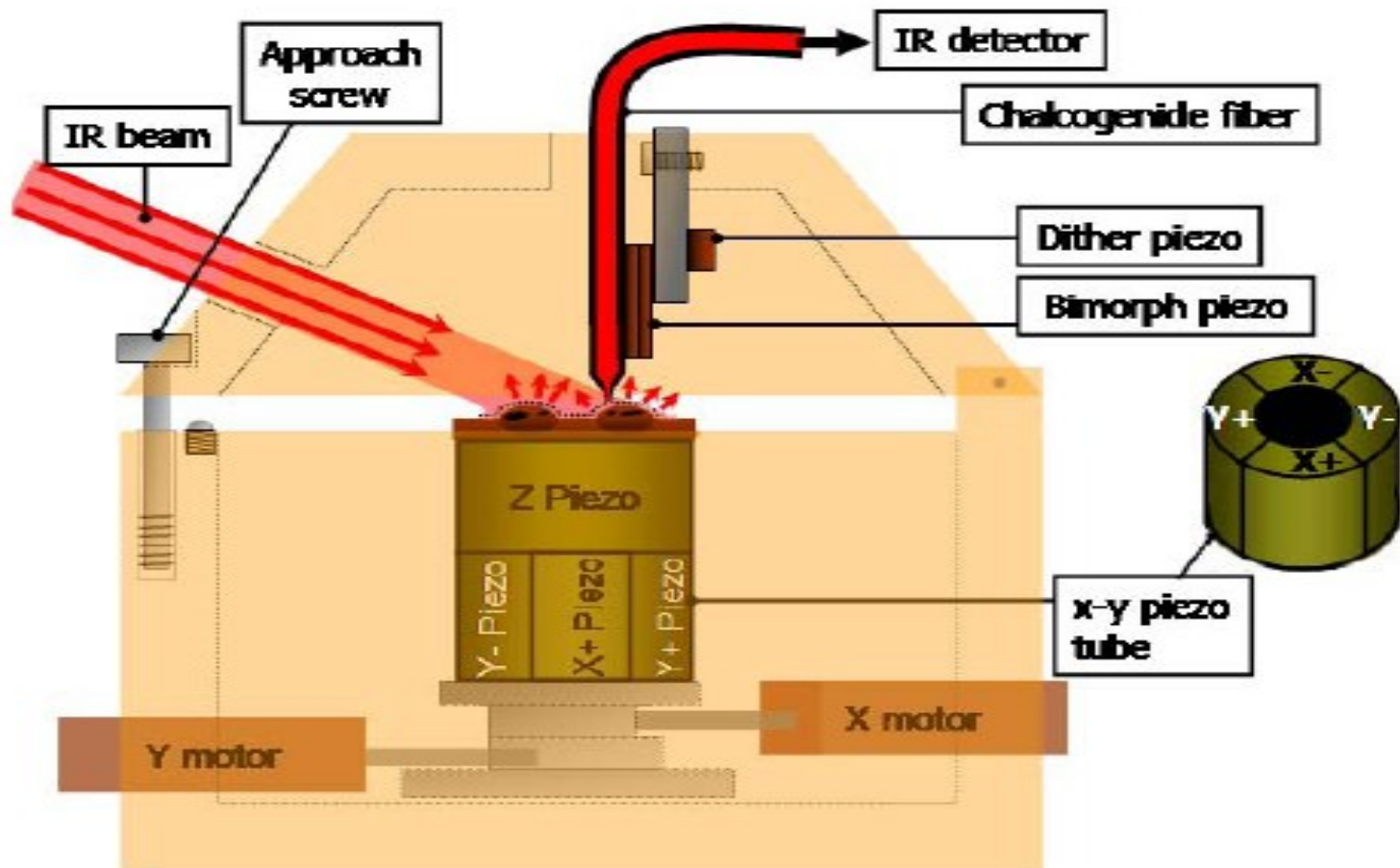


Optická nanospektroskopie

- vzdálenost sondy – $\approx 10 \text{ nm}$
- apertura sondy
- optické spřažení mezi špičkou sondy a vzorkem
- sonda reaguje na změny dielektrické funkce v jejím okolí
- režimy snímání
 - transmisní (jen transparentní vzorky)
 - reflexní – ostrá sonda – vysílač, přijímač

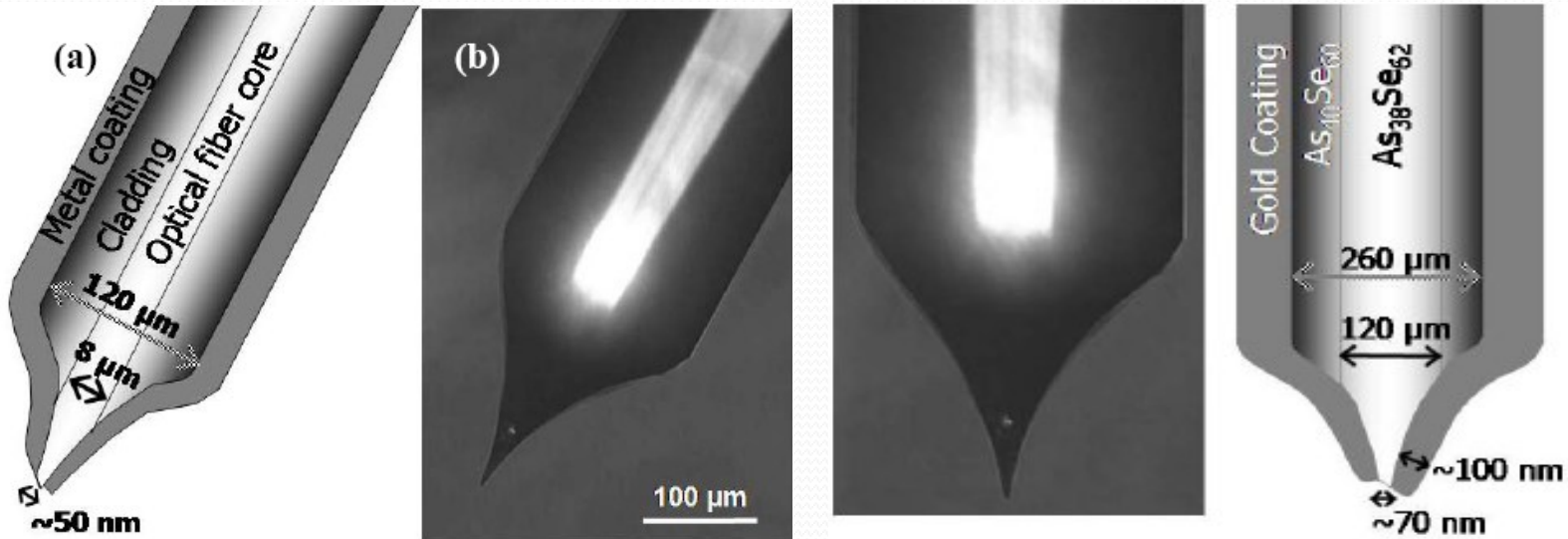


Optická nanospektroskopie



Infračervená nanospektroskopie

- Techniky blízkého pole
 - konstrukce spektroskopického obrazu rastrováním
 - sonda skenuje povrch – bod po bodu
 - kritická je apertura sondy a její vzdálenost od povrchu



Výhody a problémy SNOM

- VÝHODY

- překonání difrakční limity – „nanorozlišení“
- nedestruktivní metoda
- flexibilní režimy snímání

- PROBLÉMY

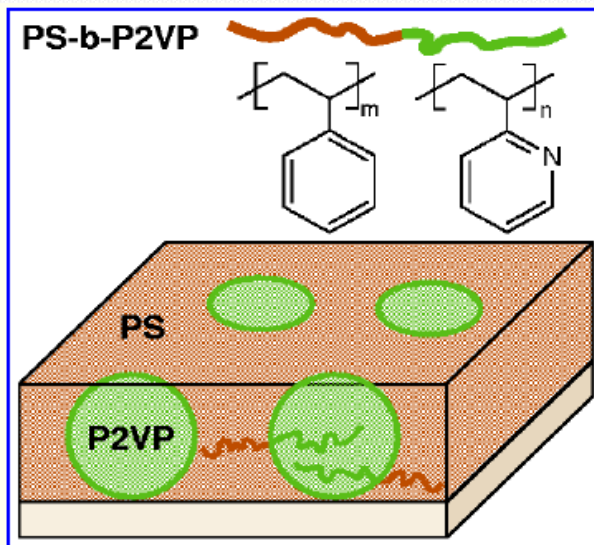
- technologické nároky na konstrukci SNOM sondy
- nízká intenzita detekovaného záření
- nároky na citlivost detektoru

Příklady použití

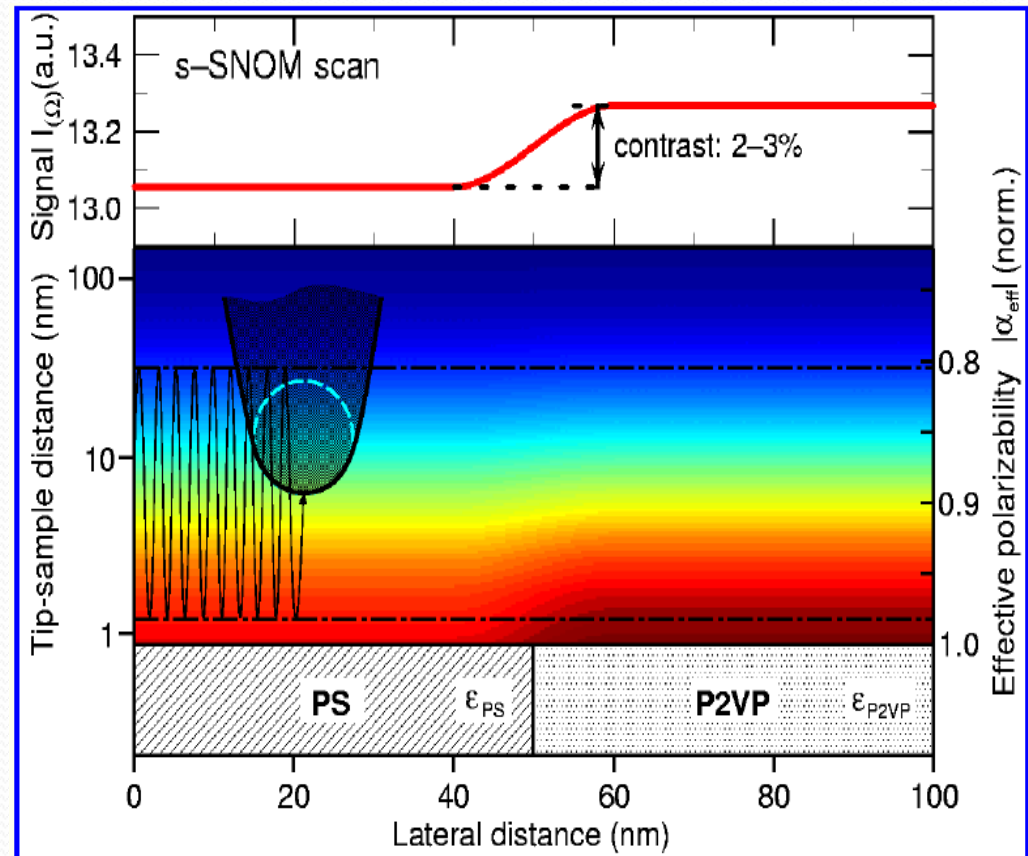
– organické nanokompozitní materiály

- domény

- polystyren
- Poly-2-vinylpyridin



kontrast při 2950 cm^{-1}

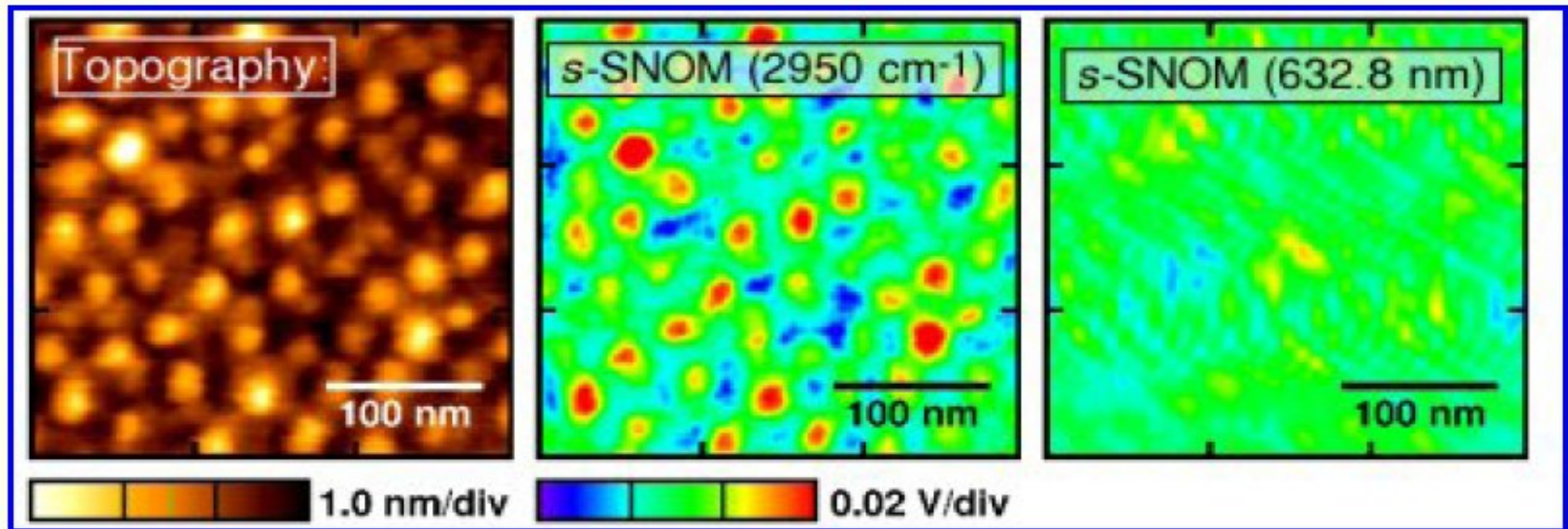


Příklady použití

– organické nanokompozitní materiály

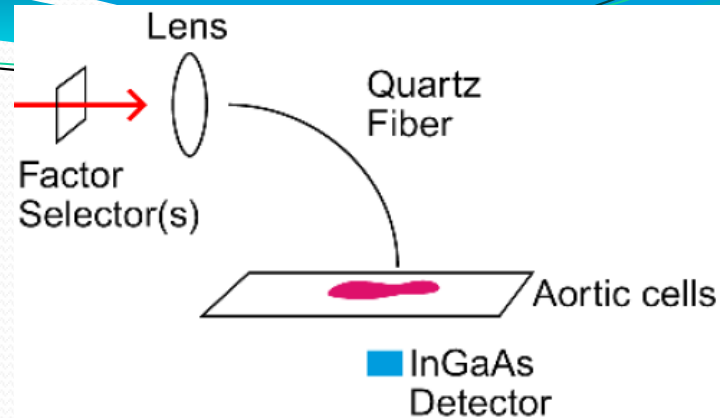
- domény

- polystyren
- poly-2-vinylpyridin

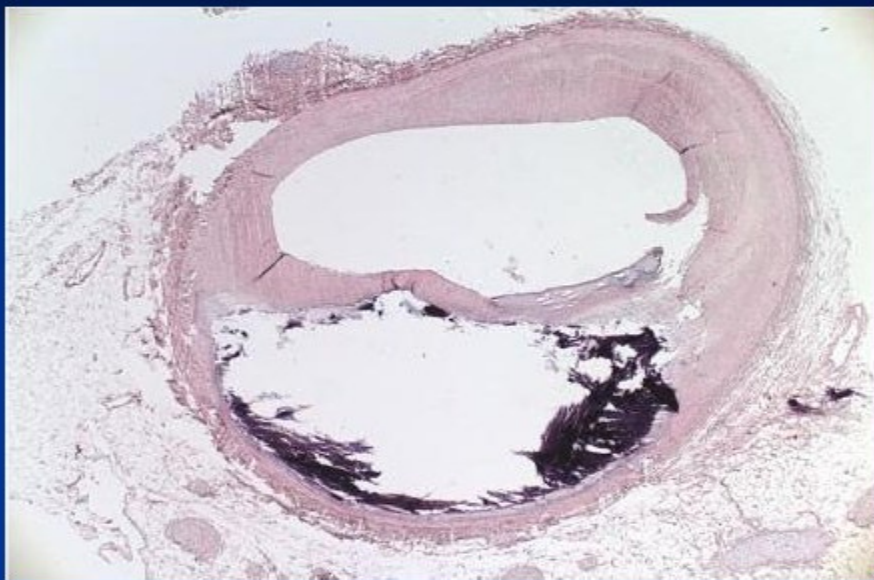


Příklady použití

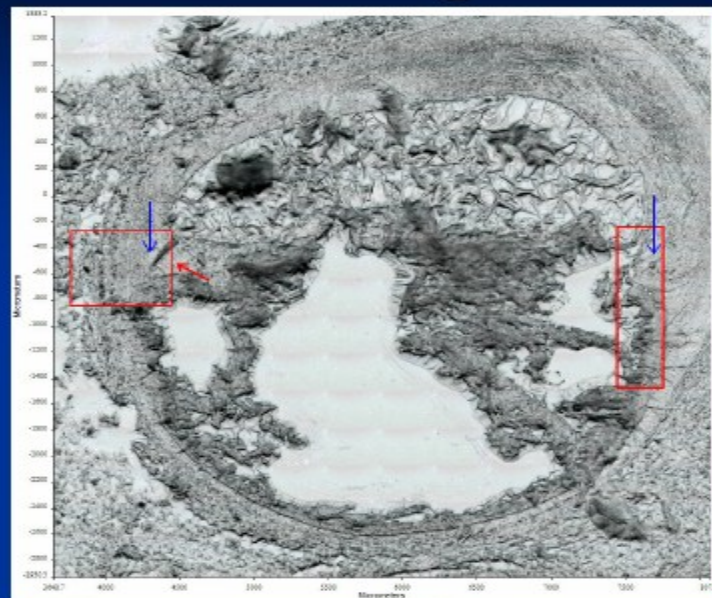
– NIR SNOM



Vulnerable Atherosclerotic Plaque



stained section



adjacent IR mapped section

Příklady použití

– NIR SNOM

Analysis of Hyperspectral Images

