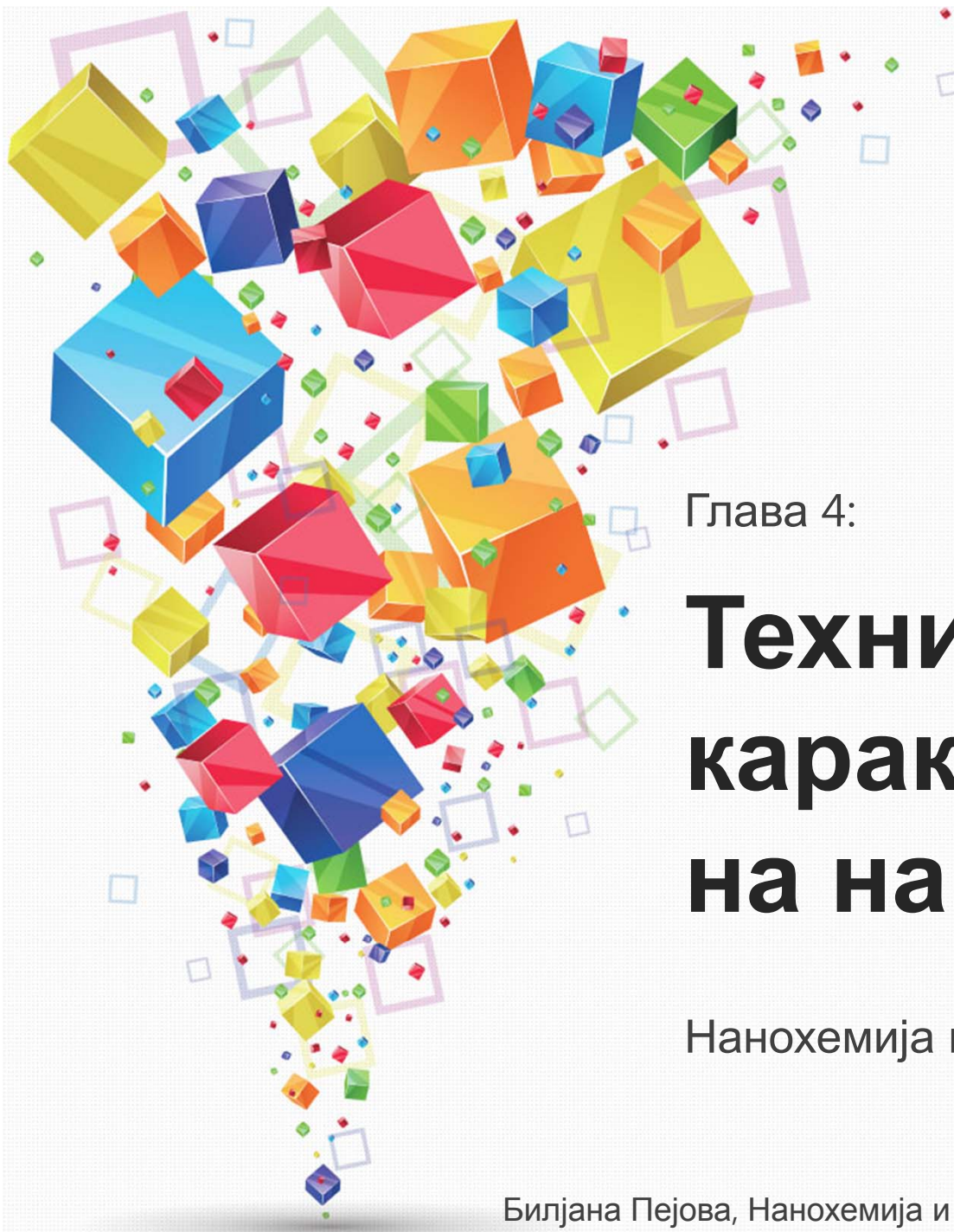




Глава 4:

Техники за карактеризација на наноматеријали

Нанохемија и нанотехнологији

Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологији, 2019/20

Карактеризација на материјали

Од фундаментално значење за науката



When you can measure what you are speaking about, and express it in numbers, you know something about it; but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meager and unsatisfactory kind: it may be the beginning of knowledge, but you have scarcely, in your thoughts, advanced to the stage of science.

William Thomson, Lord Kelvin



Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологији, 2019/20

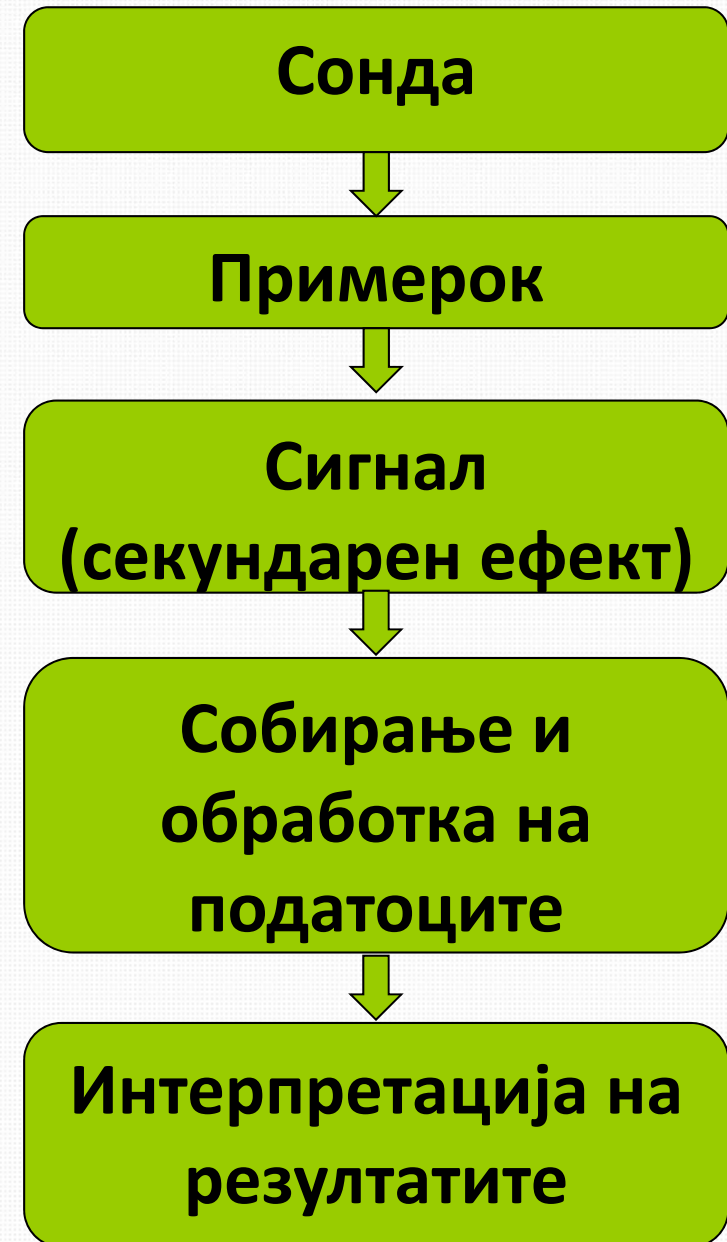
Гледање на наноскала

- ✓ Значи, фокусот е поместен кон карактеризација на наноматеријали и молекули!
- ✓ *Техники за карактеризација на наноматеријали:* овозможуваат да се мерат својствата на единечни атоми, единечни молекули, единечни кластери, наночестички, наноматеријали,....
- ✓ Слепи на наноскала (без овие техники)!



Техники за карактеризација

- ✓ **Десетина можни сонди:** електрони, ренденски зраци, јони, атоми, фотони (VIS, UV, IR), неутрони, звук
- ✓ **Секундарни ефекти:** електрони, ренденски зраци, јони, фотони, топлина, звук,...
- ✓ Избраните секундарни ефекти како функција од една или неколку променливи величини (температура, енергија, маса, интензитет, време, агол, фаза)
- ✓ Теоретски ~700 техники за карактеризација темелени на следење на само еден секундарен ефект
- ✓ Досега ~100 различни техники



Техники за карактеризација

Класификација според различни критериуми...

Генерална карактеризација

- ✓ Микроскопски техники
(морфологија, но и хемиска анализа, определување на структура!)
- ✓ Спектроскопски техники
(анализа)



Техники за карактеризација

Класификација според различни критериуми...

Природата на интеракција меѓу користената „сонда“ и примерокот

- ✓ Техники темелени на процес на **еластично** расејување
- ✓ Техники темелени на процес на **нееластично** расејување



Процеси на расејување

Браново-корпускуларна природа на електромагнетното зрачење сумирана преку равенката на **de Brolie**:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Еластични процеси:

- ✓ Брановата должина на расејаното зрачење не се менува, па според тоа ниту енергијата на упадните честички не претрпува промена.

Нееластични процеси:

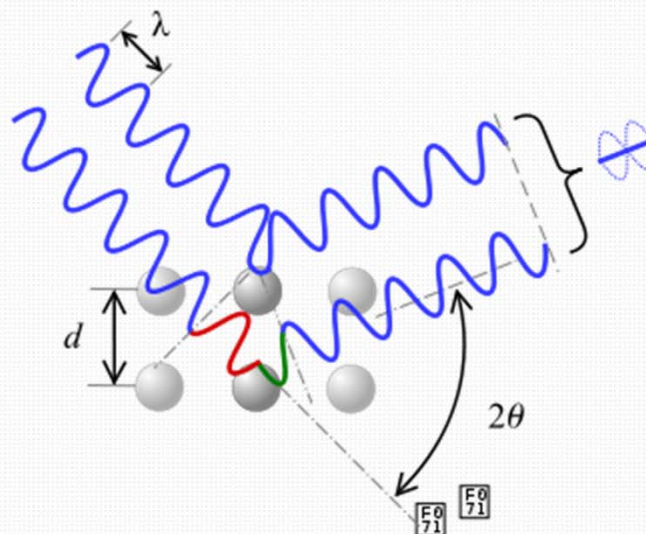
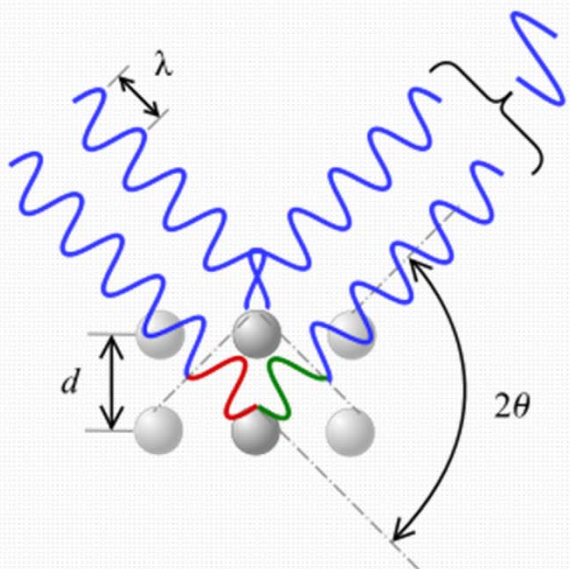
- ✓ Упадните честички разменуваат енергија при интеракција со примерокот.

Расејани зраци:

- ✓ Кохерентни (интерферираат конструктивно или деструктивно)
- ✓ Некохерентни (не интерферираат)



Еластично расејување и дифракција



Брегов закон:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

- ❑ Еластично расејаните X-зраци, електроните и неутроните се кохерентни и може да интерферираат конструктивно или деструктивно во зависност од патната разлика меѓу нив.
- ❑ Конструктивната интерференција на дифрактираните зраци резултира со дифракционен максимум.



Техники за карактеризација

Класификација според природата на сондата

Интеракција со електрони

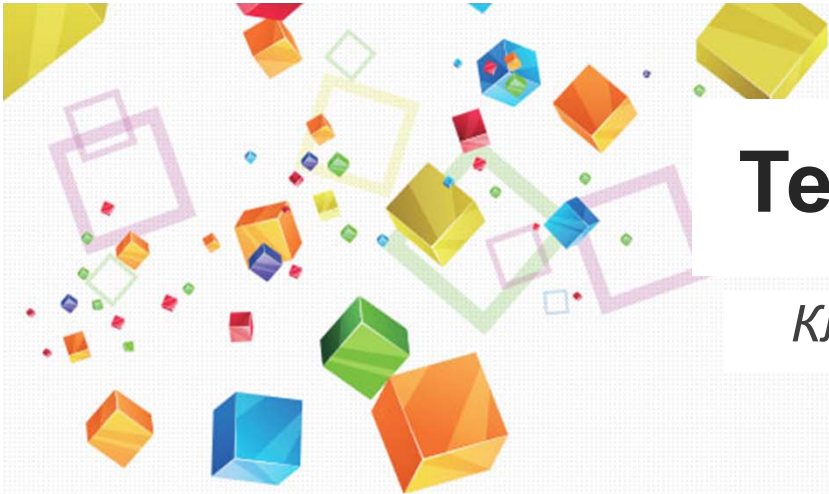
SEM	Scanning Electron Microscopy	Скенирачка електронска микроскопија
TEM	Transmission Electron Microscopy	Трансмисиона електронска микроскопија
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Трансмисиона електронска микроскопија со висока резолуција
AES	Auger Electron Spectroscopy	Оже електронска спектроскопија
ED	Electron Diffraction	Електронска дифракција
LEED	Low-Energy Electron Diffraction	Дифракција на ниско-енергетски електрони
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction	Дифракција на високо-енергетски електрони

Техники за карактеризација

Класификација според природата на сондата

Интеракција со фотони

LM	Light Microscopy	Оптичка микроскопија
XRD	X-Ray Diffraction	Дифракција на рендгенски зраци
XRF	X-Ray Fluorescence	Флуоресценција со рендгенски зраци
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	Апсорпциона спектроскопија со рендгенски зраци
IR	Infrared spectroscopy	Инфрацрвена спектроскопија
RS	Raman Spectroscopy	Раманска спектроскопија
XPS	X-ray photoelectron Spectroscopy	Фотоелектронска спектроскопија со рендгенски зраци
UVVS	UV-VIS Spectroscopy	UV-VIS спектроскопија
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Атомска апсорпциона спектроскопија
AES	Atomic Emission Spectroscopy	Атомска емисиона спектроскопија
ATR	Attenuated Total Reflection	Атенуирана тотална рефлексција
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance	Локализирана површинска плазмонска резонанца

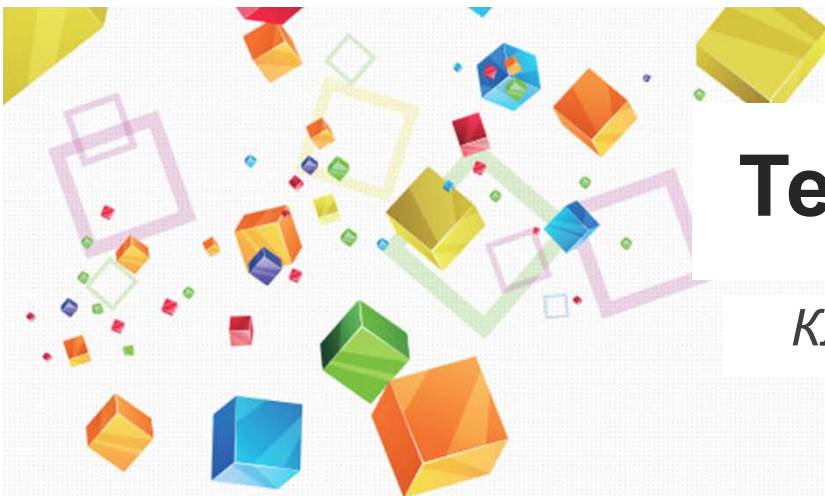


Техники за карактеризација

Класификација според природата на сондата

Интеракција со цврста сонда (игла)

AFM	A tomic F orce M icroscopy	Микроскопија на атомски сили
STM	S canning T unelling M icroscopy	Скенирачка тунелирачка микроскопија
STS	S canning T unelling S pectroscopy	Скенирачка тунелирачка спектроскопија
CFM	C hemical F orce M icroscopy	Микроскопија на хемиски сили
MFM	M agnetic F orce M icroscopy	Микроскопија на магнетни сили



Техники за карактеризација

Класификација според природата на сондата

Интеракција со јони

SIMS	S econdary I on M ass S pectrometry
RBS	R utherford B ack S cattering
NSS	N eutron S cattering S pectroscopy
SANS	S mall A ngle N eutron S cattering
NRA	N uclear R eaction A nalysis
PIXE	P article- I nduced X -ray E mission

Микроскопски и спектроскопски техники за карактеризација

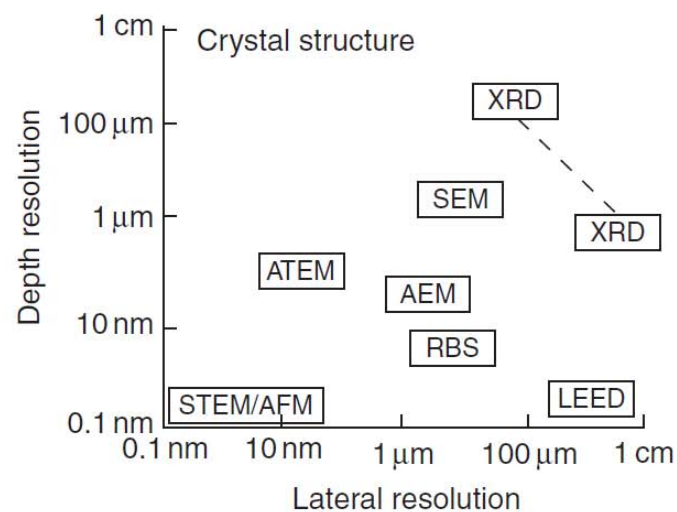
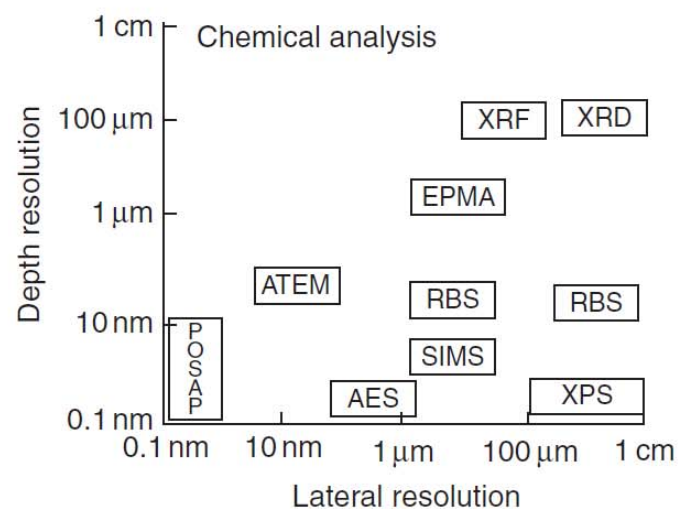
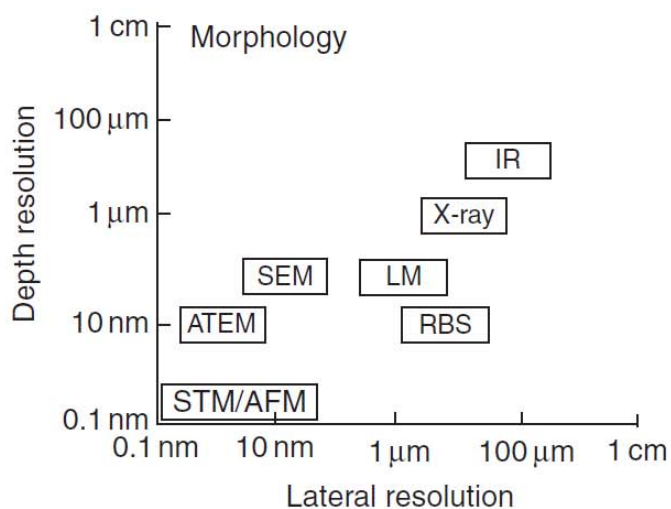
Какви информации во врска со примерокот се бараат ?

- ✓ **МОРФОЛОГИЈА**
- ✓ **ХЕМИСКИ СОСТАВ**
- ✓ **КРИСТАЛНА СТРУКТУРА**
- ✓ **ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА**
- ✓ **ФИЗИЧКИ И ХЕМИСКИ СВОЈСТВА**

- ✓ **ПЛОШТИНА / ВОЛУМЕН НА ИНТЕРАКЦИЈА**
(колкава е плоштина на површината на примерокот, односно волуменот на делот на примерокот од кој потекнува сигналот)
- ✓ **ДЛАБОЧИНА НА ПРОДИРАЊЕ** (колку длабоко под површината на примерокот потекнува сигналот)



Техники за карактеризација



Техники за карактеризација

Класификација според природата на расејување

Техники темелени на процес на елестично расејување

- ✓ Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)
- ✓ Рендгенска дифракција
- ✓ ...

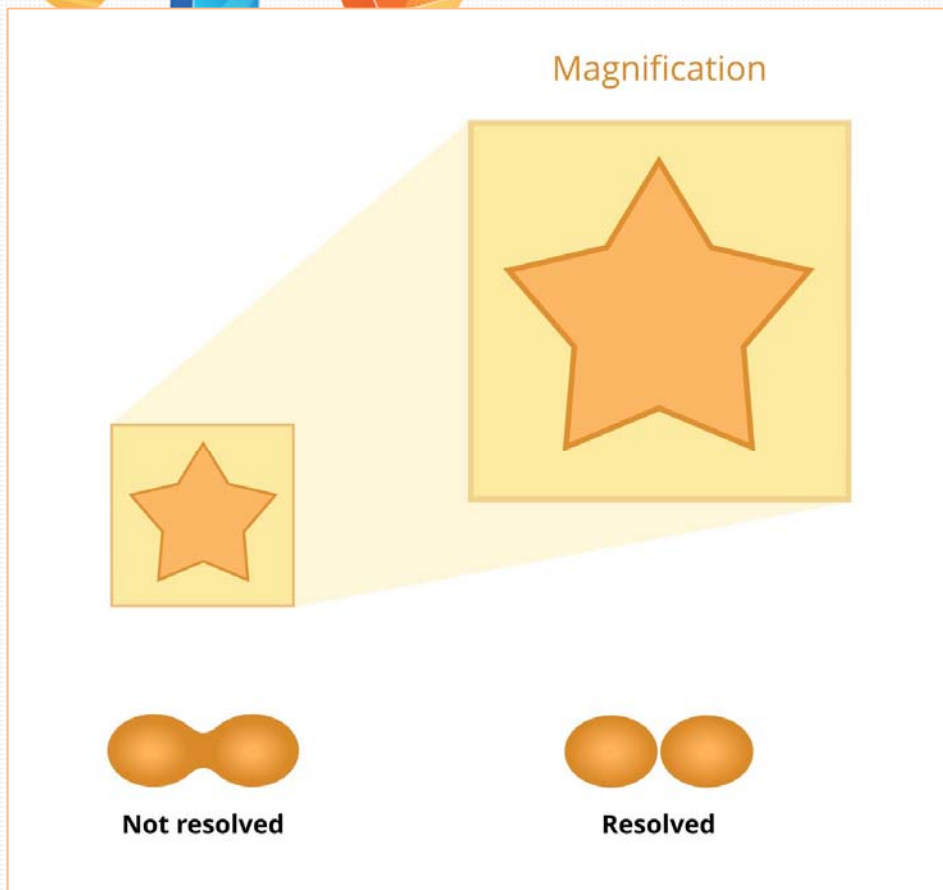
Техники темелени на процес на неелестично расејување

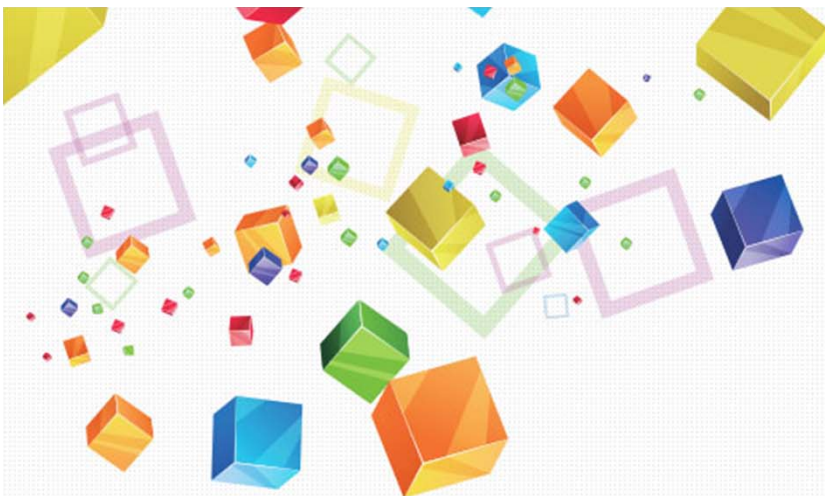
- ✓ Скенирачка електронска микроскопија (SEM)
- ✓ Оптичка микроскопија
- ✓



Зголемување и резолуција

- ✓ **Зголемување** – однос меѓу димензиите на сликата и примерокот
- ✓ ***Resolutionem*** - процес на редуцирање на работите до попусти форми т.е. способност за намалување или разделување до соодветните компоненти
- ✓ **Резолуција**, Δ , на еден оптички уред (вклучувајќи око, микроскоп, телескоп) претставува најмалото растојание меѓу два точкasti предмети кои се распознаваат како индивидуални ентитети на сликата.





Antonie Van Leeuwenhoek,
креатор на првиот микроскоп
(~1826):

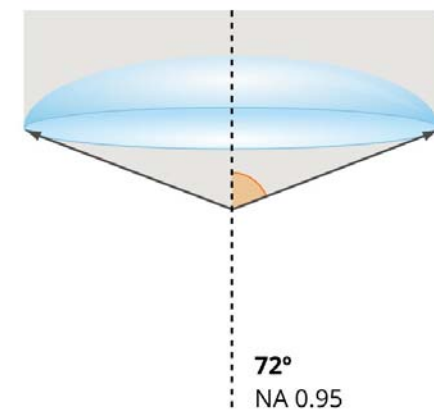
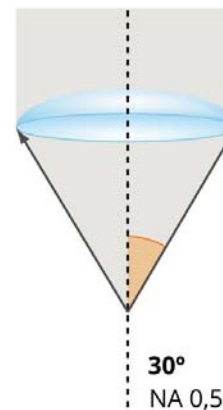
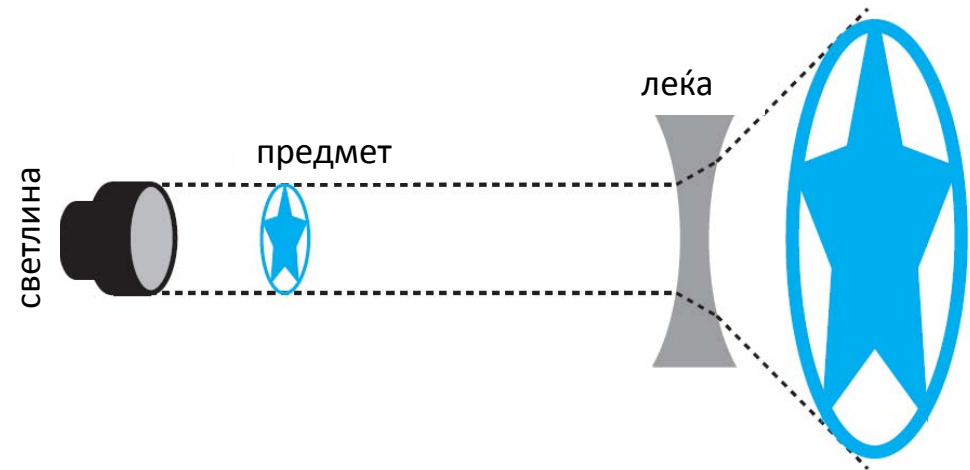


Оптичка микроскопија

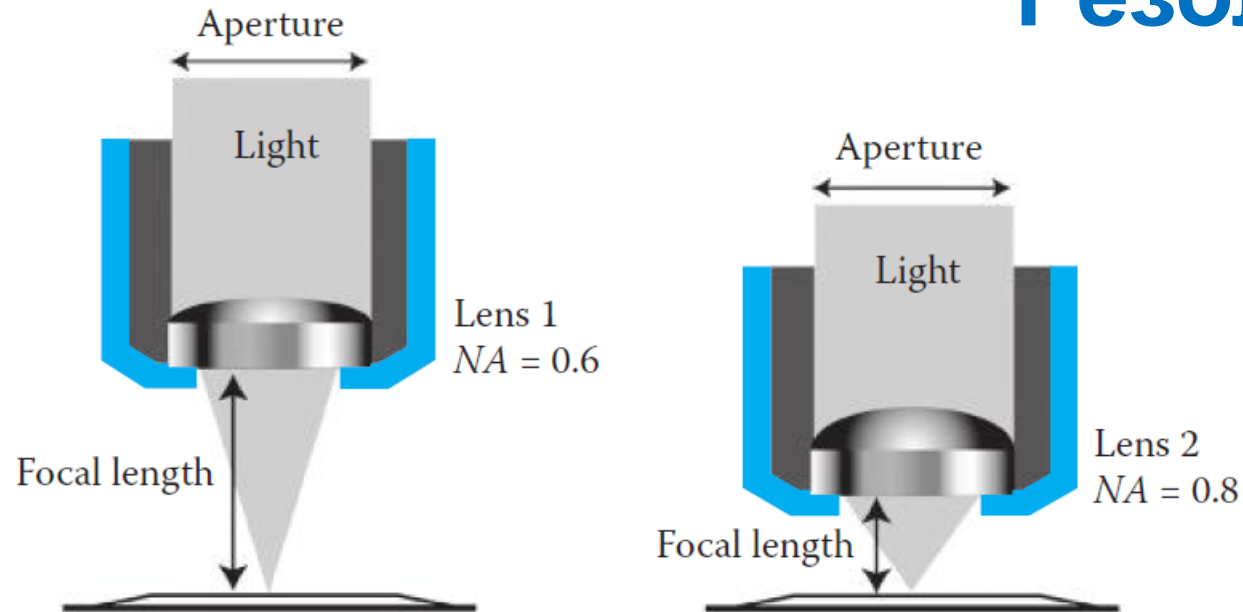
- ✓ Оптичкиот микроскоп го користи видливиот дел од електромагнетниот спектар (400-700 nm), како и серија леќи за зголемување.
- ✓ Резолуцијата зависи од брановата должина на изворот, како и од **нумеричката апертура, NA**.

$$\Delta \sim \frac{\lambda}{NA}$$

- ✓ Помала бранова должина и поголема NA, подобра резолуција.

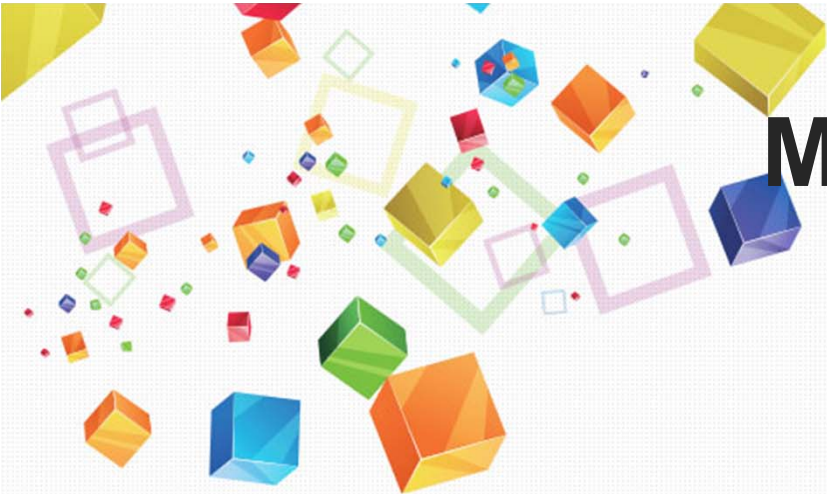


Оптичка микроскопија: Резолуција



- ✓ Дијаметарот (D) на конусот од зраци „фатени“ од леќата 1 е помал во споредба со леќата 2.
- ✓ NA се зголемува со намалување на фокусното растојание.
- ✓ Леќата 2 ќе овозможи повисока резолуција на сликата т.е.

$$\Delta \approx \frac{1}{D}$$



Микроскопски техники:

Резолуција

$$\Delta \sim \frac{\lambda}{NA}$$

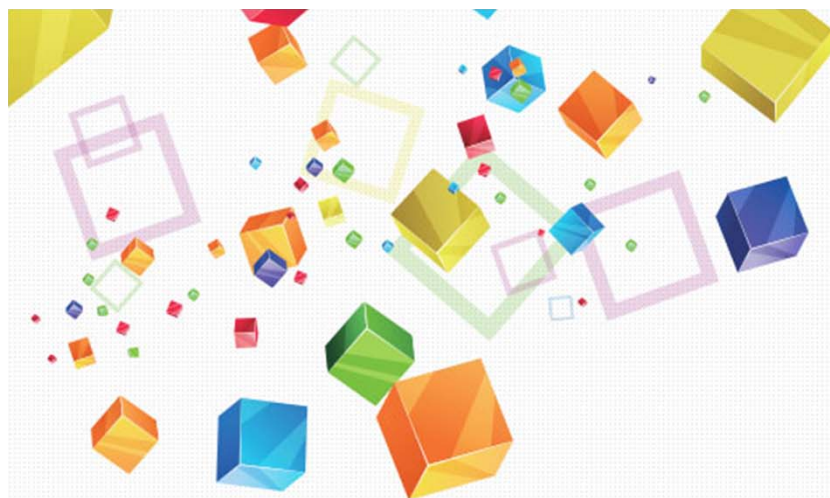
- ❑ **ОПТИЧКА МИКРОСКОПИЈА** ~200 nm
(несоодветна за наноструктури!)
- ❑ **ЕЛЕКТРОНСКА МИКРОСКОПИЈА**
 - ✓ скенирачка електронска микроскопија: $\Delta \sim 5 \text{ nm}$
 - ✓ трансмисиона електронска микроскопија $\Delta < 1 \text{ nm}$
- ❑ **МИКРОСКОПИЈА СО СКЕНИРАЧКА СОНДА**
резолуцијата е базирана на поразличен
концепт!

Техники за карактеризација темелени на

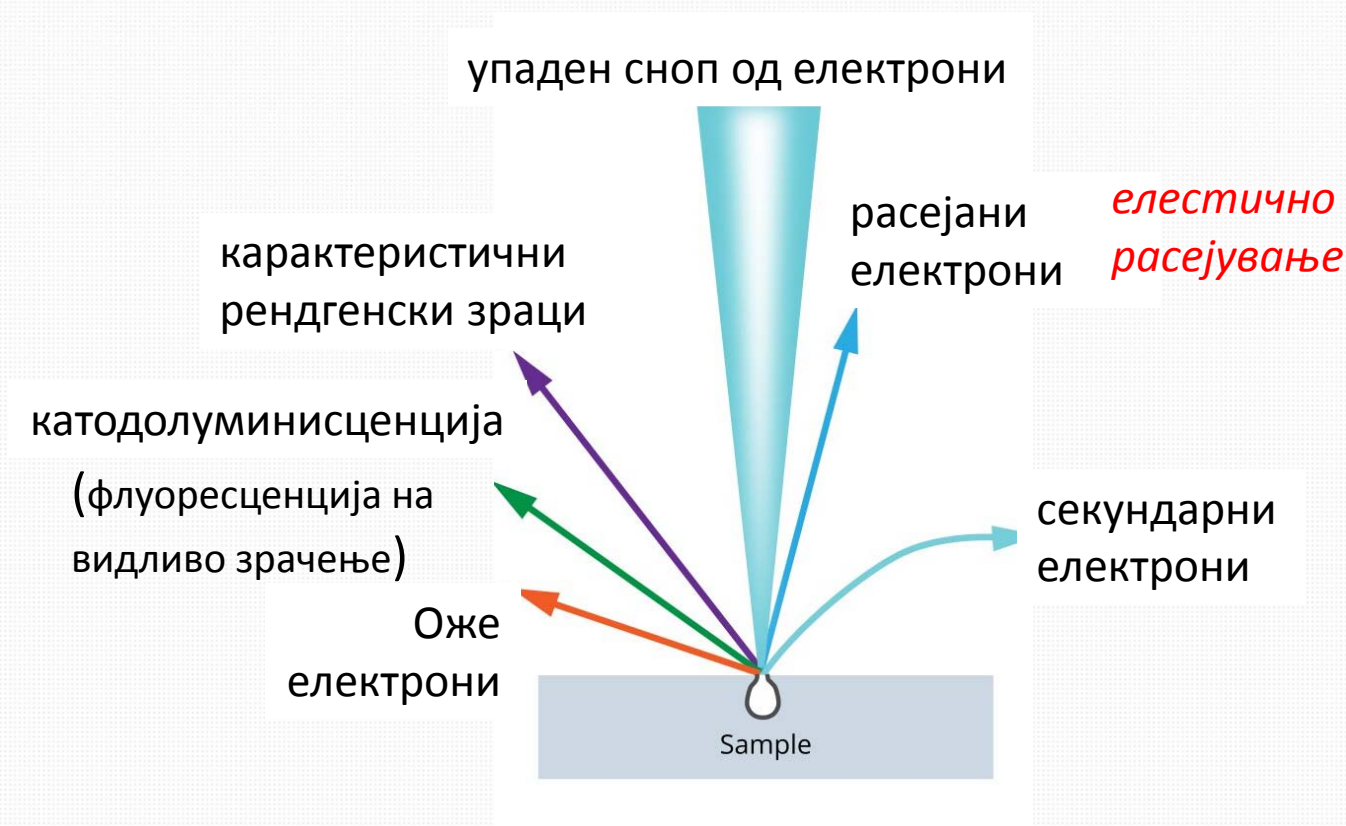
ИНТЕРАКЦИЈА НА ПРИМЕРОКОТ СО ЕЛЕКТОНИ

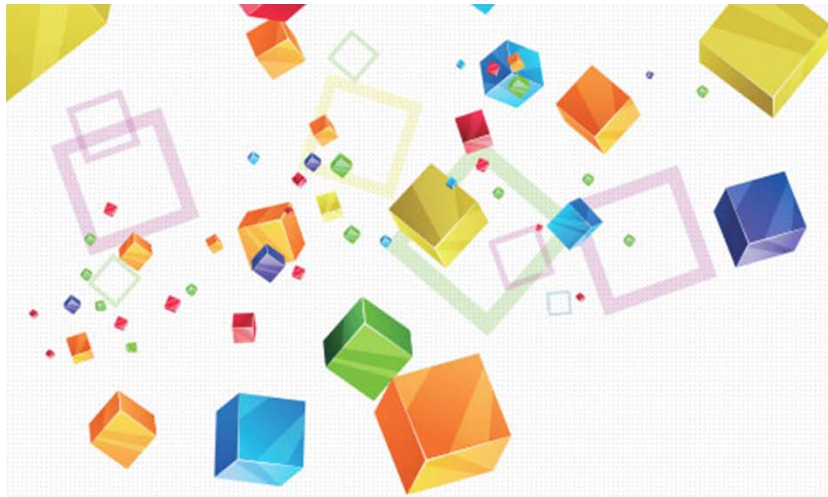


Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологији, 2019/20



Електрони и взаимодействие со материјата

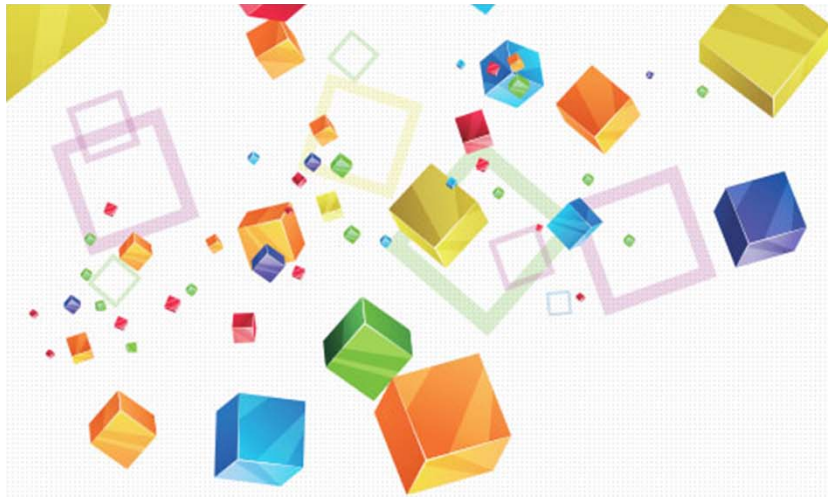




Електрони и взаимодействие со материјата

- ☐ ексцитација на фотони (загревање)
- ☐ катодолуминисценција
- ☐ континуирано рендгенско зрачење
- ☐ карактеристично рендгенско зрачење
- ☐ секундарни електрони
- ☐ Оже електрони

*нееластично
расејување*

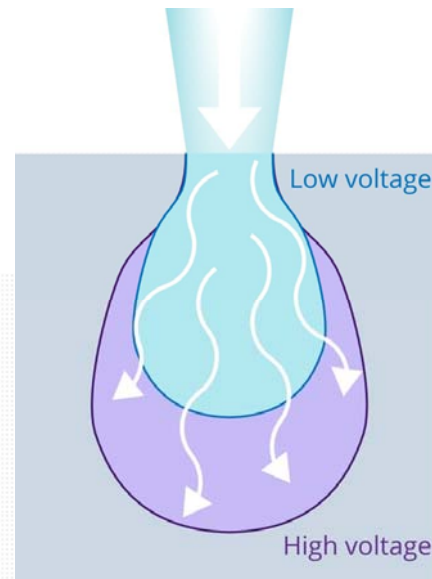


Електрони и взаимодействие со материјата

ВОЛУМЕН НА ИНТЕРАКЦИЈА

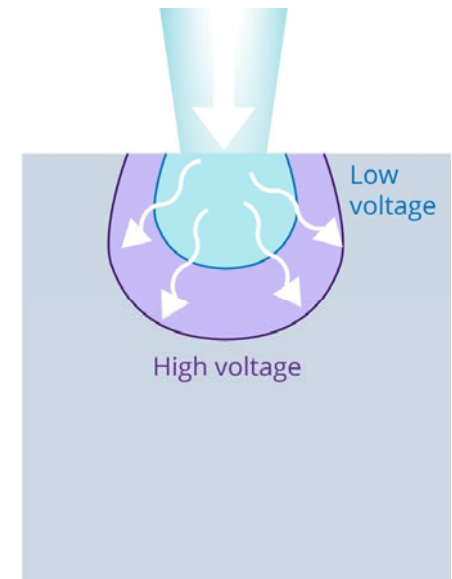
- ✓ Волумен од примерокот кој стапува во интеракција со упадните електрони
- ✓ Форма на круша
- ✓ Се зголемува со пораст на приложениот напон т.е. енергија на упадните електрони:
 - $\sim V^2$ (длабински)
 - $\sim V^{1,5}$ (латерално)
- ✓ опаѓа со зголемување на густината т.е. редниот број Z

Електронски сноп



Материјал со мал
реден (атомски)
број

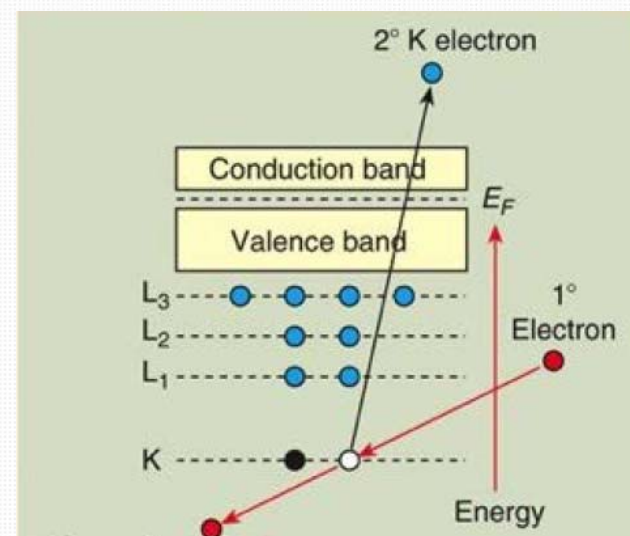
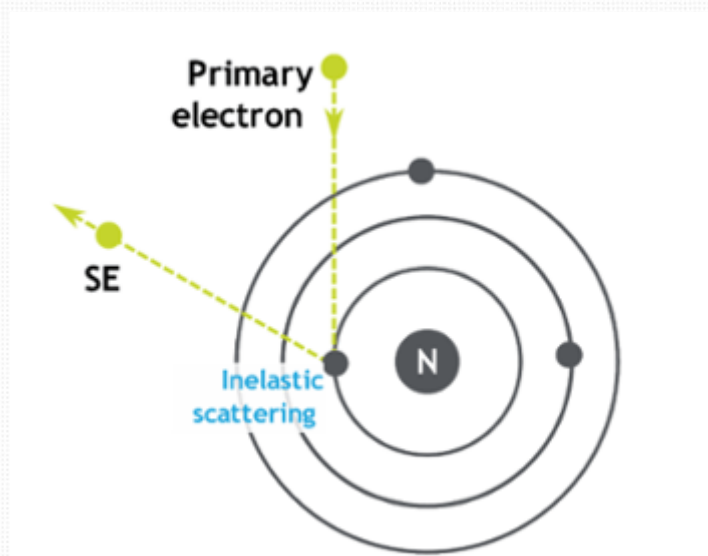
Електронски сноп



Материјал со голем
реден (атомски)
број

Електрони и взаимодействие со материјата

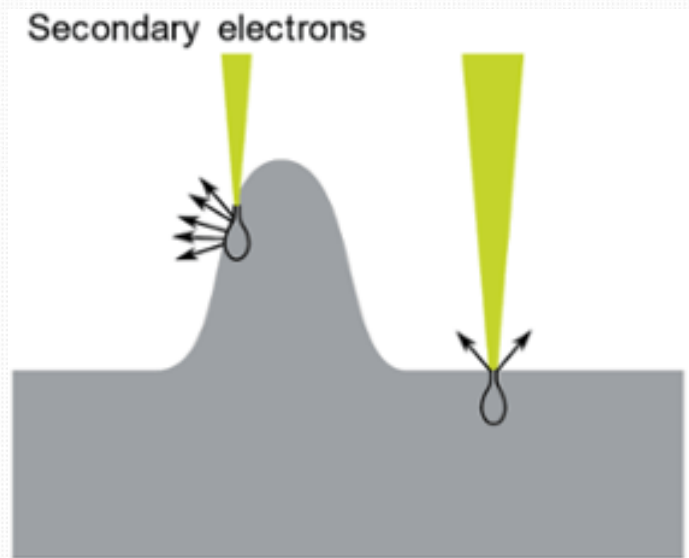
Секундарни електрони



Упадниот електрон продира во примерокот и располага со доволно енергија да ексцитира ВНАТРЕШЕН електрон.

Електрони и взаимодействие со материјата

Секундарни електрони



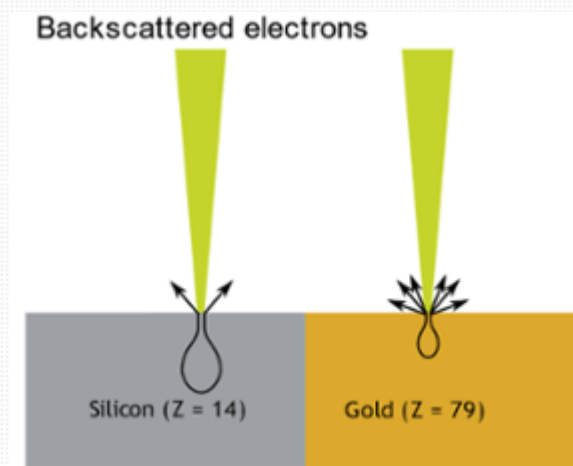
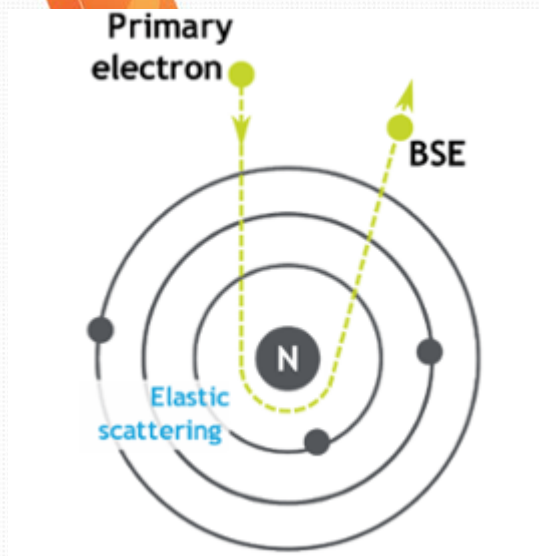
$$\delta = \frac{N_{\text{секундарни електрони}}}{N_{\text{упадни електрони}}} = \frac{1}{\cos \beta}$$

упаден агол

- ✓ Голем принос
- ✓ Релативно мала енергија (~ 5 – 50 eV)
- ✓ Потекнуваат од атомите непосредно до површината (1-5 nm)
- ✓ Кај SEM (површинска морфологијата, топологија, анализа на формата на честичките)

Електрони и взаемодејство со материјата

Расејани електрони

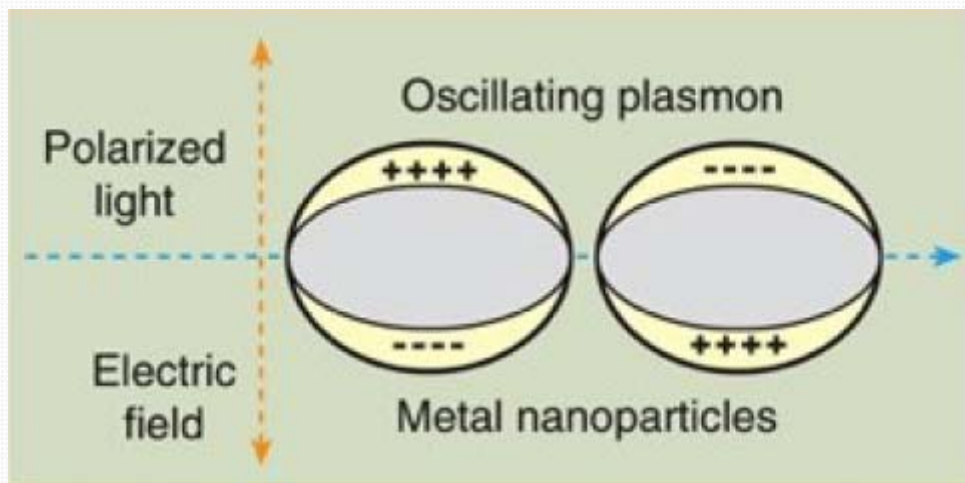


поголем Z ,
поголемо
одбивање!

- ✓ Упадните електрони се судираат со атомите и се одбиваат од јадрото под голем агол
- ✓ Во споредба со секундарните електрони, помал принос (зависи од локалната хемија)
- ✓ Сигналот потекнува од длабочина : 10-100 nm
- ✓ Кај SEM – информација за составот (повеќефазен систем, пр. метални легури)

Електрони и взаемодејство со материјата

Површински плазмони

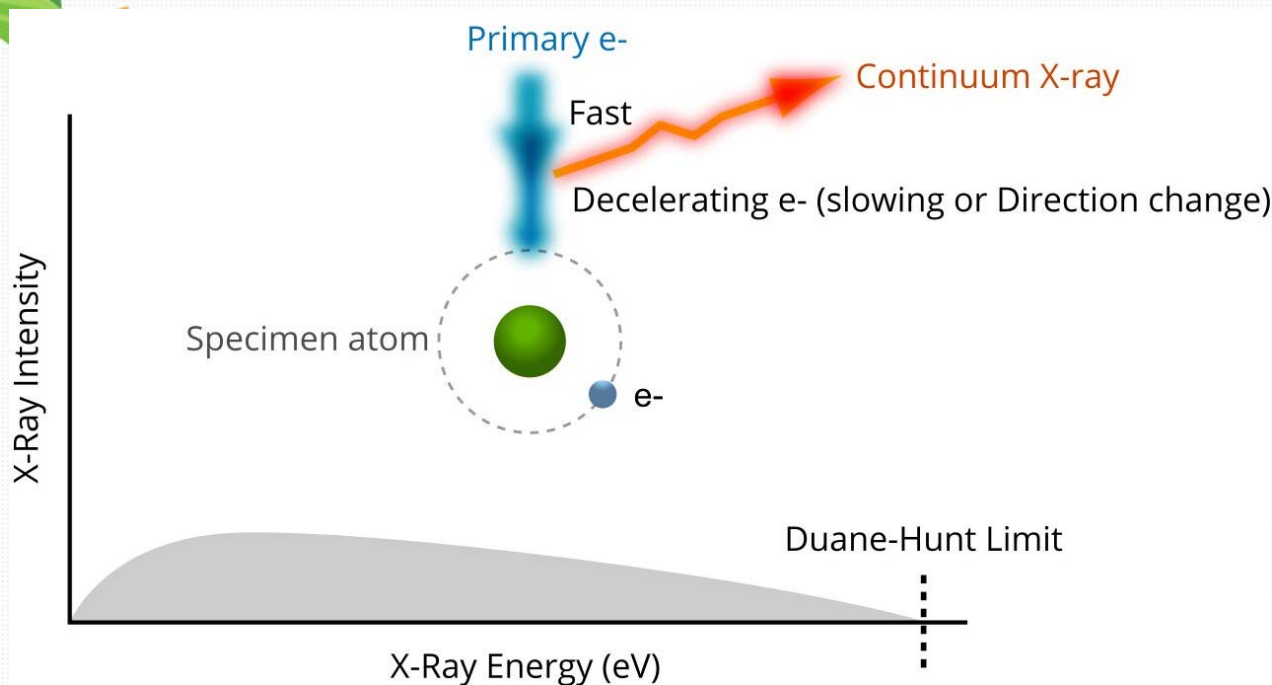


- ✓ Се генерираат при интеракција на системот со ниско енергетски електрони (или фотони)



Електрони и взаимодействие со материјата

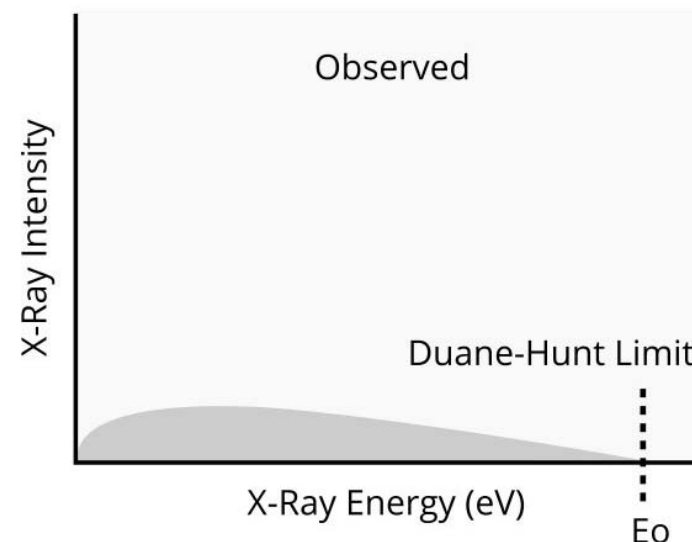
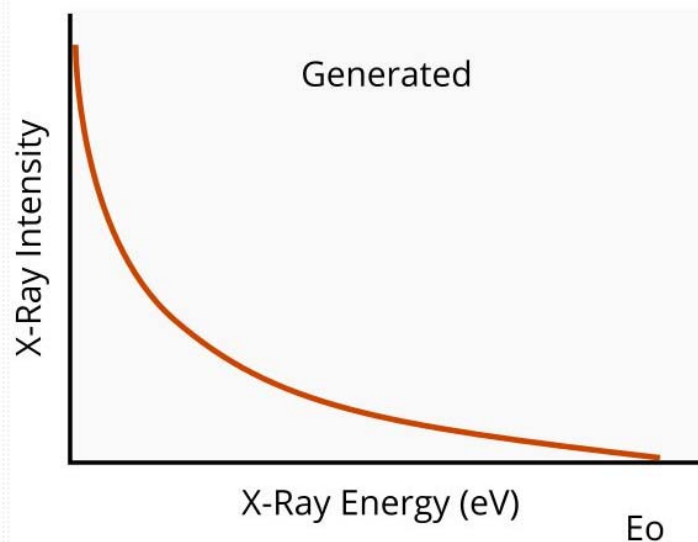
Континуирано рендгенско зрачење



- ❑ Електроните од упадниот бран, како резултат на силните одбивни интеракции со јадрата на атомите, губат дел од својата енергија и го менуваат правецот на движење, односно нееластично се расејуваат.
- ❑ Дел од изубената енергија се конвертира во континуирано (Bremsstrahlung) рендгенско зрачење со енергија од ~ 0 до E_0 (енергија на електроните во упадниот бран т.е. Duane-Hunt limit)

Електрони и взаимодействие со материјата

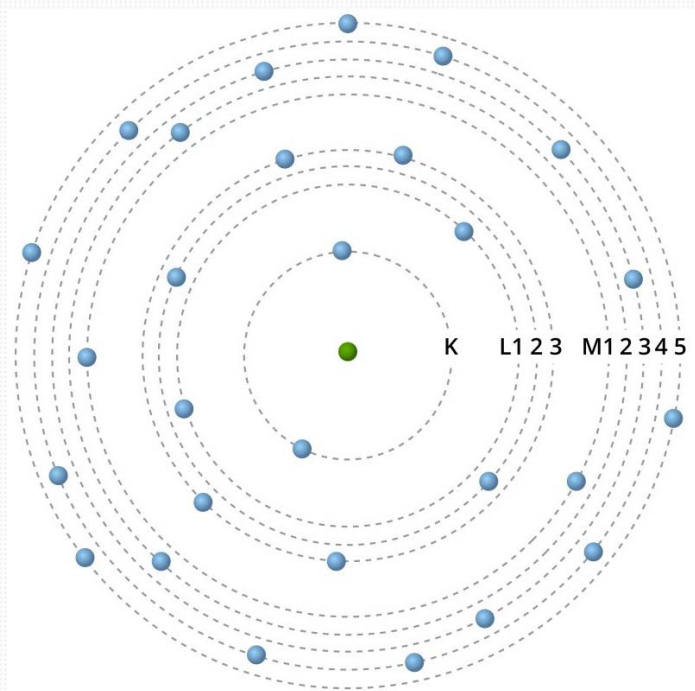
Континурано рендгенско зрачење



- ❑ Иако се генерираат ниско енергетски рендгенски фотони, голем дел од нив ги апсорбира примерокот, како и детекторот не ги регистрира бидејќи не е сензитивен при мали енергии.
- ❑ Оттука, во регистрираниот спектар се забележува опаѓање на интензитетот на рендгенското зрачење при мали енергии!

Електрони и взаимодействие со материјата

Карактеристично рендгенско зрачење



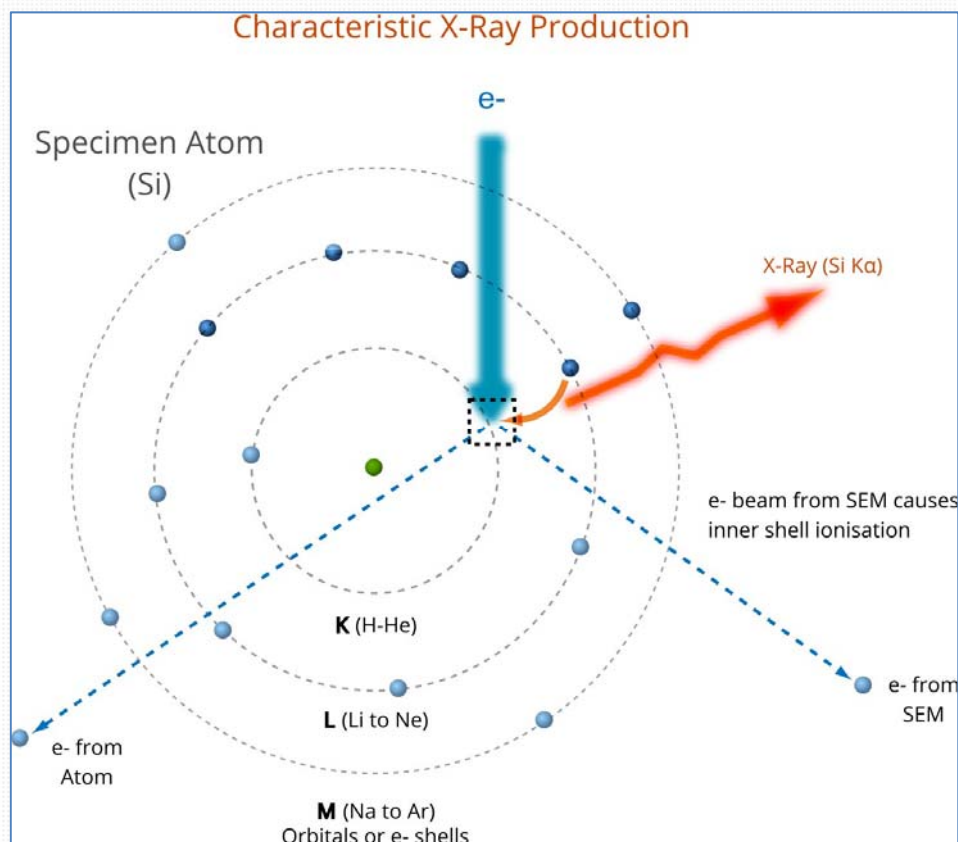
Шематски приказ на атом (јадро и
три електроноски слоја (K, L и M))

Генерирање на карактеристично
рендгенско зрачење е процес
темелен на:

- ✓ јонизација
- ✓ релаксација

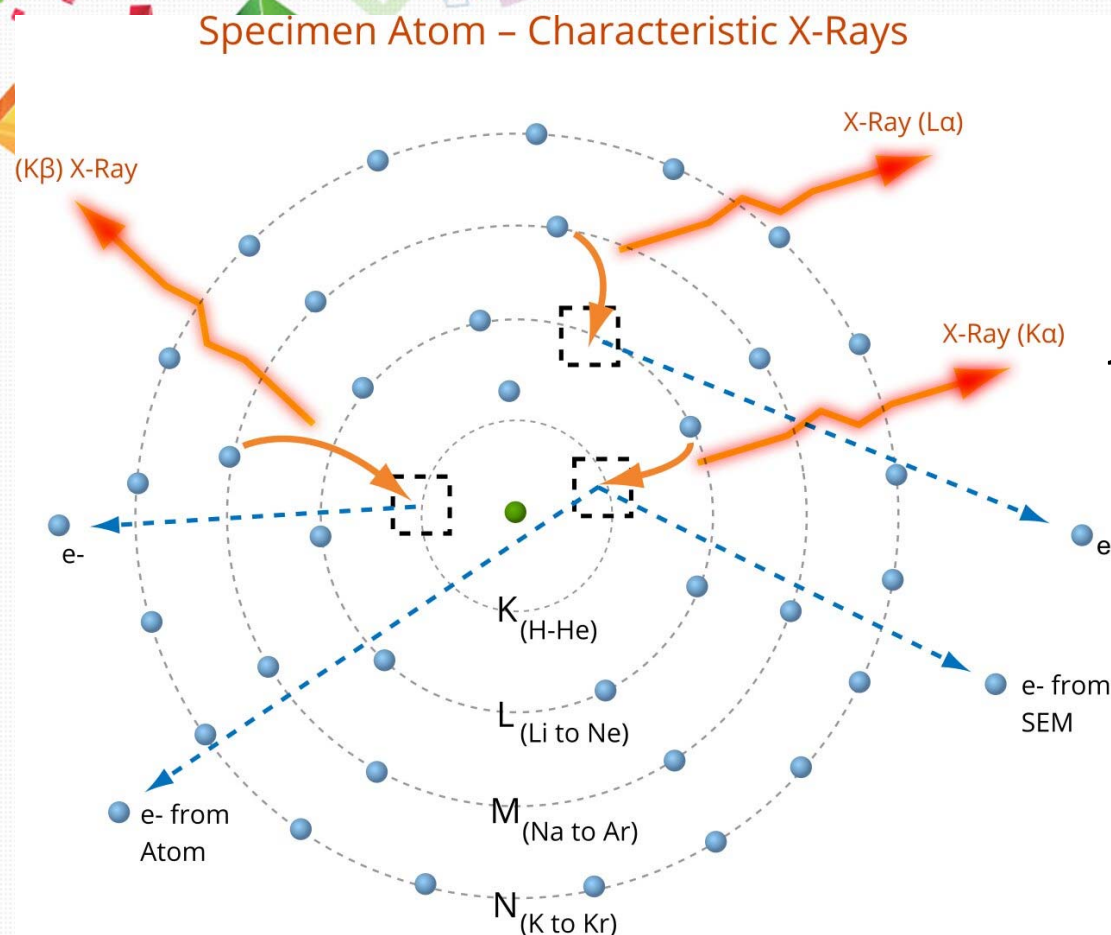
Електрони и взаимодействие со материјата

Карактеристично рендгенско зрачење



- ✓ Електрон од упадниот зрак исфрлува електрон од K слојот на атом на Si од примерокот.
- ✓ Електрон од L слојот ја пополнува создадената шуплина и се генерира Si Kα рендгенски зрак.
- ✓ Енергијата на рендгенскиот фотон е еднаква на разликата меѓу енергиите на јонизација на K и L слоевите.
- ✓ Квалитативна и квантитативна информација

Електрони и взаимодействие со материјата



Електронски премини инволвирани во процесот на генерирање K α , K β и L α рендгенски фотони

Релативниот интензитет на линијата во рамките на слојот

Si K α

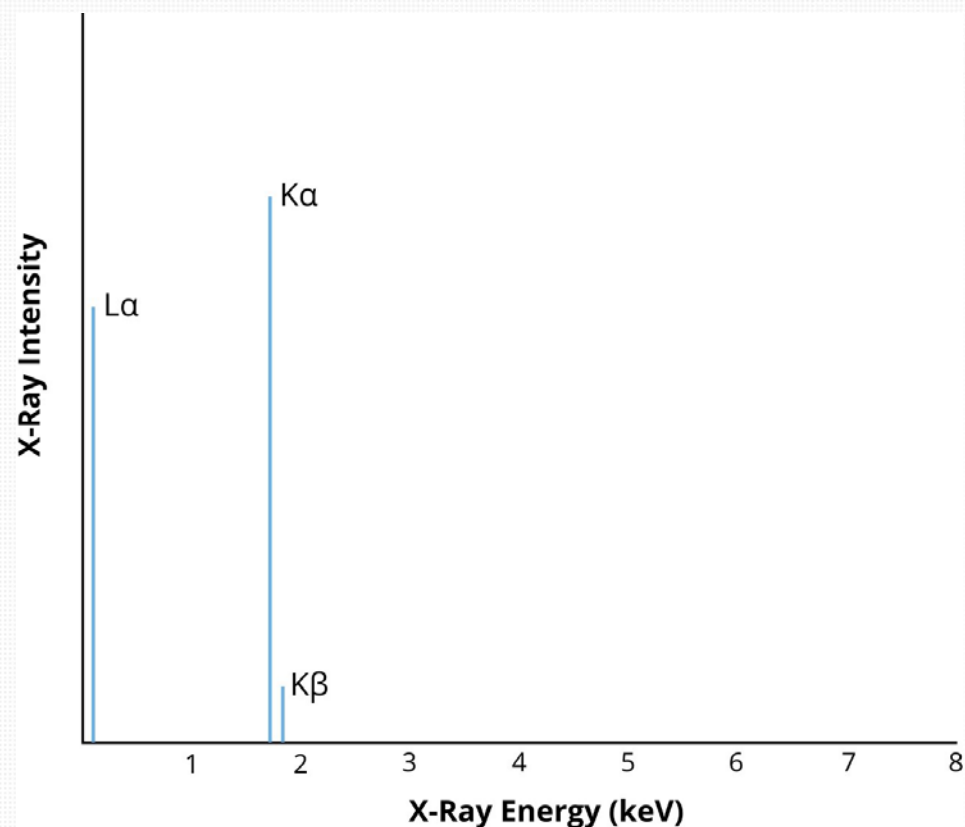
Слојот кој е јонизиран

Електрони и взаимодействие со материјата

Идеално карактеристично рендгенско зрачење на *Si*

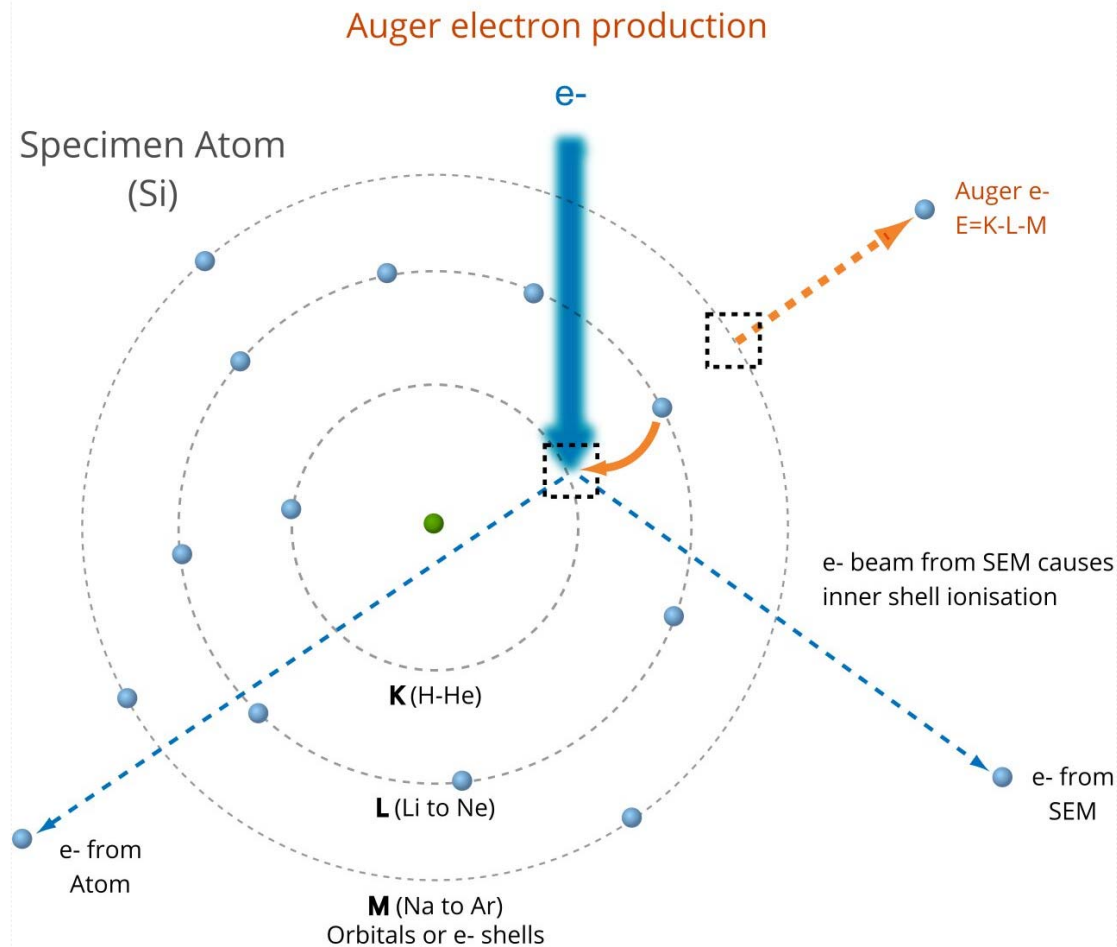
K_{α} , K_{β} and L_{α} имаа дискретни енергии

Si	E_i / keV
K слој	1.84
L слој	~0.10
M слој	~0.01



Електрони и взаимодействие со материјата

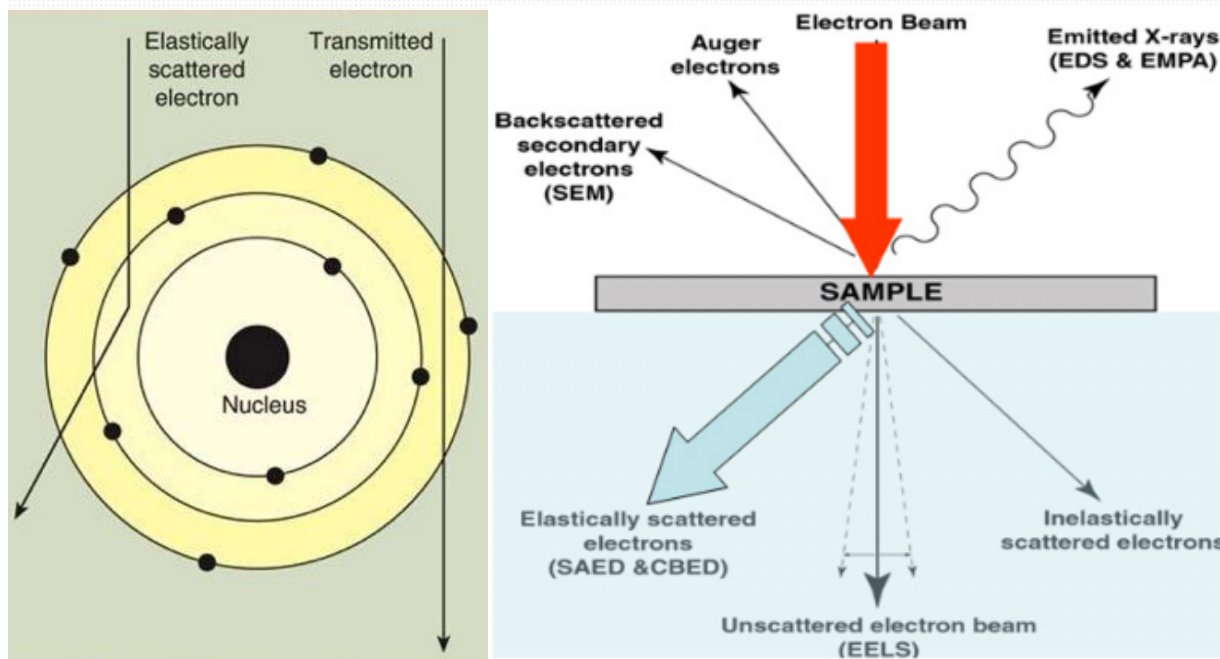
Оже електрони



- ✓ После јонизацијата на внатрешниот електронски слој, релаксација по пат на емисија на **рендгенски фотон** или на **Оже електрон**.
- ✓ Енергијата на Оже електронот е поврзана со електронската конфигурација на атомот кој е јонизиран при интеракцијата со упадниот електронски бран.
- ✓ Квалитативна информација
- ✓ Секундарен ефект кај Оже електронска спектроскопија (**A**uger **E**lectron **S**pectroscopy, AES)
- ✓ AES: Релевантна техника за хемиска анализа на површини

Електрони и взаимодействие со материјата (ултратенки примероци)

Трансмитирани нерасеани електрони



- ✓ упаден бран од високоенергетски електрони (приложен напон $> 100 \text{ keV}$)
- ✓ ултратенок примерок
- ✓ трансмитирани (нерасеани електрони)
 - TEM (imaging mode)
- ✓ еластично расејани електрони
 - TEM (diffraction mode)
 - Брегов закон
 - Информации за кристалната структура, ориентацијата на кристалот, параметри на решетката....



Електронска микроскопија

- ☐ Исклучително важна алатка за испитување на наноматеријалите
- ☐ Аналогна со оптичката микроскопија
- ☐ Но, за разлика од неа се карактеризира со
 - ✓ **повисока резолуција** (λ на упадните електрони е многу помала од λ на фотоните од VIS и UV дел)
 - ✓ функционира во **услови на вакуум**, најмалку 10^{-4} Pa (посилна интеракција меѓу електроните и материјата во споредба со фотоните)
 - ✓ Сигналот може да се добие од **мало количество примерок** (особено значајно за наноструктурите) и е релативно посилен во споредба со техники кои користат други видови на упадно зрачење
 - ✓ За фокусирање на упадниот сноп, наместо стаклени, користи **електромагнетни леќи**

Оптичка Микроскопија (LM)

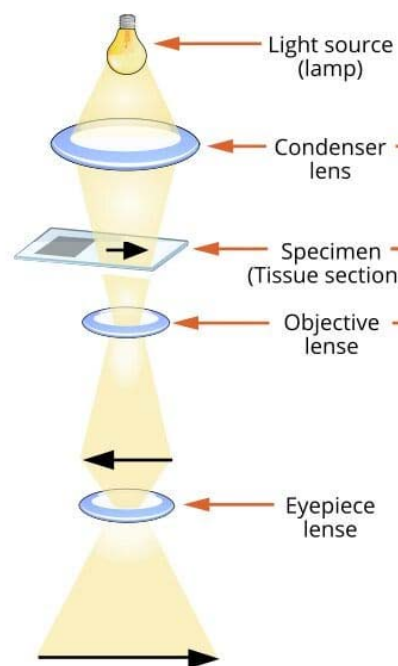


Image viewed
directly

Трансмисиона електронска микроскопија (TEM)

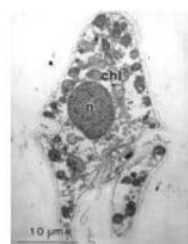
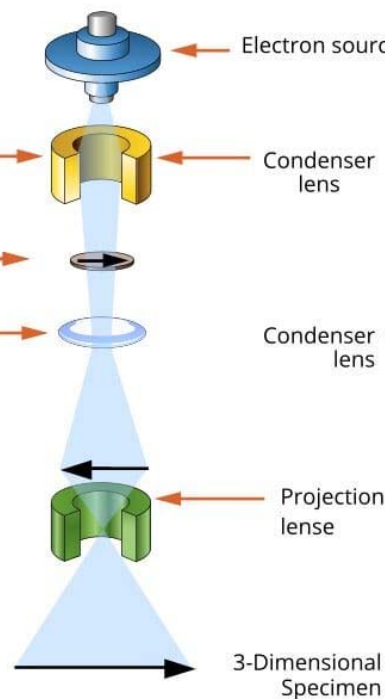


Image viewed on
fluorescent screen

Скенирачка електронска микроскопија (SEM)

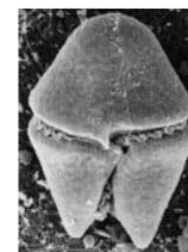
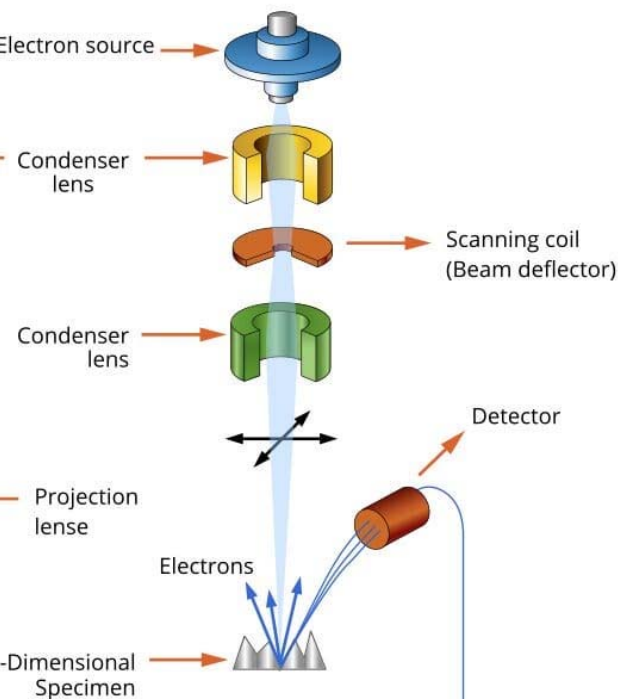
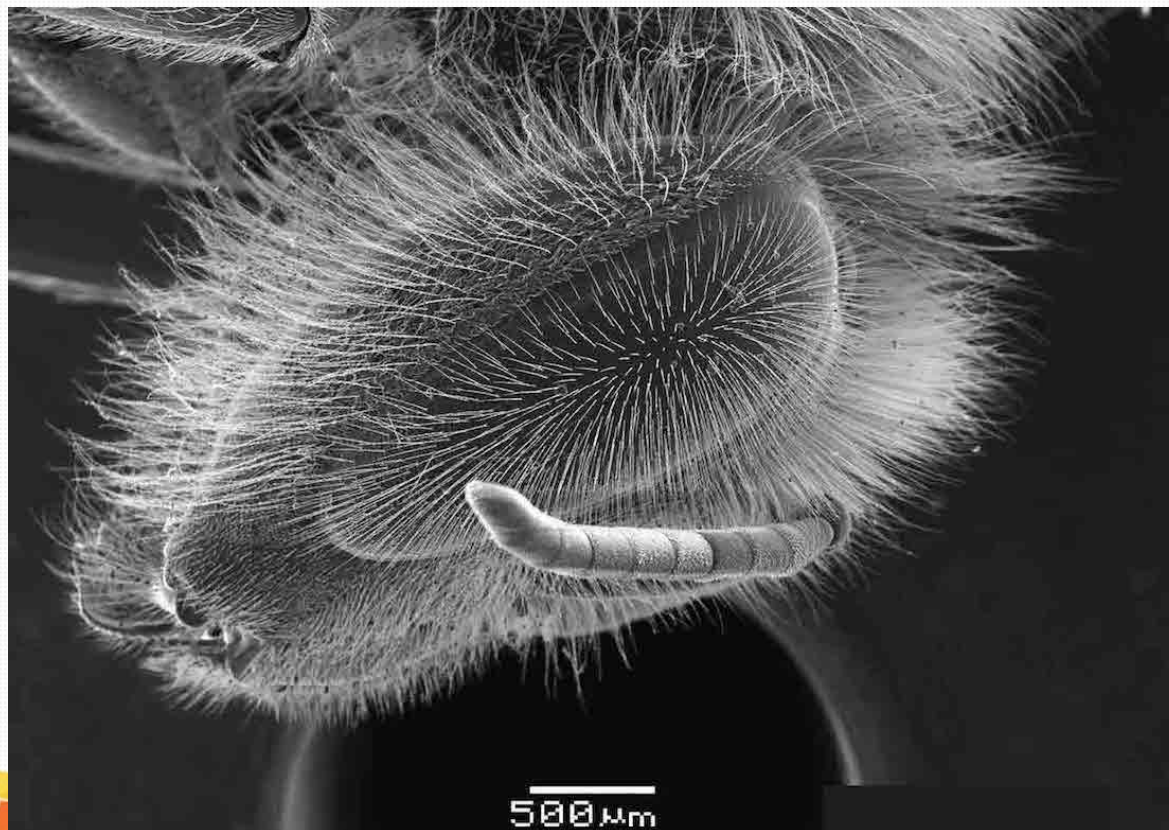


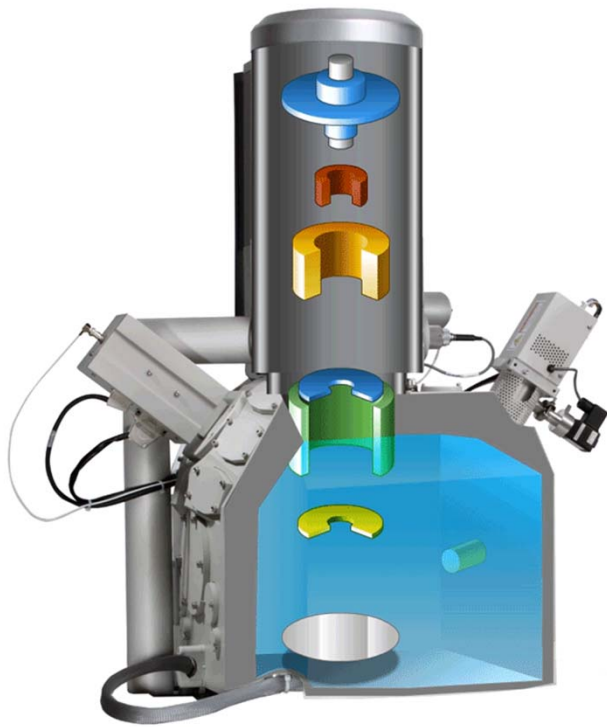
Image viewed
on monitor

Скенирачка електронска микроскопија



SEM: Алатка за креирање слики на предмети кои се невидливи за нашето око т.е. предмети чии големини припаѓаат на микро и наноскалата.

Скенирачка електронска микроскопија



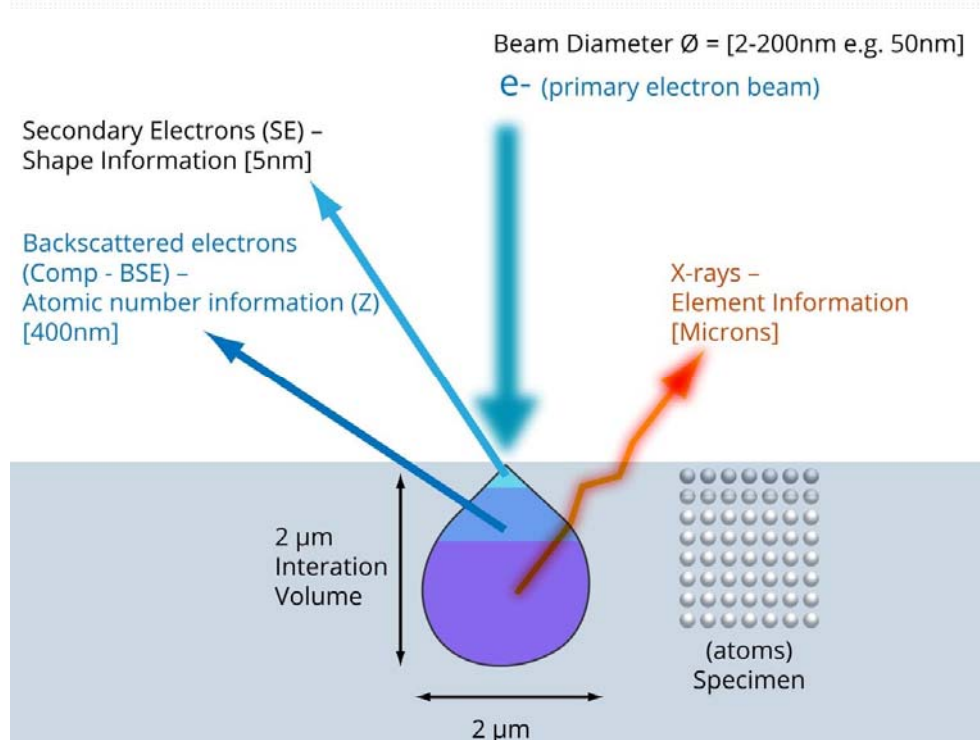
- Скенирачкиот електронски микроскоп (SEM) користи фокусиран зрак од електрони за да креира зголемена слика на примерокот.
- Начинот на кој SEM ја „гледа“ површината на примерокот може да се спореди со човек во темна просторија кој со помош на џебна светилка ги осветлува предметите на сидот.
- Движејќи ја светилката систематски од едниот до другиот крај на сидот и постепено надолу, човекот во својата глава креира слика на предметите на сидот.
- SEM користи електронски бран наместо џебна светилка и детектор на електрони наместо очи.

Електрони и взаимодействие со материјата

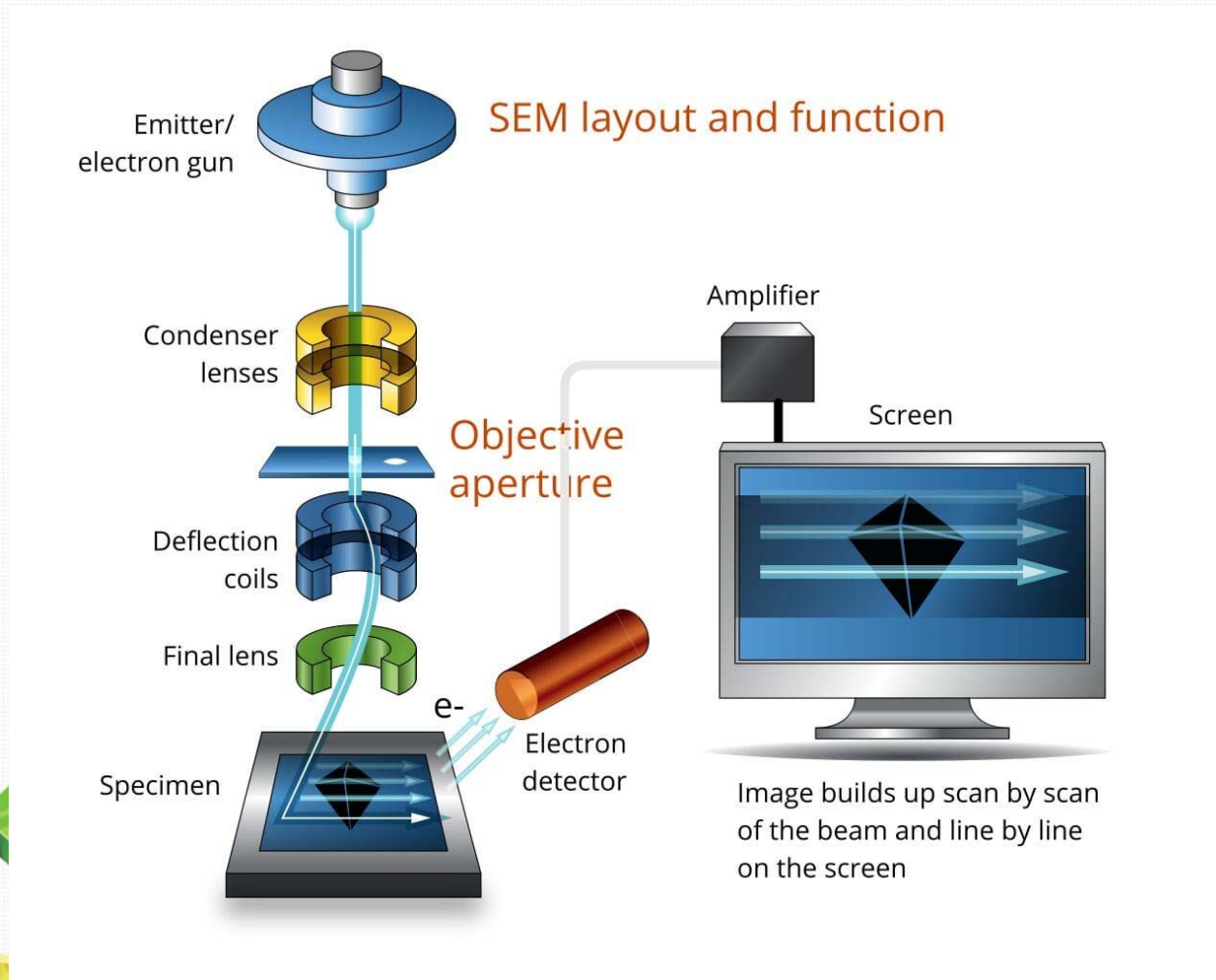
РЕЛЕВАНТНИ СЕКУНДАРНИ ЕФЕКТИ

SEM:

- **секундарни електрони:** површината на примерокот или најгорниот дел од волуменот на интеракција.
- **расејани електрони:** првата половина на волуменот на интеракција.
- **Рендгенските зраци** „содржат“ информација за составот на примерокот од целокупниот волумен на интеракција (од ред на големина на неколку μm).

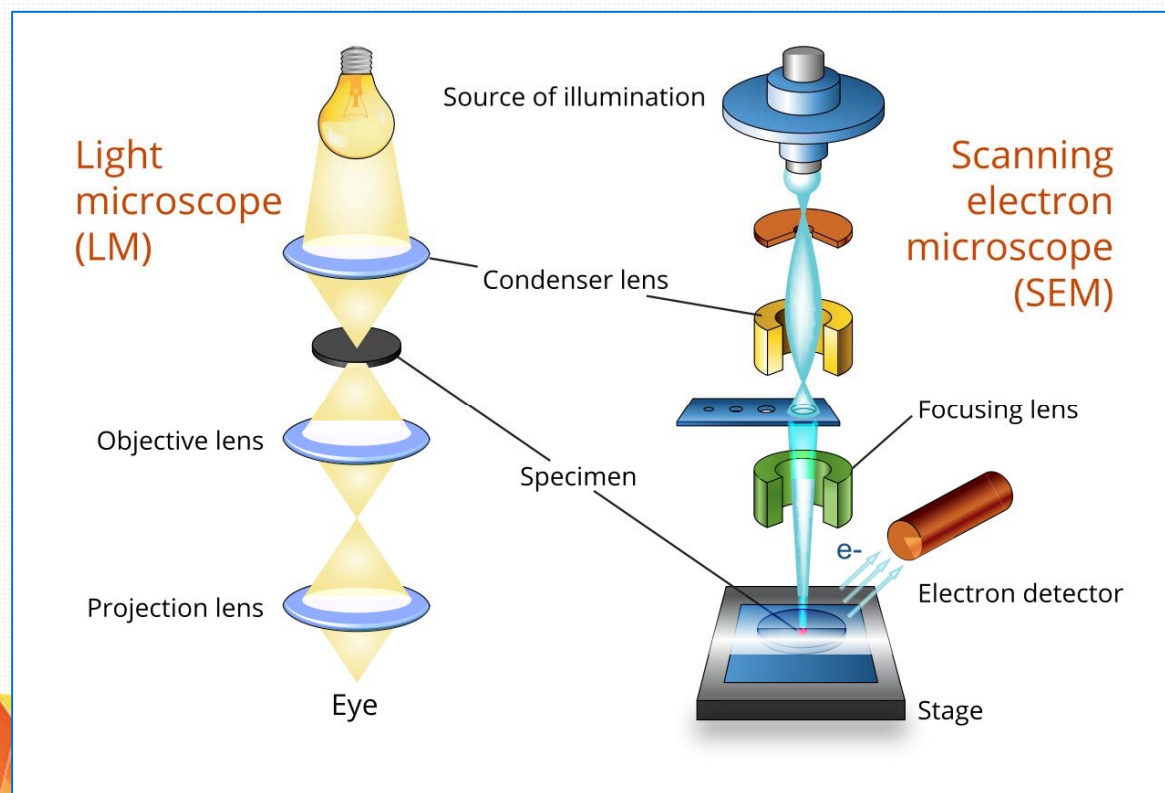


Скенирачка електронска микроскопија



Скенирачка електронска микроскопија

Предности во споредба со оптичката микроскопија



- Подобра резолуција ($\sim 5 \text{ nm}$)
- Повеќе топографски детали
- Хемиски составот на примерокот

Скенирачка електронска микроскопија

Предности во споредба со оптичката микроскопија

Слики на глава од пчела, добиени со примена на оптички микроскоп (лево) и SEM (десно)

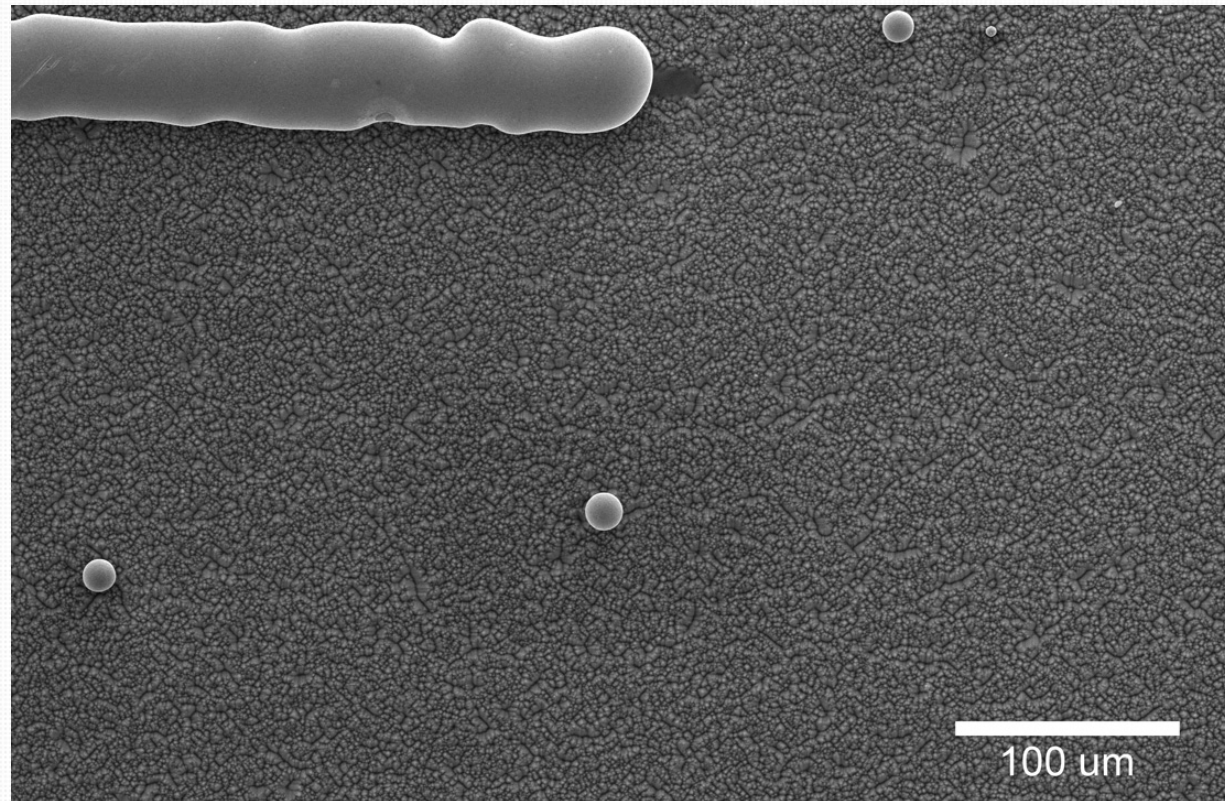


Скенирачка електронска микроскопија: **ПРИМЕНА**

Наука за материјали

Погодна алатка
за изучување,
како и контрола
на квалитет на
метали, легури,
керамики,
полимери.

Од исклучително
значање за High-
Tech.

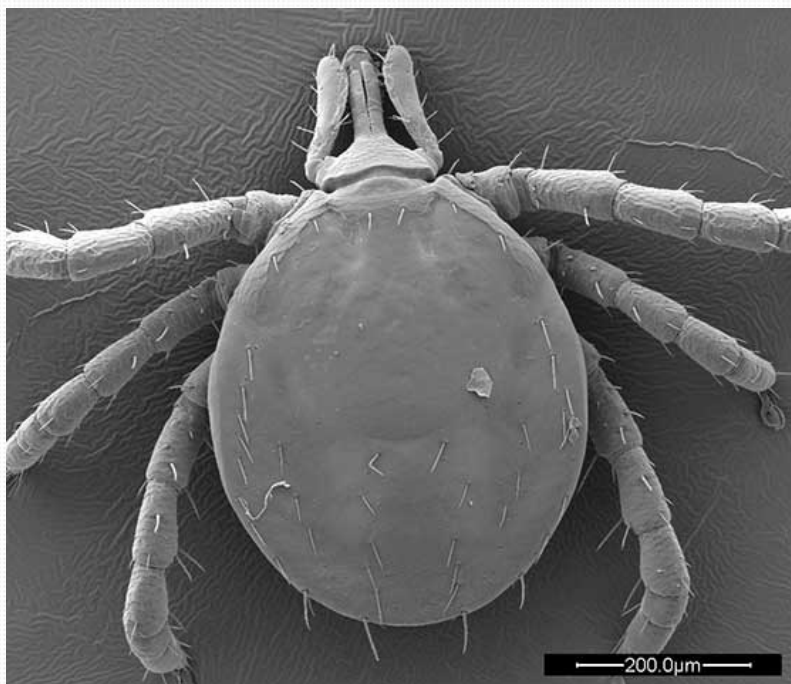


Обланда од силициум на бакарна жица

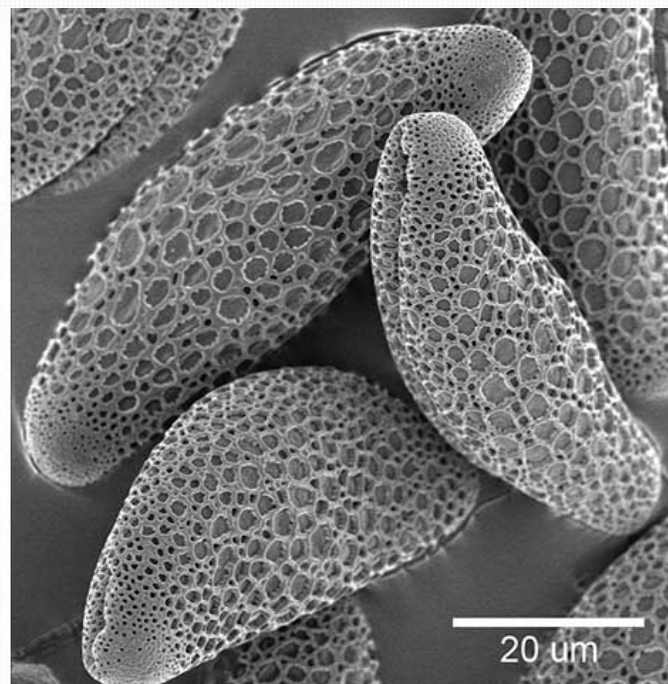
Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологији, 2019/20

Скенирачка електронска микроскопија: **ПРИМЕНА**

Биолошки науки



SEM микрофотографија на:
крлеж

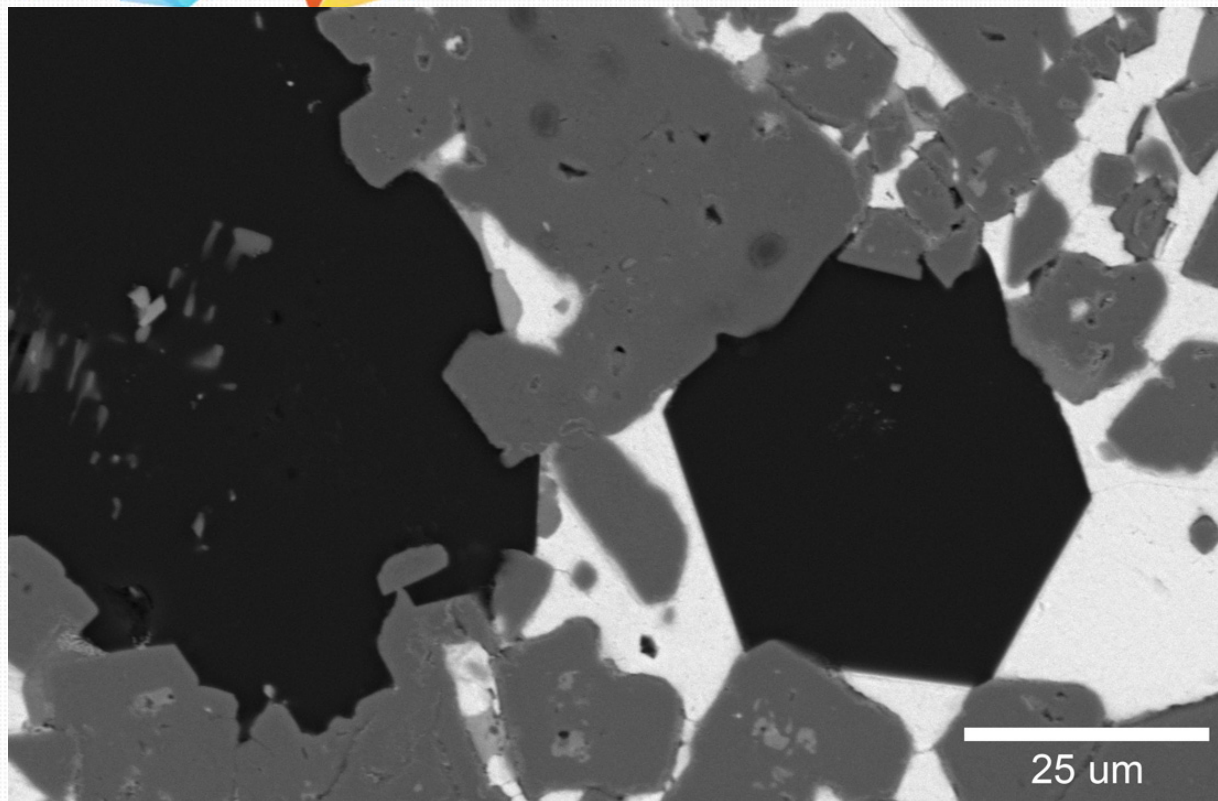


полен

За изучување
на инсекти,
ткива,
бактерии,...

Скенирачка електронска микроскопија: **ПРИМЕНА**

Геологија



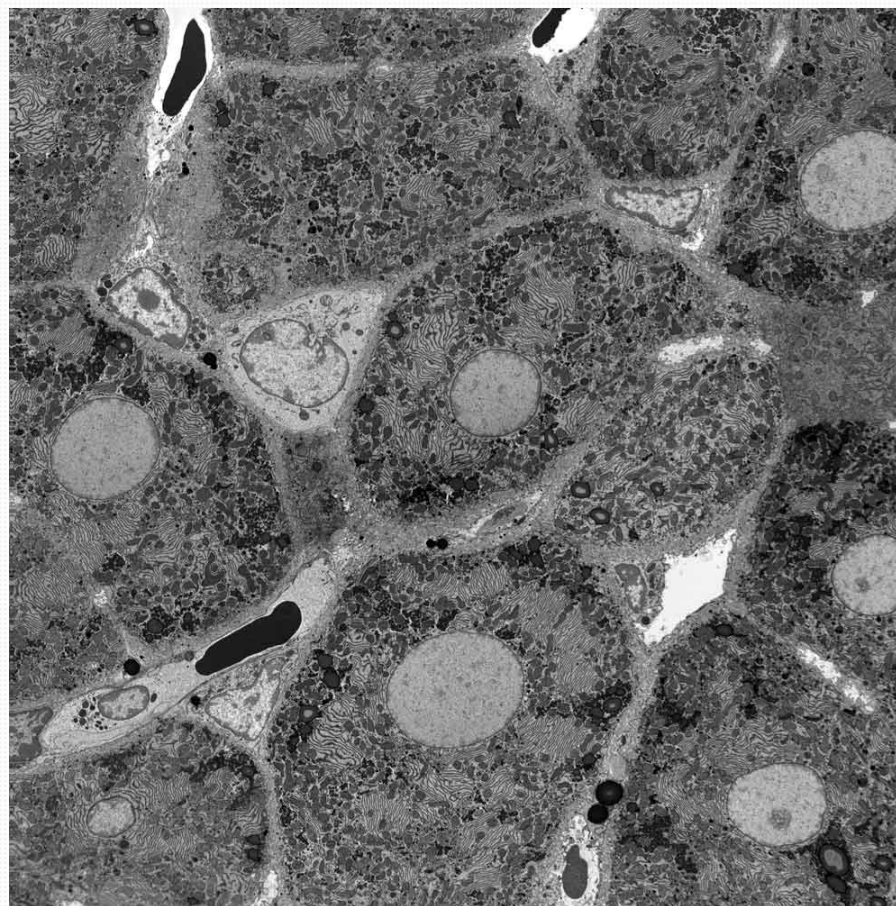
SEM микрофотографија на минерал

- ✓ Релевантна техника за изучување на почви и геолошки примероци.
- ✓ Информации во врска со временските услови (од анализата на морфологијата)
- ✓ Разлики во составот (секундарен ефект: расеани електрони).
- ✓ Многу корисна техника во рударската индустрија

Скенирачка електронска микроскопија: **ПРИМЕНА**

Медицина

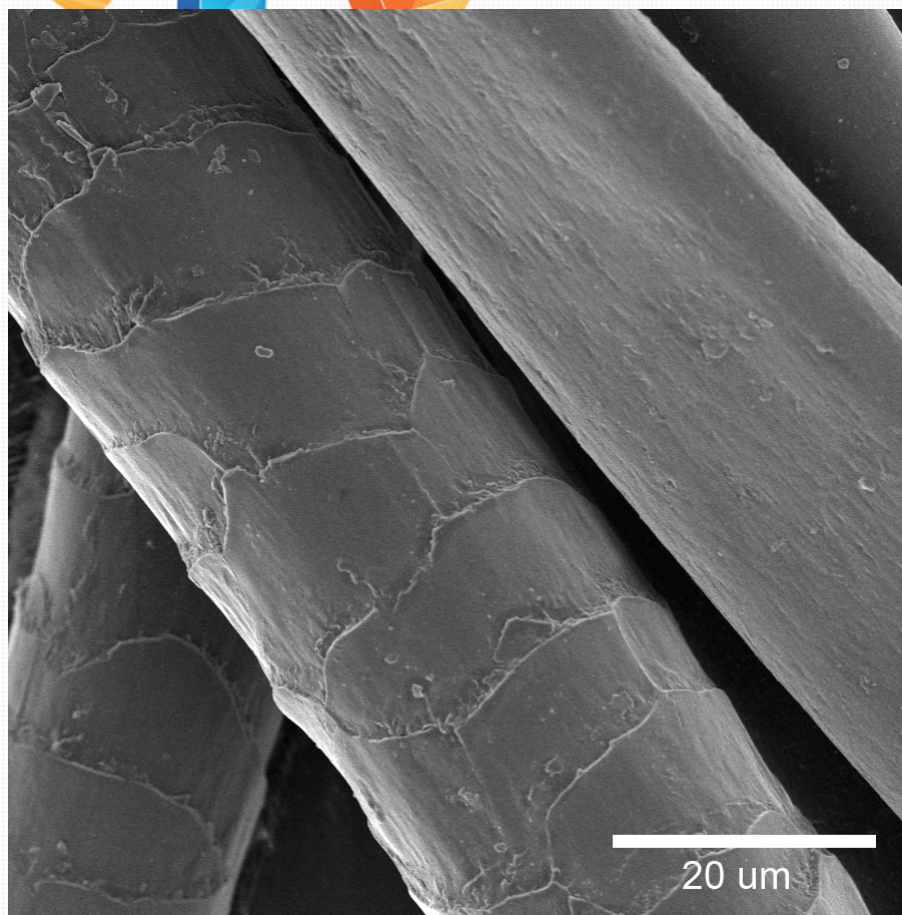
- ✓ Изучување на причините за појава на болести
- ✓ Следење на ефектите на лековите врз пациентите, како и развој на нови постапки на лекување
- ✓ Истражувања поврзани со развој на медицински импланти



Скенирачка електронска микроскопија: ПРИМЕНА

Форензика

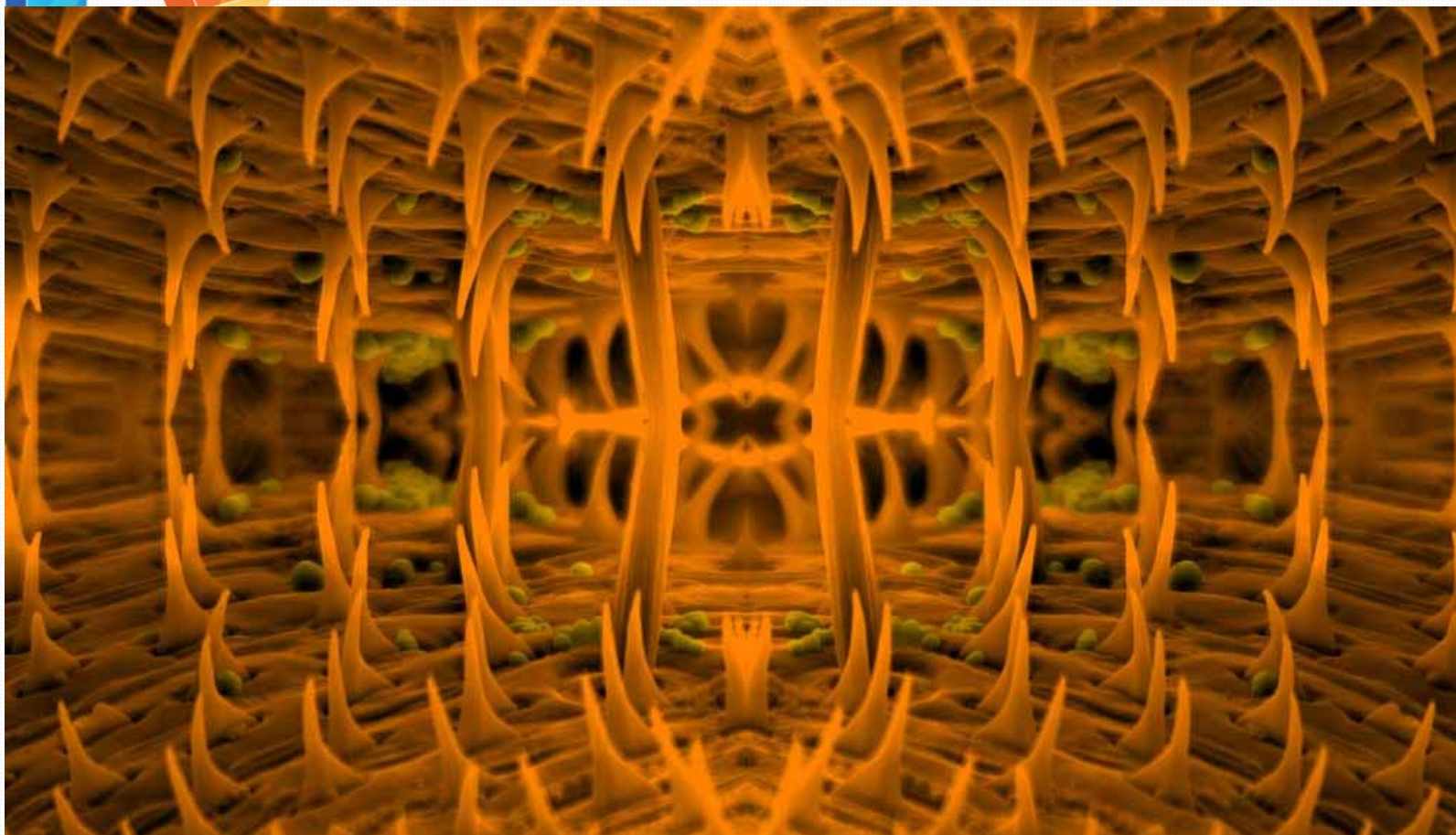
- ✓ За испитување и споредување на докази како, на пример, метални делови, коса, влакна, бои, ...



SEM микрофотографија на влакно од коса на човек и најлонско влакно

Скенирачка електронска микроскопија: **ПРИМЕНА**

Дигитална уметност



Скенирачка електронска микроскопија

Што не може SEM?

☐ **Анализа на примероци кои содржат влага**

☐ Зошто?

- ☐ SEM е техника која функционира во услови на вакуум. Генерално некорисна техника во случај на експерименти кои вклучуваат течности, хемиски реакции, гасни фази, иако некои специјализирани машини и специјални ќелии за примерокот го дозволуваат тоа.

☐ **Анализа на примероци кои не се спроводливи**

☐ Можно решение?

- ☐ Примерокот да се покрие со тенок слој од метал или јаглерод.

☐ **Слика „под површината“**

☐ Зошто?

- ☐ Мал волумен на интеракција!
Потребна е дополнителна подготовка на примерокот!



Скенирачка електронска микроскопија

Што не може SEM?

☐ Рапавост на површината

- ☐ AFM е порелевантна техника за таа цел!

☐ Атомска резолуција

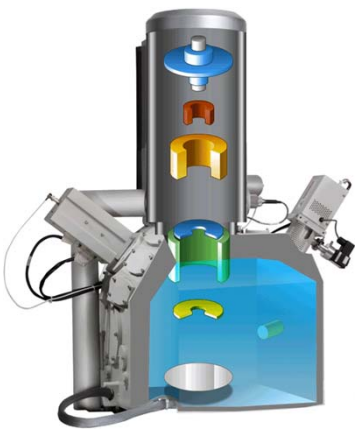
☐ Зошто?

- ☐ Брановата должина на електроните!

☐ Микрофотографии во боја

☐ Зошто?

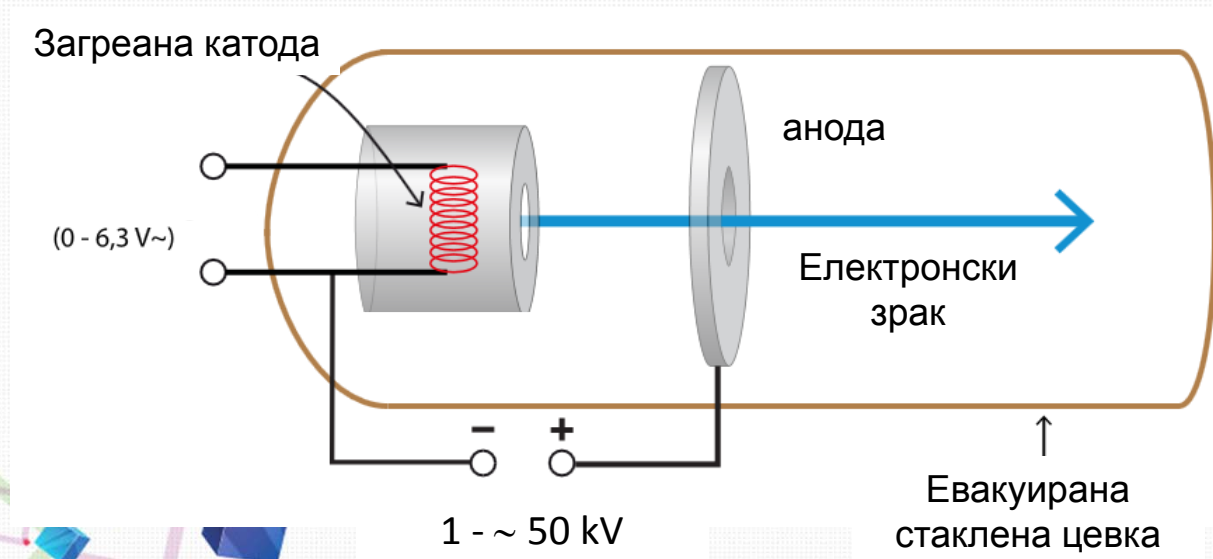
- ☐ Брановата должина на електроните!
- ☐ SEM микрофотографиите се монохроматски (нијанси на сива боја – во корелација со интензитетот на генерираните секундарни електрони).



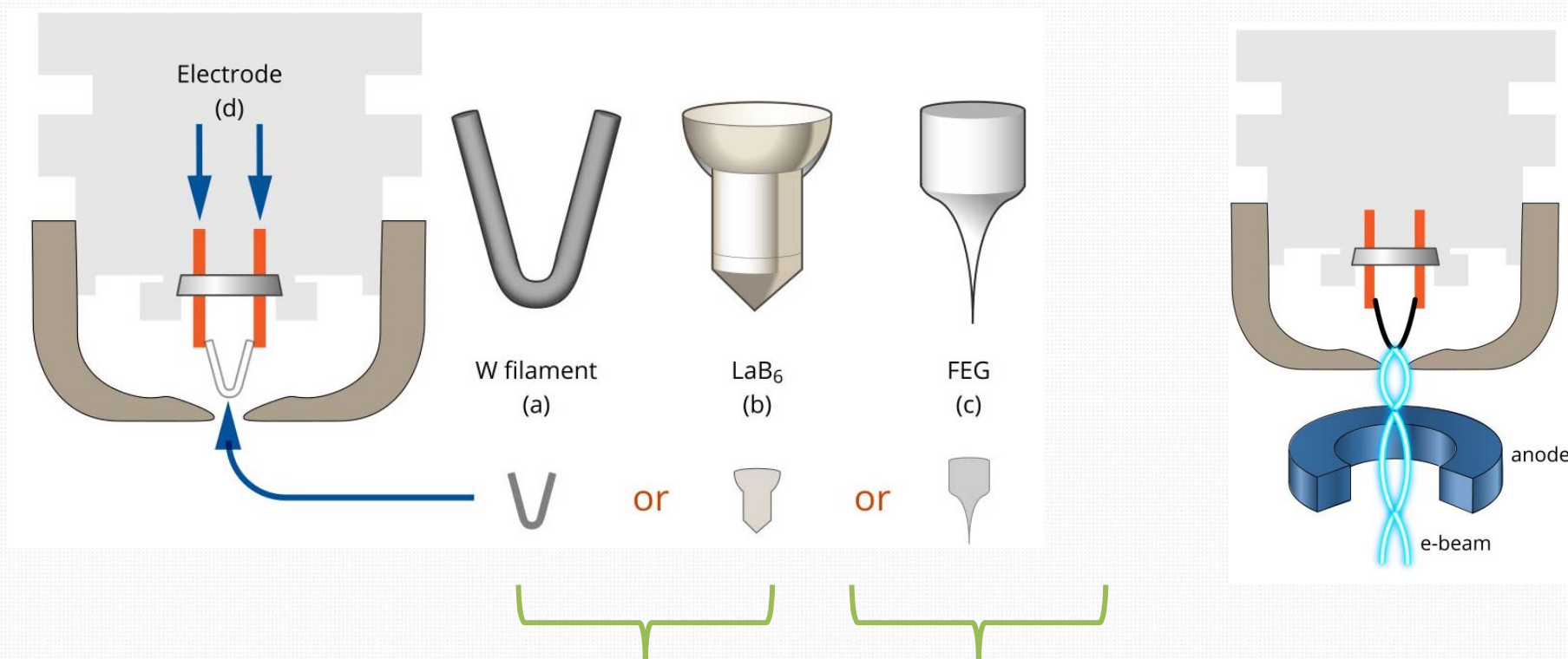
Скенирачка електронска микроскопија

Електронски пиштол: генерирање на електронски зрак

- ✓ Термојонска емисија (катода: W или LaB_6)
- ✓ Емисија под дејство на силно електрично поле (FEG - Field Emission Gun)



Генерирање на електронски зрак

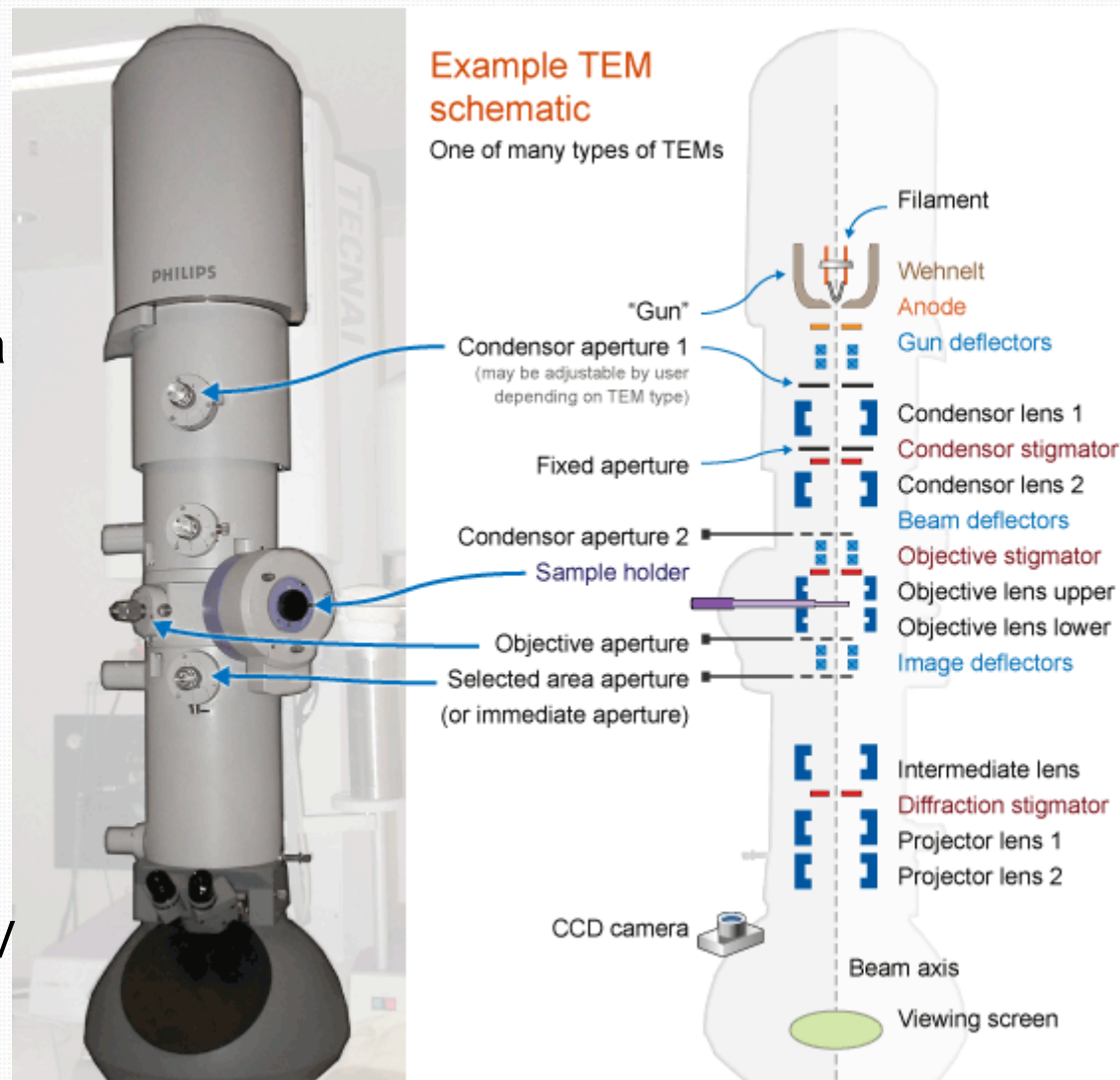


термојонска
емисија

емисија под дејство
на силно
електрично поле

Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

- ✓ Инструментална алатка за визуализација и анализа на примероци на микро и наноскала.
- ✓ Користи сноп од електрони со многу големи енергии фокусиран со помош на електромагнетни леќи
- ✓ Функционира во услови на ултрависок вакуум
- ✓ приложен напон: 100-400 kV
- ✓ λ на електронскиот бран на пикоскала

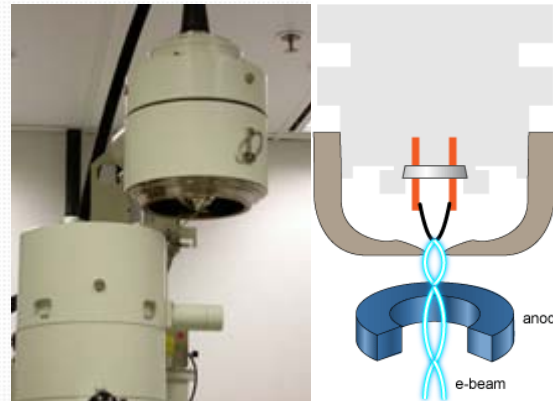


Трансмисионен електронски микроскоп (ТЕМ)

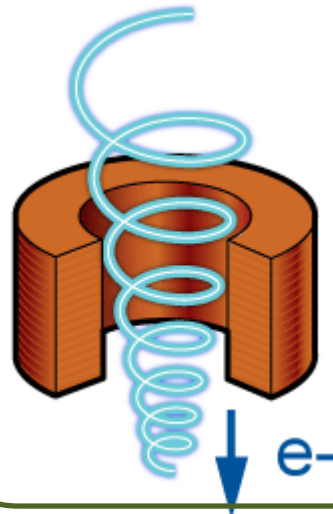


Електронска колона (UHV):

Електронски пиштол



Електромагнетни леќи

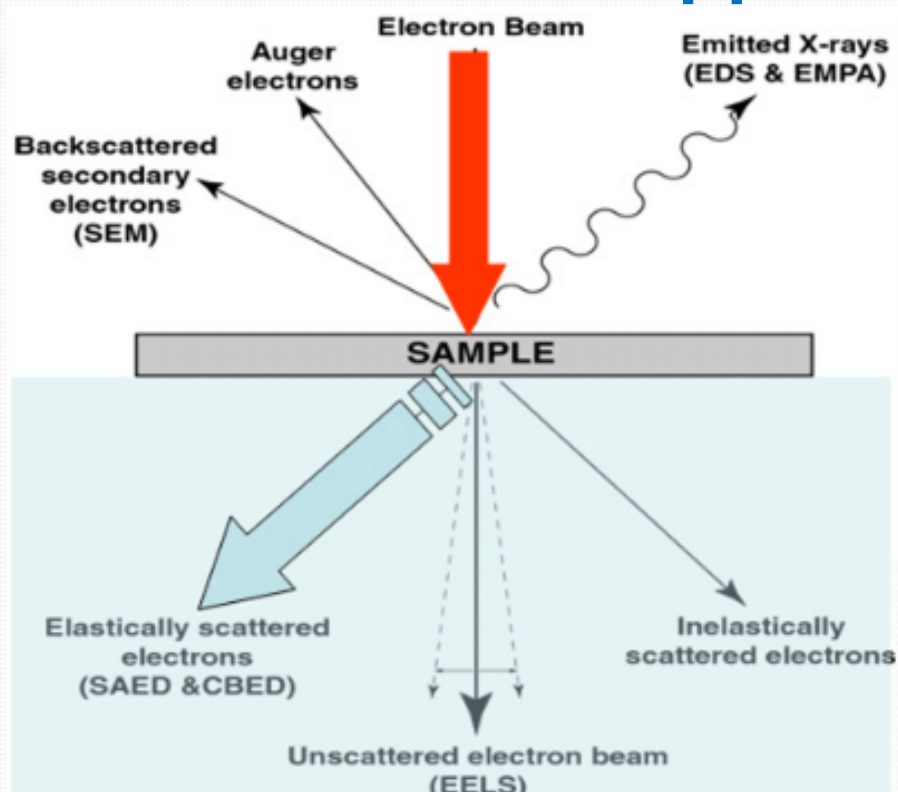


Ќелија за примерокот



Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

РЕЛЕВАНТНИ СЕКУНДАРНИ ЕФЕКТИ



Еластично расејани електрони

дифракционен режим

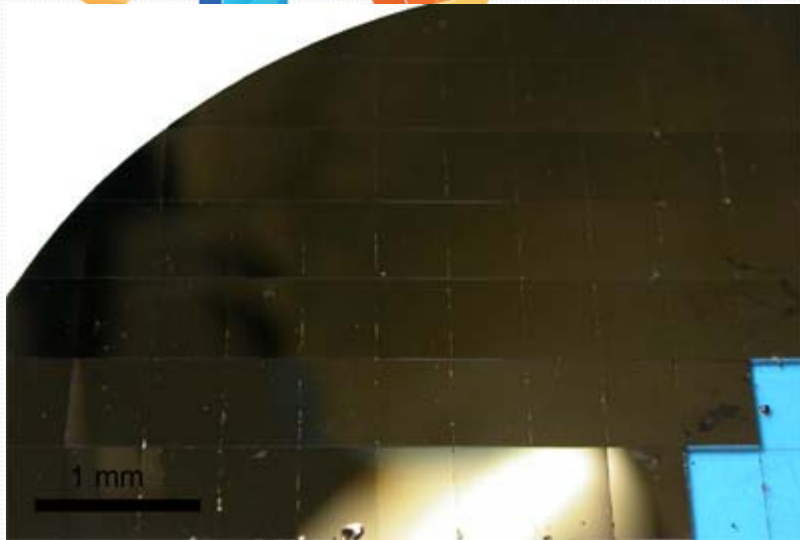
дифракциона слика

Трансмитирани нерасејани електрони

Imaging

ТЕМ фотографија

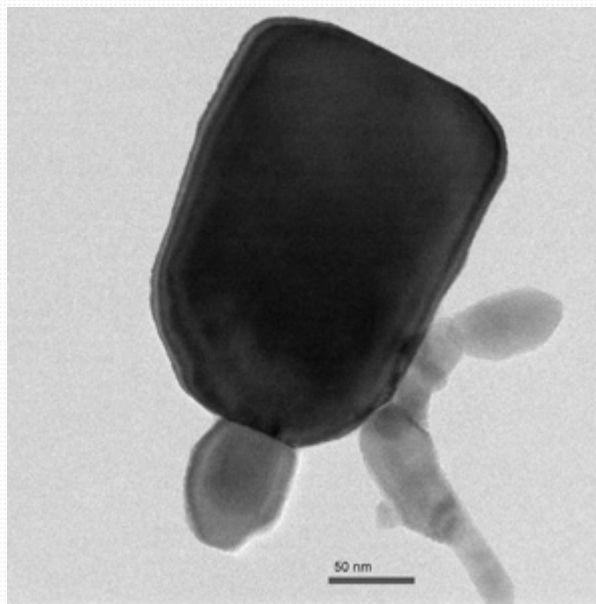
Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)



Корисна аналогија за начинот на кој ТЕМ ја креира сликата на примерокот: осветлување на прозорец со помош на светилка и сенките кои се јавуваат на сидот позади прозорецот.

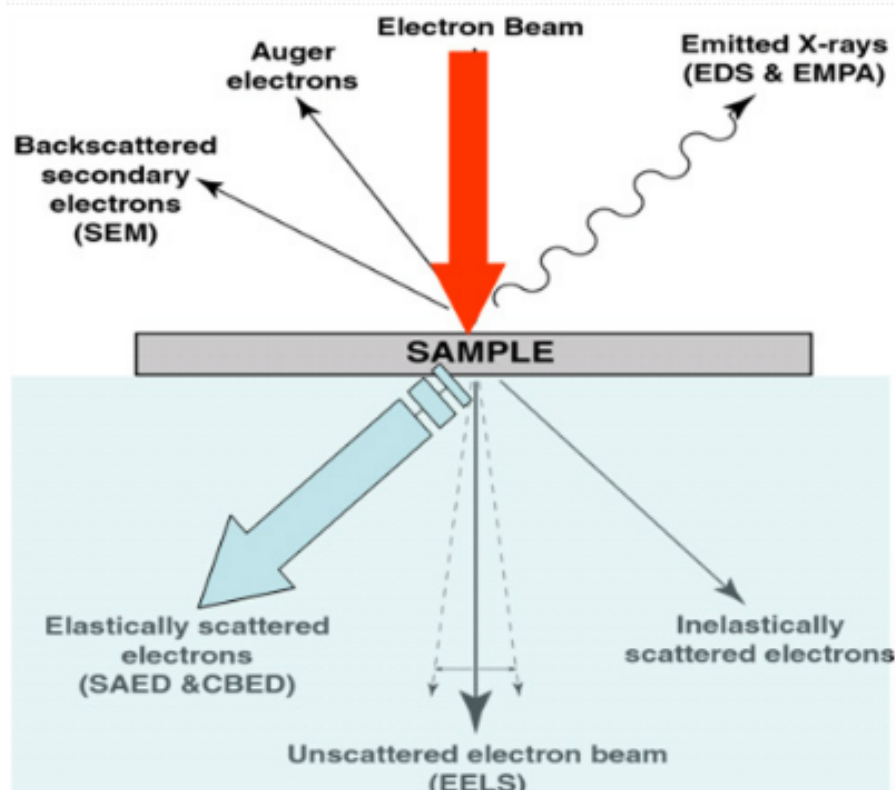
- ✓ При интеракцијата на електроните со примерокот (т.е. при поминувањето низ примерокот), некои делови од примерокот ги стопираат или ги расејуваат електроните повеќе отколку други делови. Електроните се собираат под примерокот (фосфоресцентен екран или камера).
- ✓ Областите од ТЕМ микрофотографиите кои соодветсвуваат на деловите низ кои електроните не поминуваат се темни, додека ако електроните не се расејуваат се посветли.
- ✓ Серија нијанси на сива боја на ТЕМ микрофотографијата во зависност од начинот на интеракција на електроните со примерокот и нивното расејување.

ТЕМ фотографија



Кристал од ZnO

Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)



- ✓ ТЕМ микрофотографии: зголемување до 1 000 000 пати и резолуција под 1 nm
- ✓ Кристалната структура, ориентација на примерокот (електронска дифракција на еластично расејани електрони)
- ✓ Квалитативна и квантитативна анализа на присутните фази на наноскала (дури и 1 nm!)
- ✓ Со оглед на тоа што примерокот е ултратенок ($\sim 10\text{-}200\text{ nm}$) и доаѓа до минимално расејување на електронскиот сноп при неговото поминување низ примерокот, просторната резолуција за микроанализата темелена на генерираните рендгенски зраци е од ист ред на големина како дебелината на примерокот.

Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

- ✓ Примероци од различна природа (метали, изолатори, полупроводници,...)
- ✓ тенки примероци (од неколку нанометри до ~ 200 nm)
- ✓ Недостатоци:
 - подготовка на примерокот
 - заради големата енергија на упадните електрони, структурата и морфологијата може да трпат промени, а биолошките примероци може да се оштетат
 - скапа техника



Трансмисиона електронска микроскопија

Предности во споредба со оптичката микроскопија

- ✓ Подобра резолуција ($< 1 \text{ nm}$ наспроти 200 nm кај оптички микроскоп)
- ✓ Структурни информации
- ✓ Микроанализа

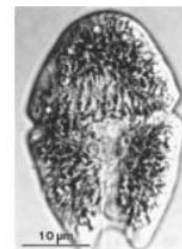
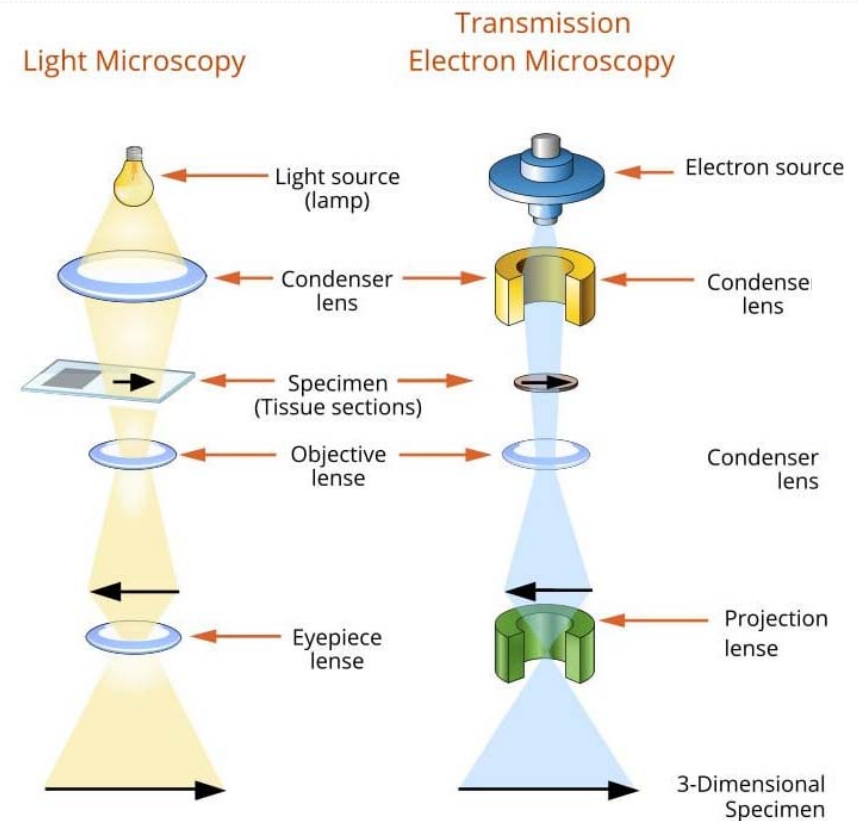


Image viewed directly

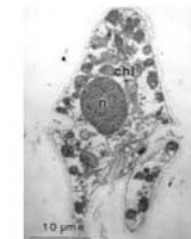
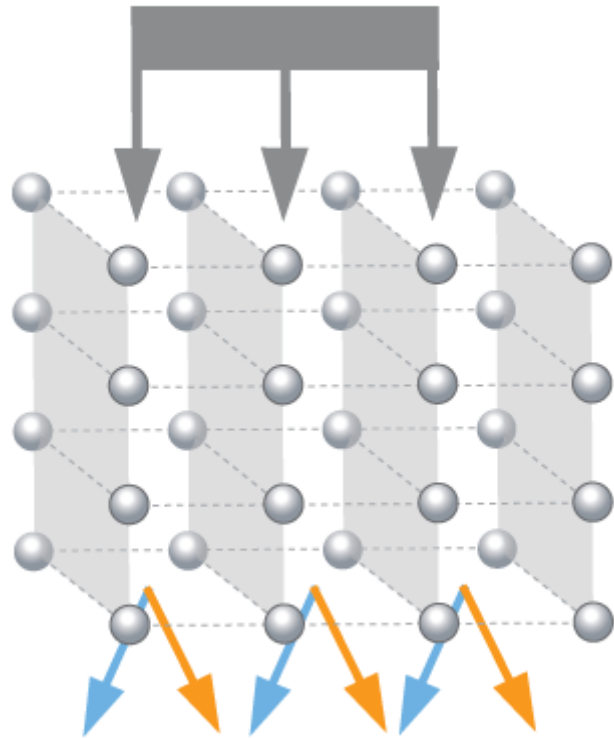


Image viewed on fluorescent screen

Трансмисиона електронска микроскопија

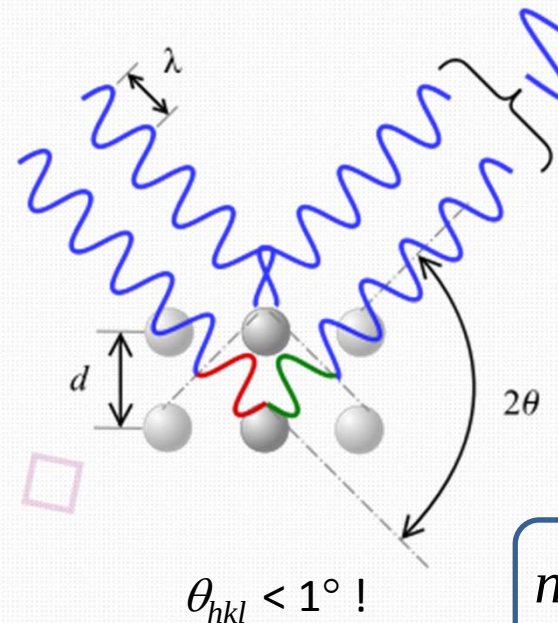
Електронска дифракција

упаден електронски бран



дифрактирани електронски бранови

- ✓ Кристалната решетка се однесува како дифракциона решетка.
- ✓ Конструктивната интерференција на еластично расејаните електронски бранови

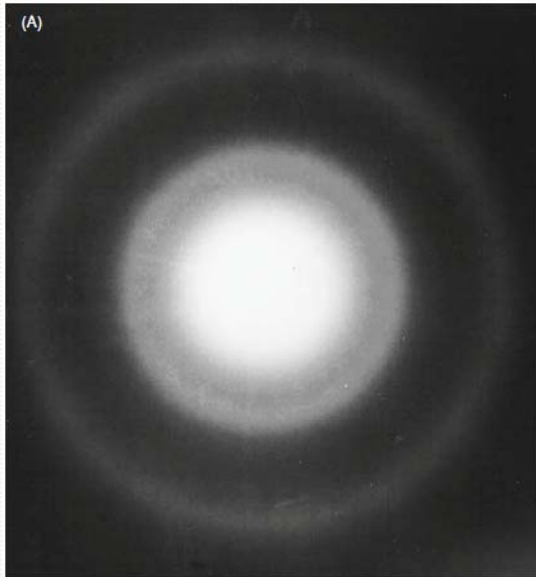


Брегов закон:

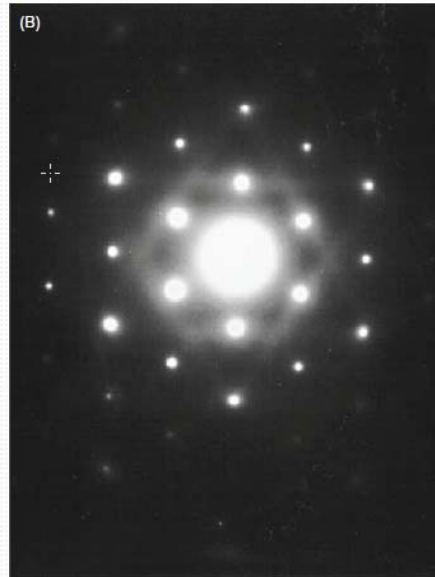
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Трансмисиона електронска микроскопија

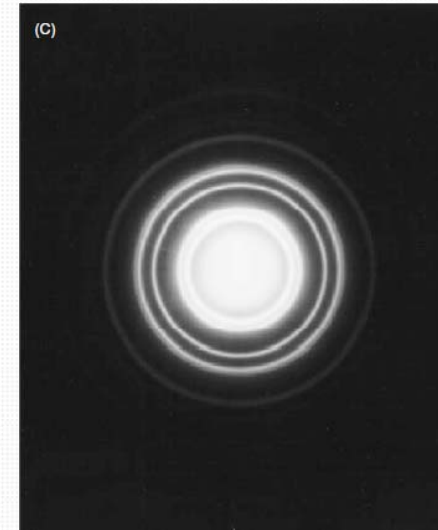
Дифракциона слика



Аморфен јаглерод



Монокристален Al



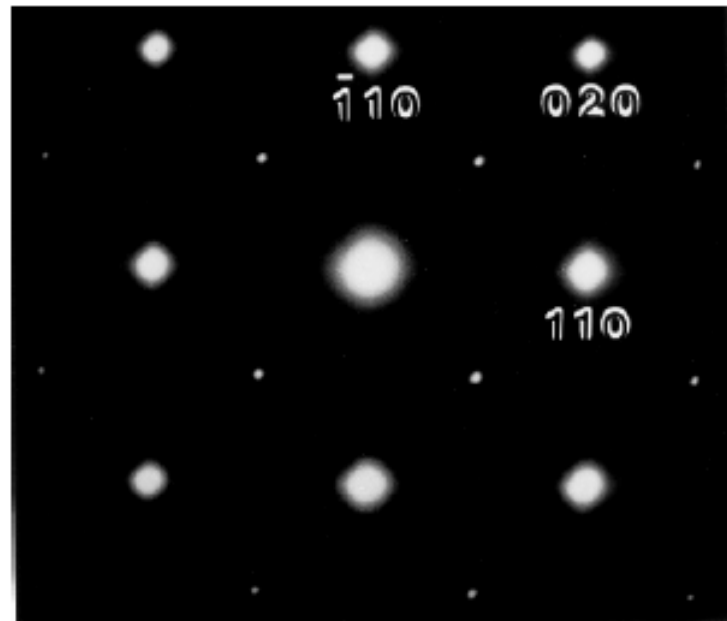
Поликристално злато

Примерок

- ✓ *Монокристален*: дифракциони точки
- ✓ *Поликристален*: концентрични кругови
- ✓ *Аморфен*: не строго дефинирани концентрични кругови

Трансмисиона електронска микроскопија

Дифракциона слика

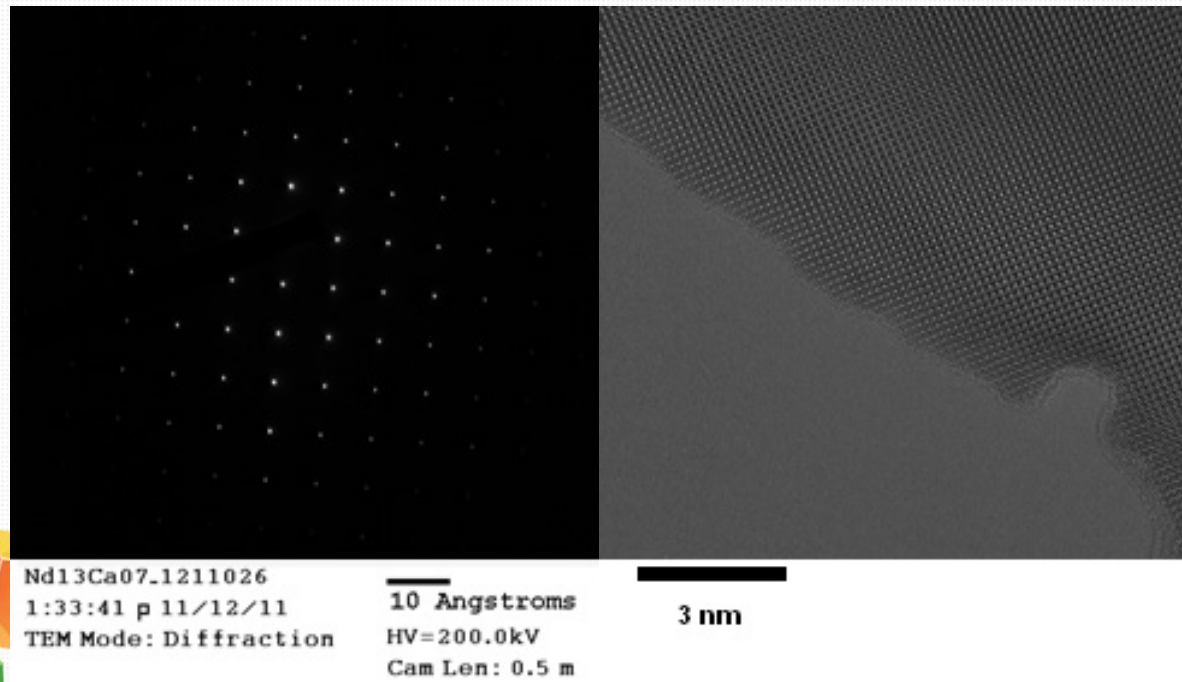


Легура на Ti

Трансмисиона електронска микроскопија

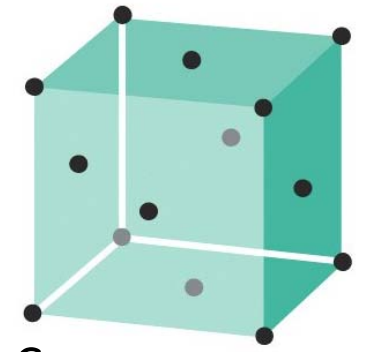
Дифракциона слика и ТЕМ фотографија

монокристален $\text{Nd}_{13}\text{CaO}_7$



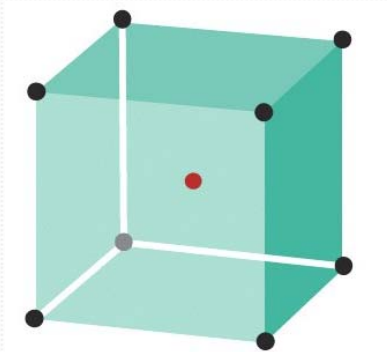
Трансмисиона електронска микроскопија

Дифракциона слика на монокристален Al



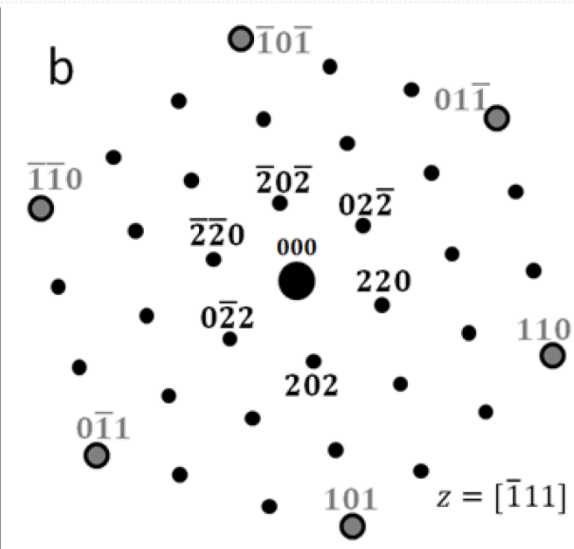
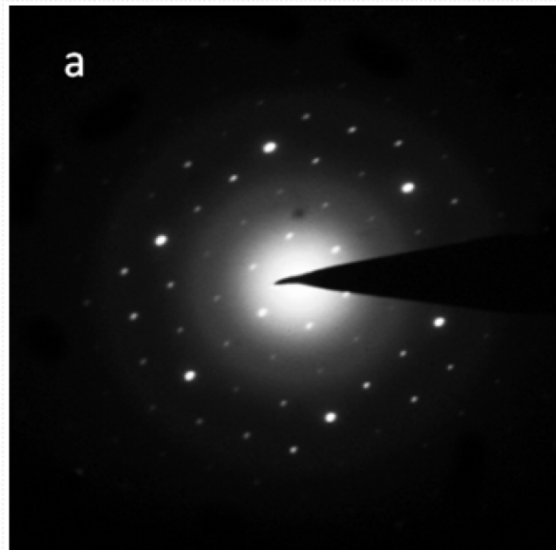
Странично-центрирана
кубична елементарна ќелија

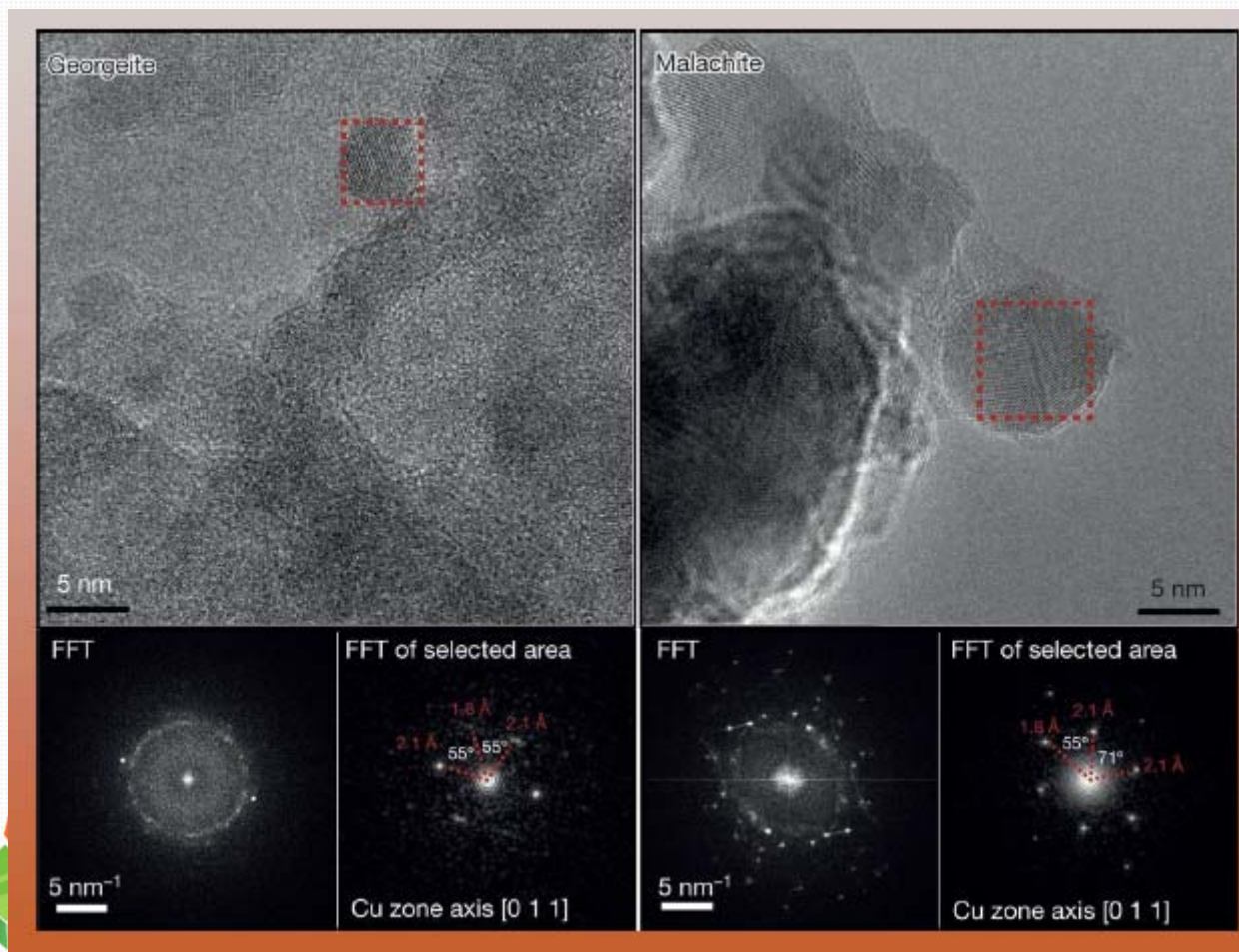
РЕАЛЕН ПРОСТОР



Волумно-центрирана
кубична елементарна ќелија

РЕЦИПРОЧЕН ПРОСТОР





Техники за карактеризација на наноматеријали

МИКРОСКОПИЈА СО СКЕНИРАЧКА СОНДА



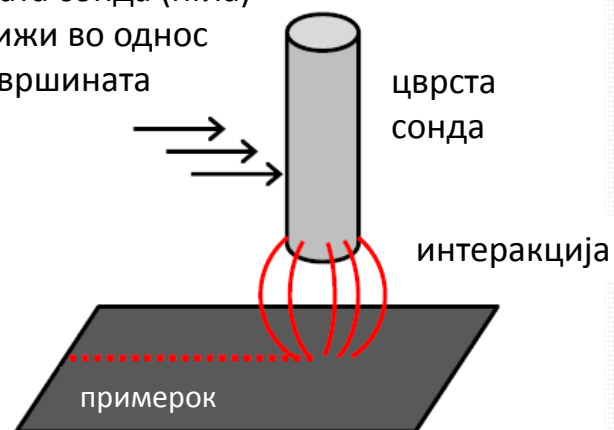


**Кога гледаме
користејќи цврста
сонда (тенка игла)....**

**МИКРОСКОПИЈА СО СКЕНИРАЧКА СОНДА
(Scanning Probe Microscopy, SPM)**

Потполно нов концепт на „гледање“ на наноскала
(Gerd Binnig и Heinrich Rohrer,
IBM Research Laboratory, Zurich, Switzerland)

цврстата сонда (игла)
се движи во однос
на површината



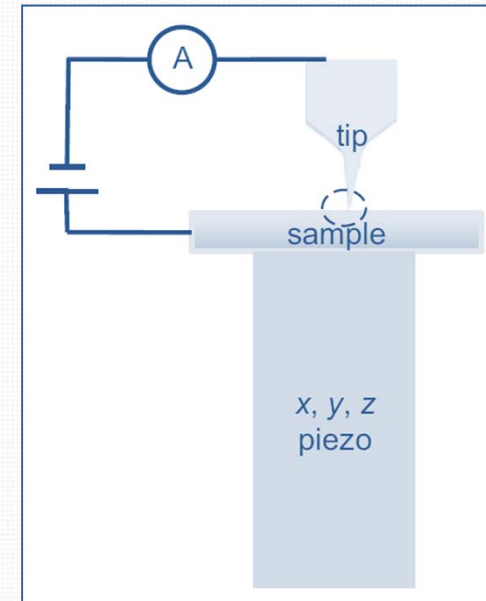
- Скенирачка тунелирачка микроскопија
(Scanning Tunneling Microscopy, STM)
- Микроскопија со атомски сили
(Atomic Force Microscopy, AFM)

Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

Го следи текот на електрони
кои *тунелираат* меѓу сондата
(SPM иглата) и површината на
примерокот.

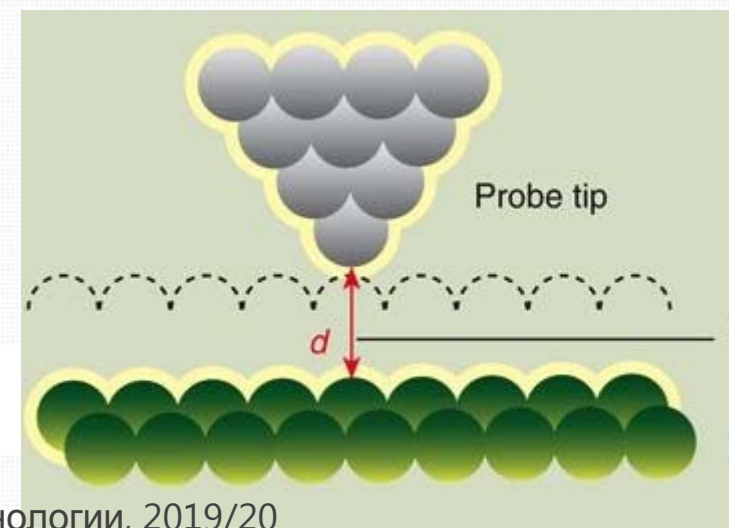
Тунелирање на електрони!?

- При многу мали растојанија



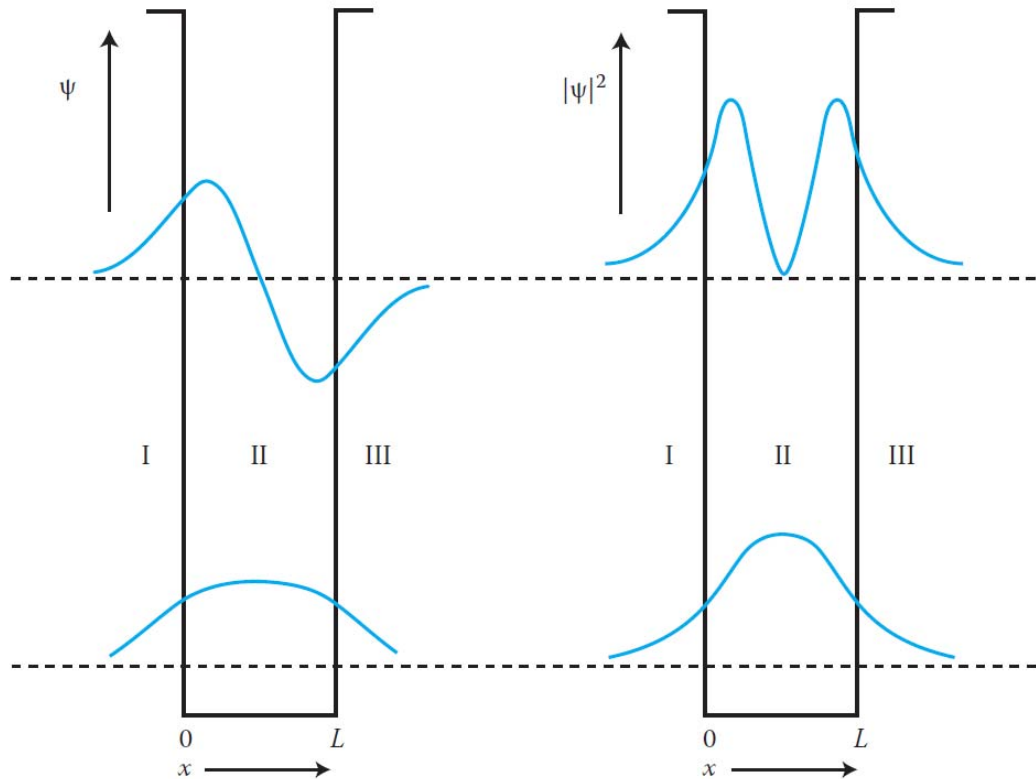
$$d < 1 \text{ nm}$$

тунелирачка
струја



Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

Честичка во еднодимензионална кутија со бескрајно високи ѕидови



$$\psi_I = Ae^{Cx}; \quad x \leq 0$$

$$\psi_{II} = F\sin(kx) + G\cos(kx); \quad 0 \leq x \leq L$$

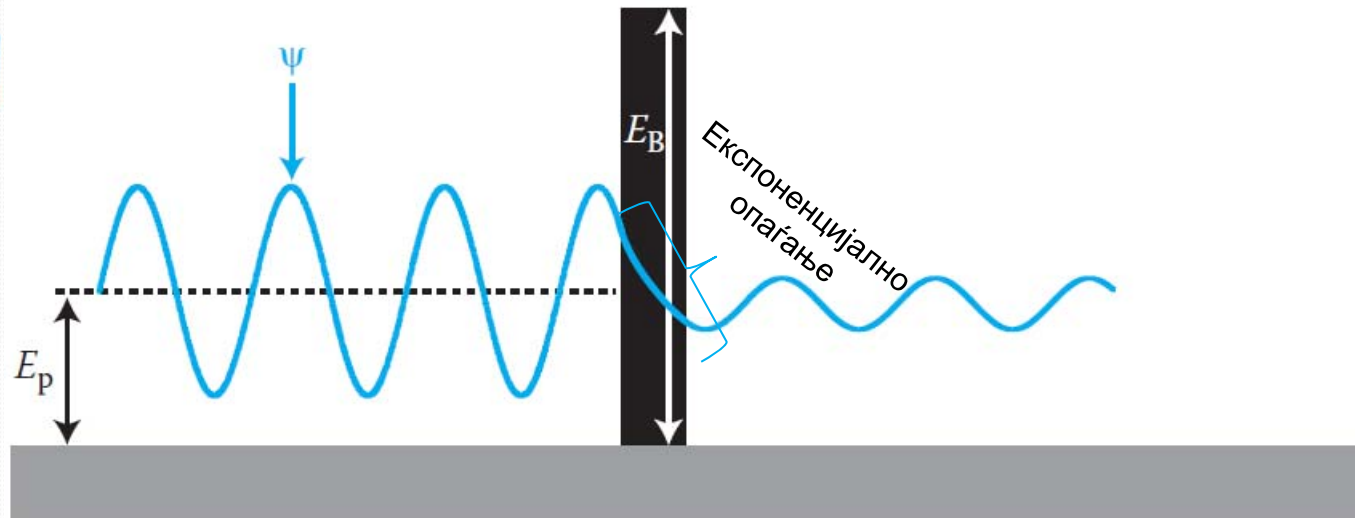
$$\psi_{III} = Be^{-Cx}; \quad x \geq L$$

Тунелирање на електрони

- Ако електронот беше класична честичка, тој би се судрил со ѕидот од кутијата и би се одбил од него.
- Но, неговата бранова природа дава одредена веројатност тој да удри во енергетската бариера и наеднаш да се појави на спротивната страна!
- Брановата ψ -ја е синусоида внатре во кутијата (II), а надвор опаѓа експоненцијално!
- Исто така, надвор од кутијата (I и III) $\psi^2 \neq 0$.
- Нема смисла од аспект на класичната физика, но во согласност со квантната механика!

Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

Тунелирање на електрони



- ❑ Брановата функција ψ (на електронот со енергија E_p) доаѓа од левата страна на бариерата со енергија E_B .
- ❑ При поминување низ бариерата функцијата опаѓа експоненцијално и повторно се појавува од другата страна на бариерата.
- ❑ Електроните „тунелираат“ низ бариерата!
- ❑ Потесна бариера и помала E_B , поголема веројатност за тунелирање
- ❑ Феноменот на тунелирање на електрони - основа на STM

Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

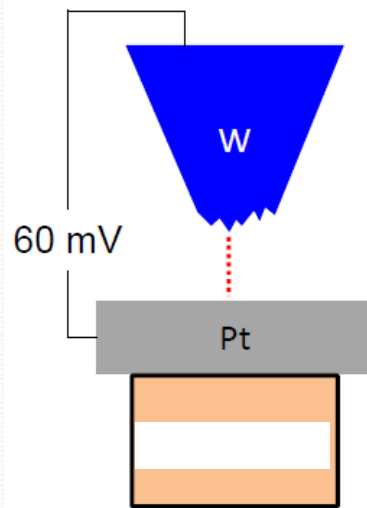
Тунелирање на електрони

Tunneling through a controllable vacuum gap

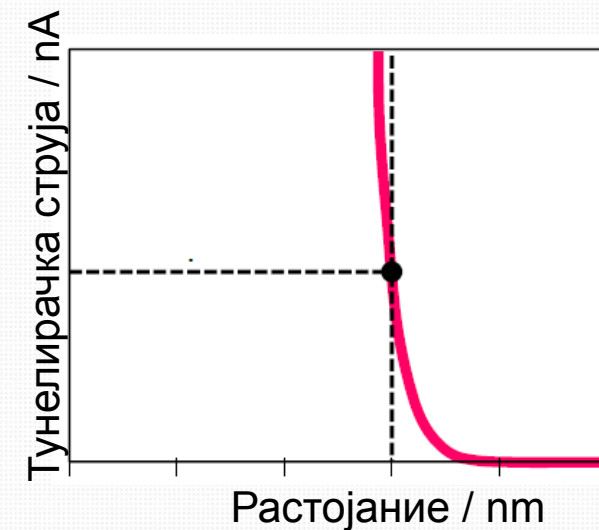
G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel
IBM Zurich Research Laboratory, 8803 Rüschlikon-ZH, Switzerland

(Received 30 September 1981; accepted for publication 4 November 1981)

We report on the first successful tunneling experiment with an externally and reproducibly adjustable vacuum gap. The observation of vacuum tunneling is established by the exponential dependence of the tunneling resistance on the width of the gap. The experimental setup allows for simultaneous investigation and treatment of the tunnel electrode surfaces.



Appl. Phys. Lett. 1982, 40(2), 178.



При тунелирање јачината на струјата зависи експоненцијално од растојанието!

Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

Тунелирачка струја:

$$I \propto V e^{(-2kW)}$$

$$k = \frac{\sqrt{2m_e(U - E_e)}}{\hbar}$$

W - ширина на бариерата
(т.е. растојание меѓу
врвот на STM-иглата
и површината)

$$U - E_e \sim 4 \text{ eV}$$

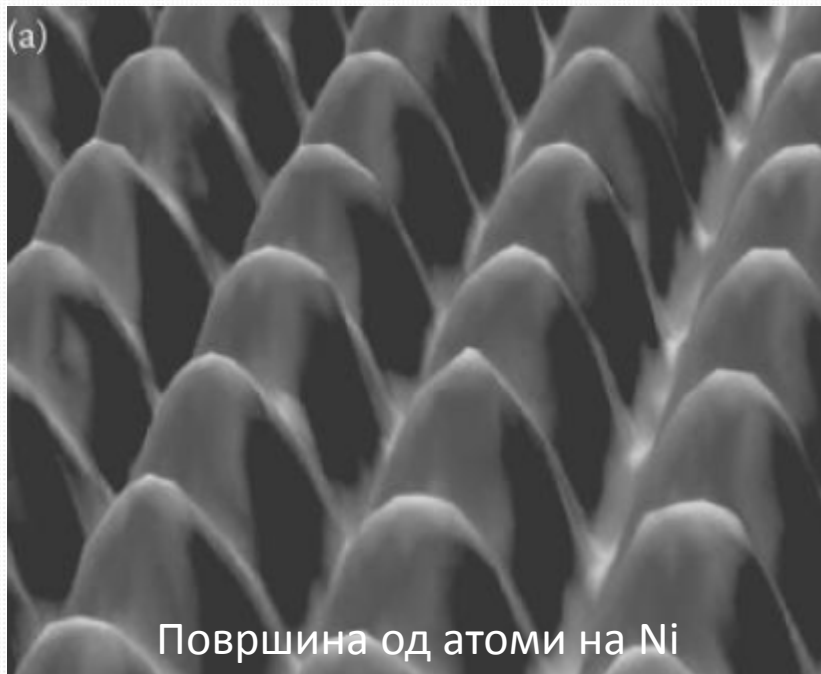
Под дејство на приложениот напон меѓу површината на спроводливиот примерок и врвот на STM иглата електроните тунелираат низ субнанометарскиот процеп.

Скенирачка тунелирачка микроскопија

Резолуција

Ако STM-иглата е доволно остра (т.е. соодветствува на 1 атом), таа може да допре до секој агол и празнини меѓу честичките!

- ✓ Хоризонтална резолуција: ~ 200 pm
- ✓ Вертикална резолуција: ~ 1 pm ($\sim 1/100$ од дијаметарот на атомот)
- ✓ 3D STM слики на површината со атомска резолуција!



Површина од атоми на Ni

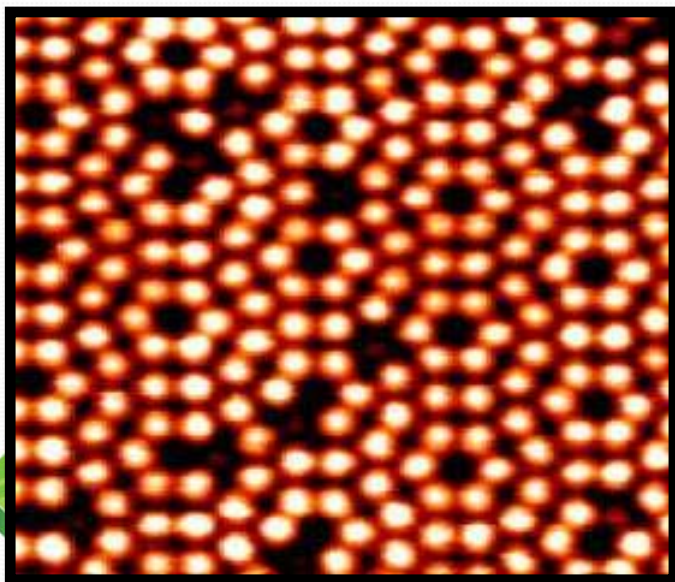


Површина од атоми на Pt

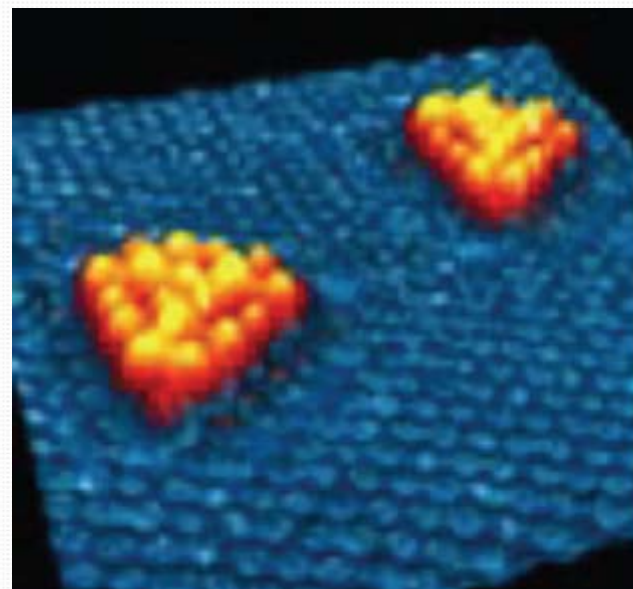
Скенирачка тунелирачка микроскопија

Површината на металите и полупроводниците
на атомска скала !

Атоми на Si



Нанокластери од MoS₂



Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

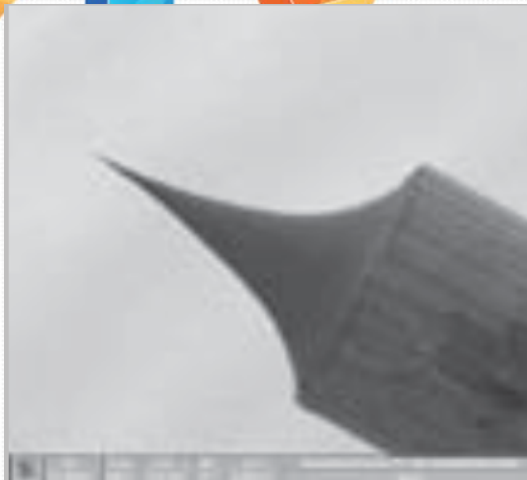
- ❑ Квантно-механичкиот феномен на тунелирање е откриен во 1920 год., но првиот STM е направен во 80^{тите} год од XX век.
- ❑ Потребно е време за да достигнувањата во науката се преточат во технологија!
- ❑ Со какви квантни уреди би можеле да располагаме?

Gerd Binnig describes the moment in his lab when the first STM began to work:

I was trying to image a sample that I had tried to image many times before without any success. Suddenly the microscope's like da-da-da-da-da-da-da-da. And I can never forget this noise the plotter made because it really had to work hard to follow the contours of the atoms that the tip was following—da-da-da-da-da-da-da-da. A beautiful noise. At this moment I knew these da's were all atoms, every da was one atom. The plotter drew a picture and you could see it was an atomic structure. And I knew immediately that's it, that's the breakthrough. It was a new world now.

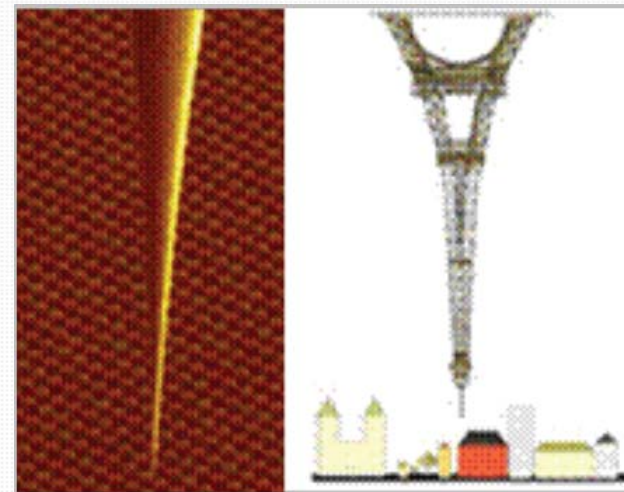
Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

STM игли



STM игла:

- спроводлива (W или Au)
- должина: ~3 mm
- најдобра резолуција:
врвот на иглата
соодветствува на еден атом



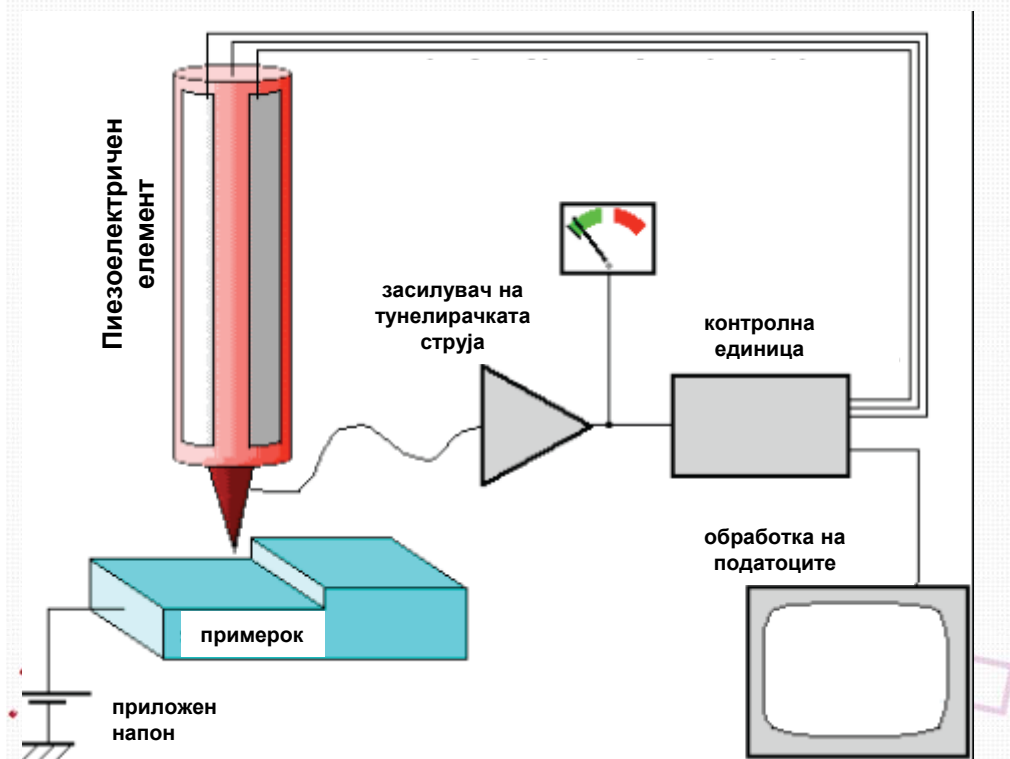
Ајфеловата кула

(со висина од 300 m)
0,01 mm над површината !

Микроскопија со скенирачка сонда, SPM

Растојанието меѓу иглата и површината, како и движењето на иглата е на наноскала!

Човечката рака не може прецизно да манипулира на наноскала!

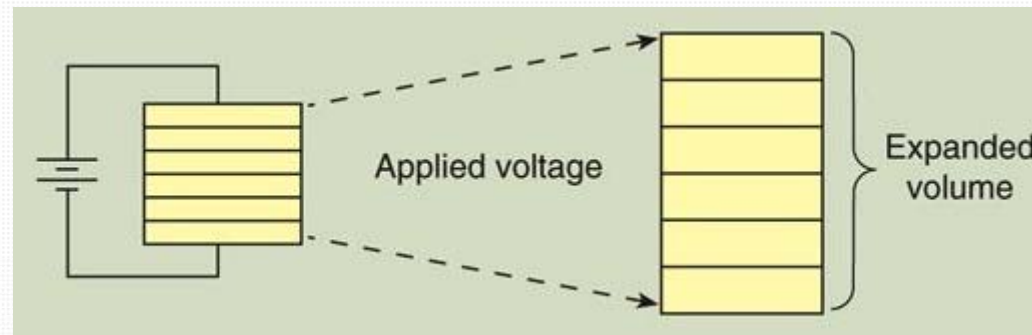


ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИЈАЛИ

- ✓ Пиезоелектрицитет, 1883 год. (Pierre и Jacques Curie)
- ✓ Индукција на електрична поларизација кај определени типови кристали под дејство на механички притисок
- ✓ Пиезоелектрични уреди содржат диелектрични компоненти кои се способни механичкиот притисок да го конвертираат во електрични сигнали и обратно
- ✓ Квартц, разни керамики, ..

Микроскопија со скенирачка сонда, SPM

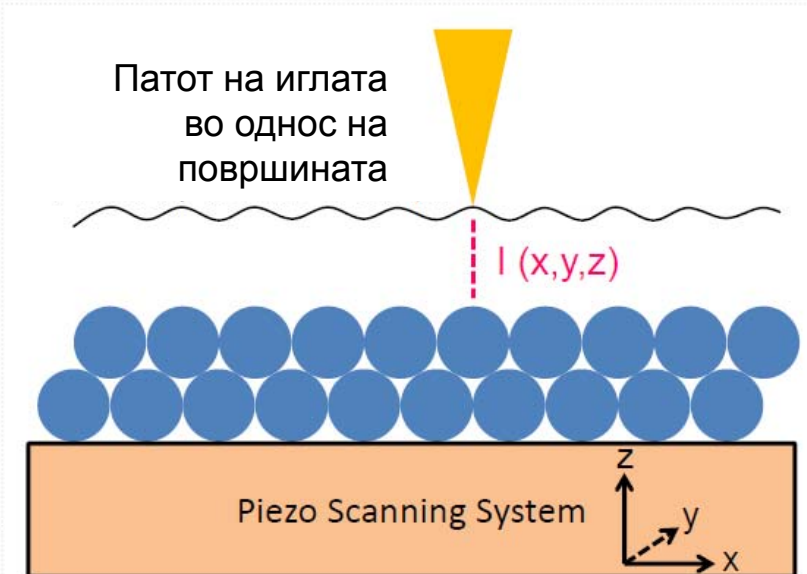
Експанзија на пиезокристалот како
резултат на приложениот напон!



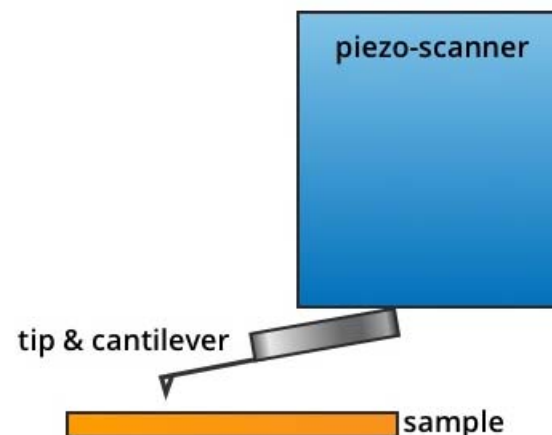
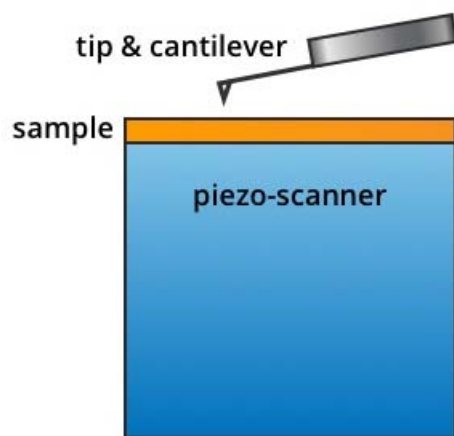
- ✓ Пиезоелектричните компоненти се одговорни за механичкото движење.
- ✓ Движењето или промената на формата зависи од типот на кристалот, неговата форма, како и од јачината на приложениот напон

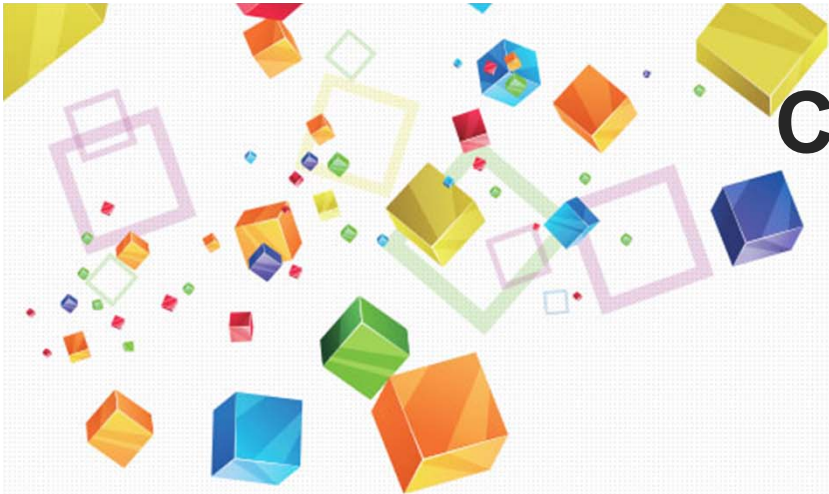
Микроскопија со скенирачка сонда, SPM

Видови комерцијални SPM:



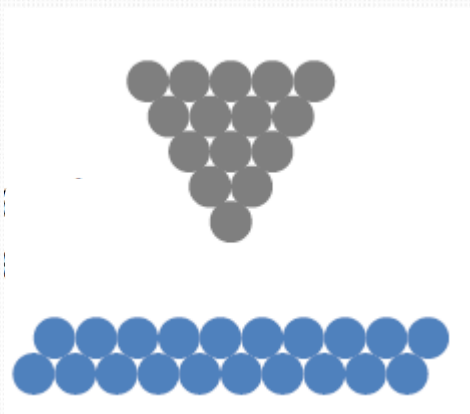
- ✓ Примерокот се движи во однос на иглата (пиезоелектричен скенер)
- ✓ Примерокот е стационарен, иглата се движи со помош на пиезоелектричен механизам
- ✓ Најчесто, примерокот се движи долж x и y, а иглата долж z насоката.



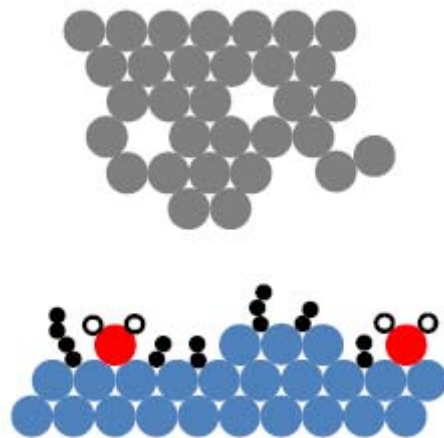


Скенирачка тунелирачка микроскопија, STM

Предности / недостатоци?



Идеална игла и
површина



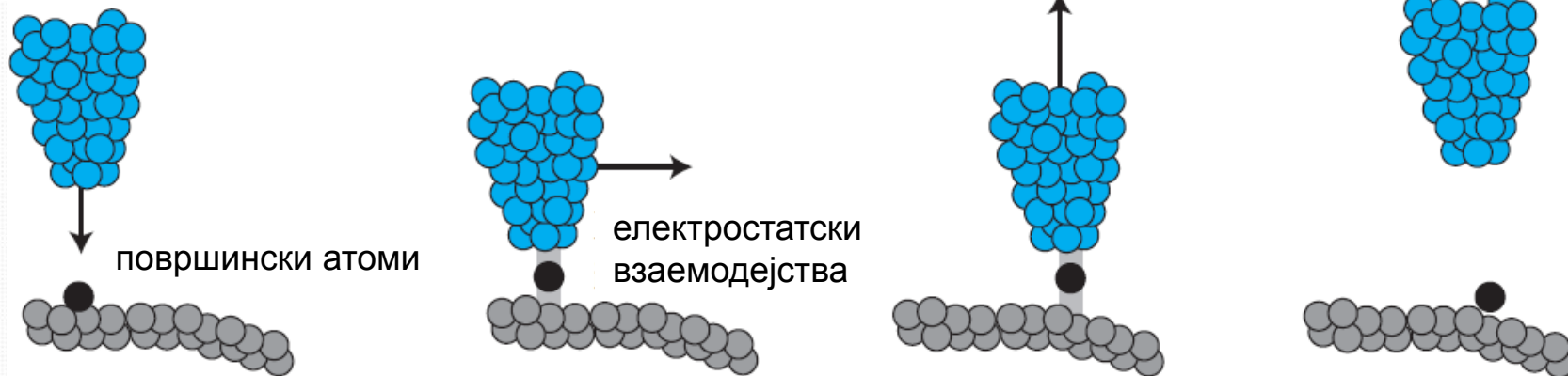
Реална игла и
контаминирана
површина

- ✓ Примерокот мора да биде спроводник или полупроводник!
- ✓ Примерокот треба да биде рамен на наноскала
- ✓ Загадување (физичко и хемиско)
- ✓ Во услови на UHV (подобри резултати)
- ✓ Вибрациона интерференција!

Подредување на атоми со помош на STM

Механичка манипулација на материјата на атомска скала

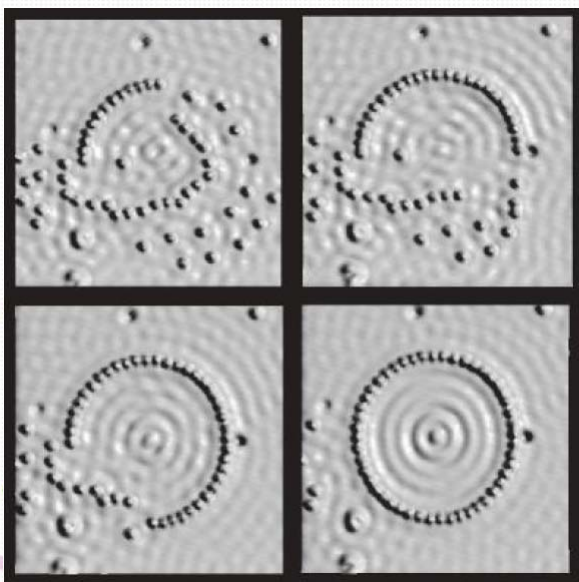
STM игла



Подредување на атоми со помош на STM

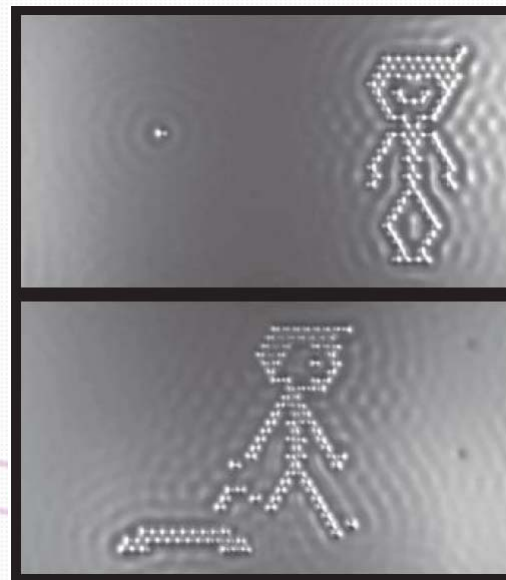
Механичка манипулација на материјата на атомска скала

48 атоми на железо подредени на површина од бакар при 4,2 K (температура при која позициите на атомите се стабилни) со помош на STM игла



„A boy and his atom“ видео со времетраење од 1 минута (IBM Research, 2013).

Точките соодветствуваат на кислородните атоми од молекулите на јаглерод моноксид на површина од бакар при 5 K



Подредување на атоми со помош на STM

Механичка манипулација на материјата на атомска скала



Чекор кон реализација на
Фејнмановата визија за подготвување
на структури според принципот „атом по атом“!



Микроскопија темелена на атомски сили, AFM

- ✓ Многу интересни материјали не се спроводливи!
- ✓ Дали би можеле да се изучуваат со помош на техники слични на STM?
- ✓ Кои други видови интеракции би можеле да се искористат и како би се мереле?

VOLUME 56, NUMBER 9

PHYSICAL REVIEW LETTERS

3 MARCH 1986

Atomic Force Microscope

G. Binnig^(a) and C. F. Quate^(b)

Edward L. Ginzton Laboratory, Stanford University, Stanford, California 94305

and

Ch. Gerber^(c)

IBM San Jose Research Laboratory, San Jose, California 95193

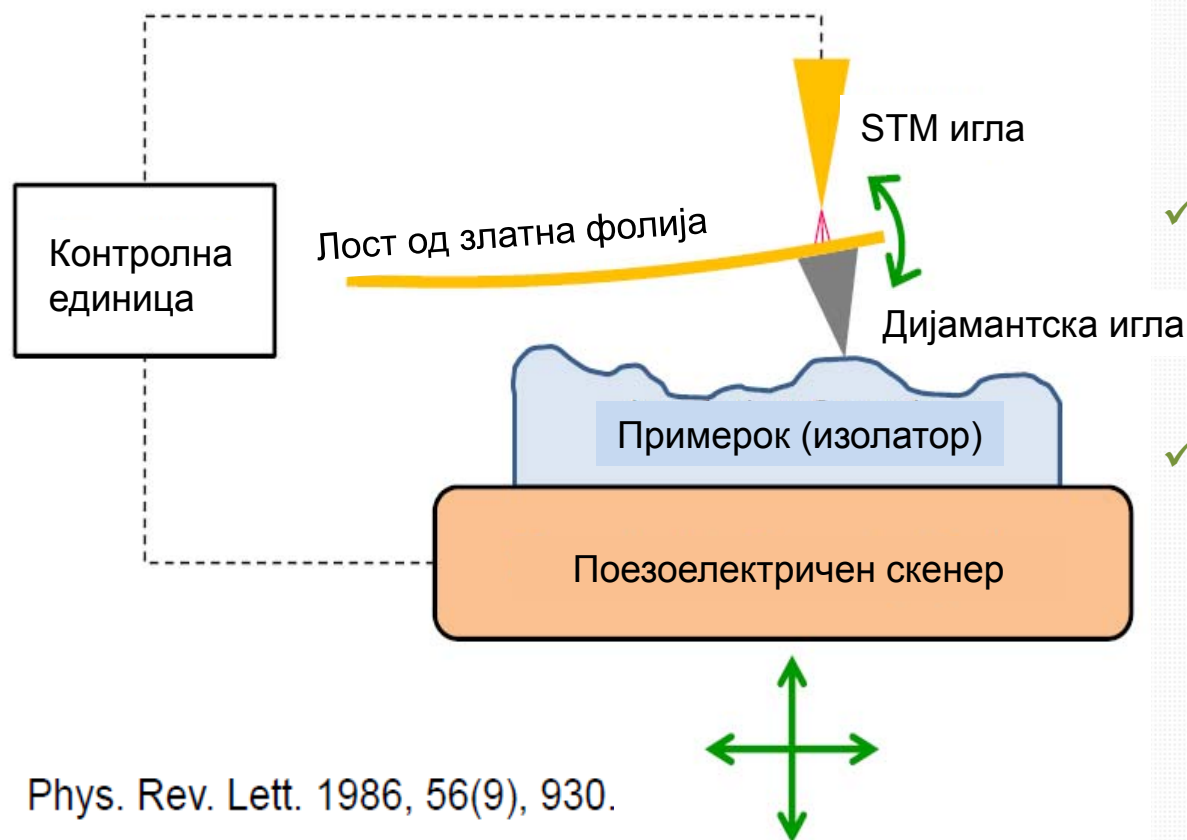
(Received 5 December 1985)

The scanning tunneling microscope is proposed as a method to measure forces as small as 10^{-18} N. As one application for this concept, we introduce a new type of microscope capable of investigating surfaces of insulators on an atomic scale. The atomic force microscope is a combination of the principles of the scanning tunneling microscope and the stylus profilometer. It incorporates a probe that does not damage the surface. Our preliminary results *in air* demonstrate a lateral resolution of 30 Å and a vertical resolution less than 1 Å.

Phys. Rev. Lett. 1986, 56(9), 930.

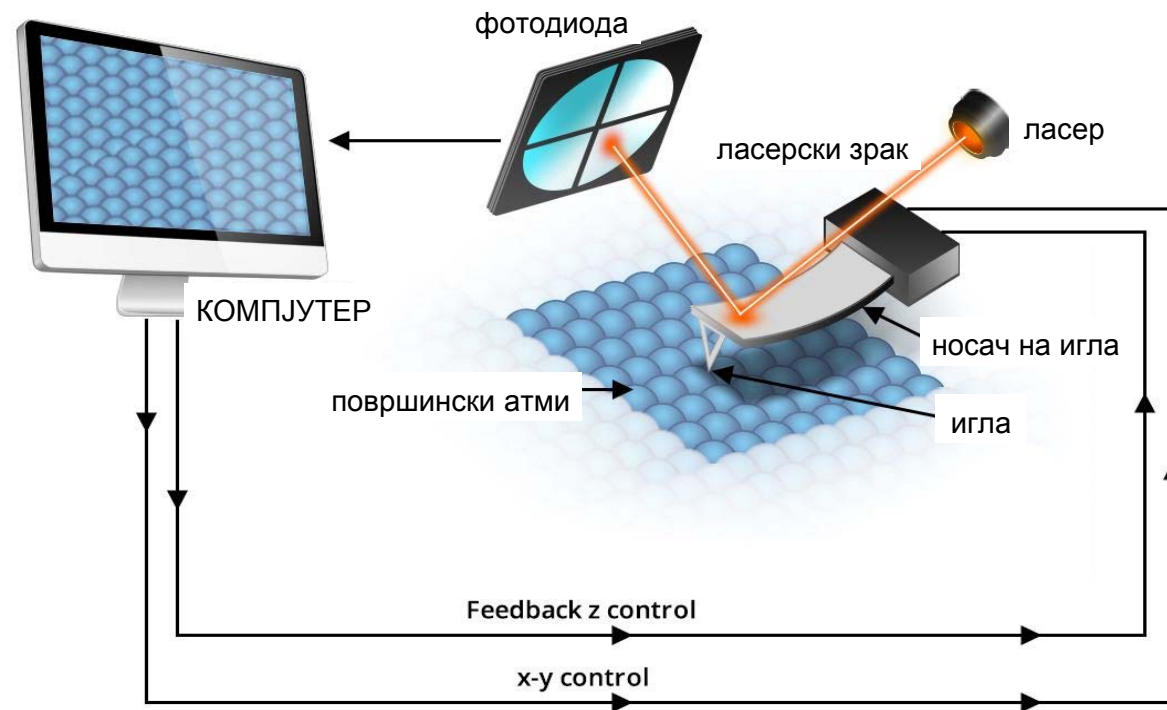
Микроскопија темелена на атомски сили, AFM

Од STM до AFM



- ✓ Со помош на тунелирачката струја, дијамантската игла се држи во контакт со површината.
- ✓ Примерокот се движи во однос на иглата!

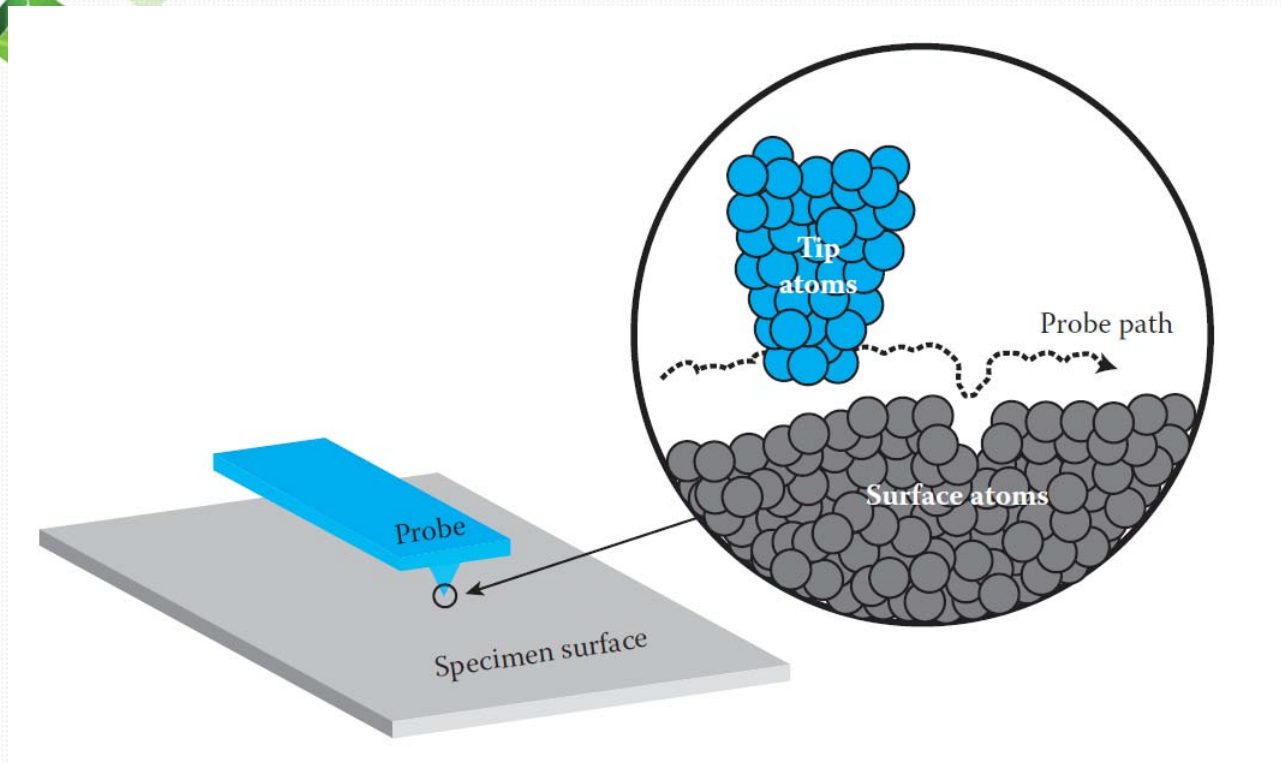
Микроскопија темелена на атомски сили, AFM



AFM игла:

- ✓ најчесто е изработена од Si или Si_3N_4
- ✓ има форма на пирамида или конус со висина $\sim 4\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ и дијаметар на врвот $\sim 50\text{-}20\text{ nm}$ или помалку
- ✓ Карактеристики на носачот: фреквенција на резонанција (10-300 kHz),
силена константа (0.1-50 N/m)

Микроскопија темелена на атомски сили, AFM



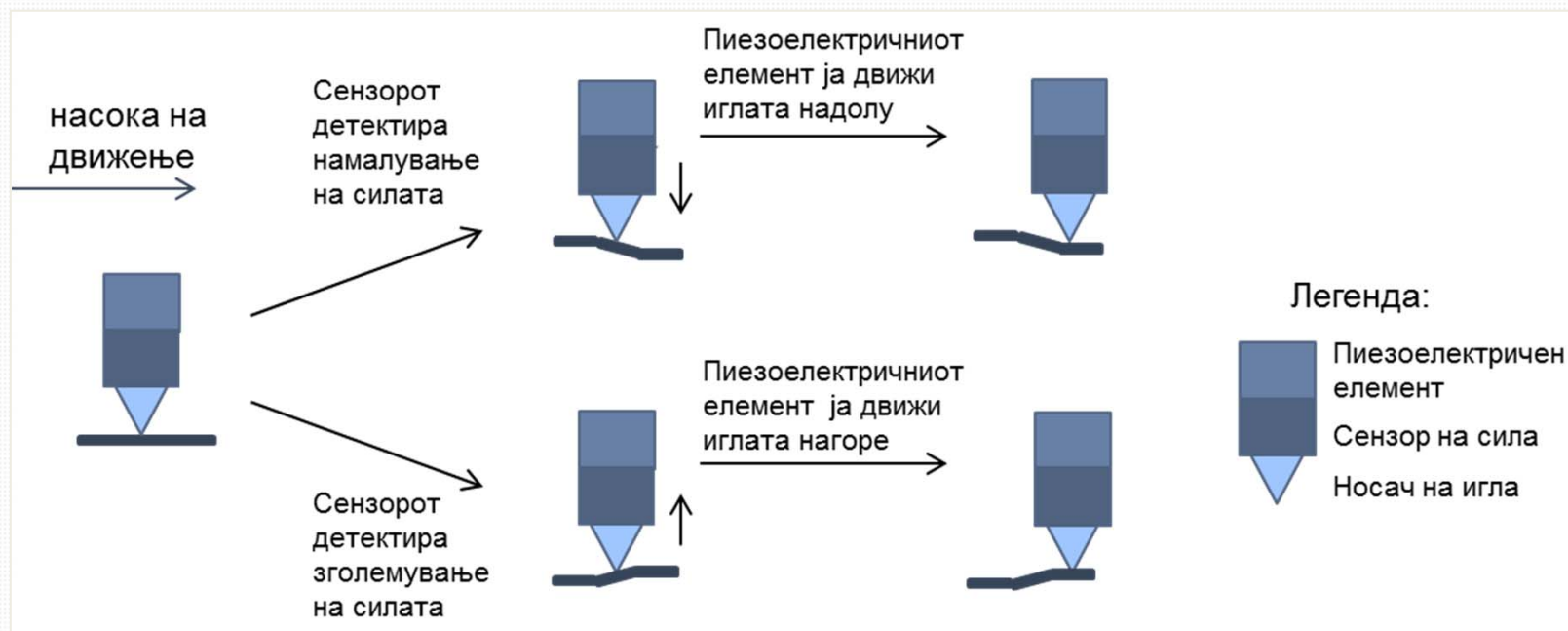
AFM иглата е доволно остра за да ги детектира силите меѓу атомите на начин на кој ниту еден друг инструмент не може!

Микроскопија темелена на атомски сили

Принцип на работа

Режим на:

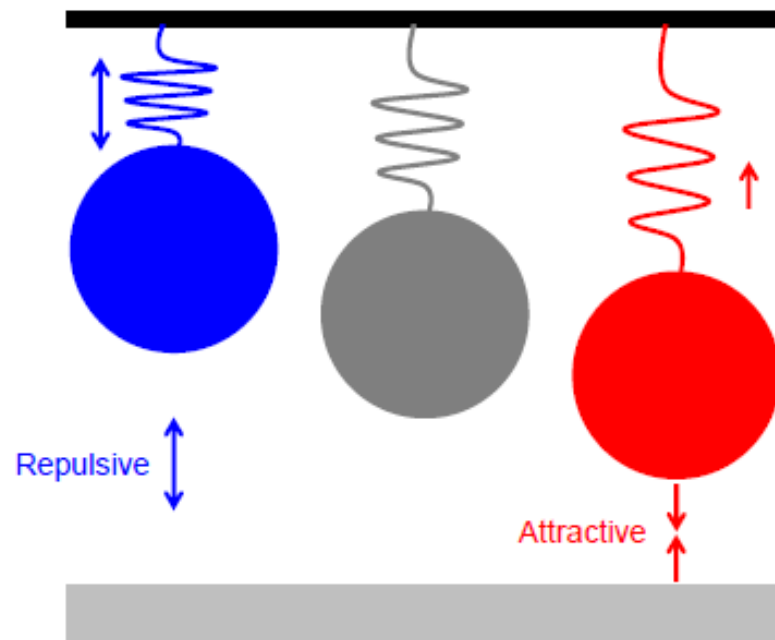
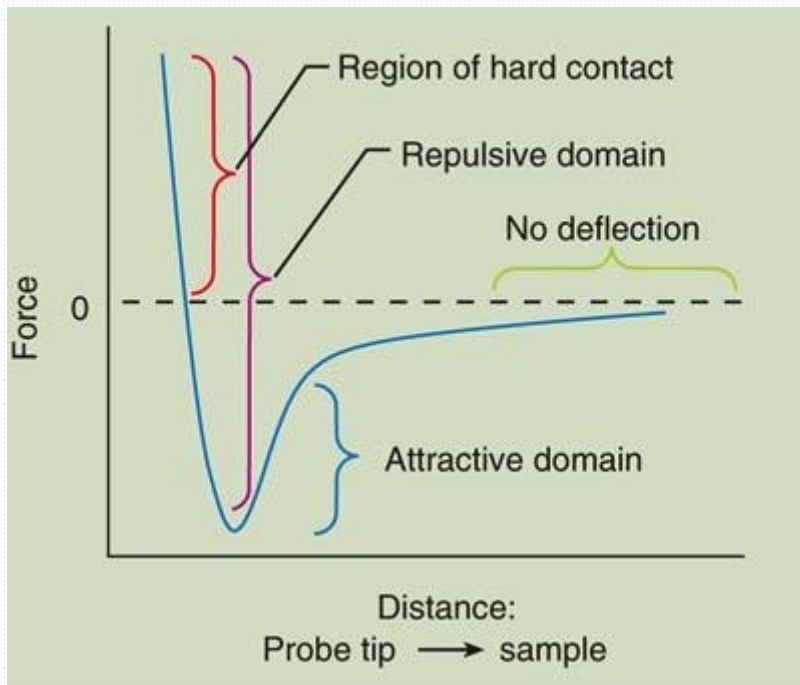
- ✓ Константна сила
- ✓ Константна висина



Микроскопија темелена на атомски сили

Интеракција меѓу AFM иглата и примерокот

- ✓ Слаби привлечни Вандервалсови сили ($\sim 1/d^6$)
- ✓ Слаби одбивни интеракции

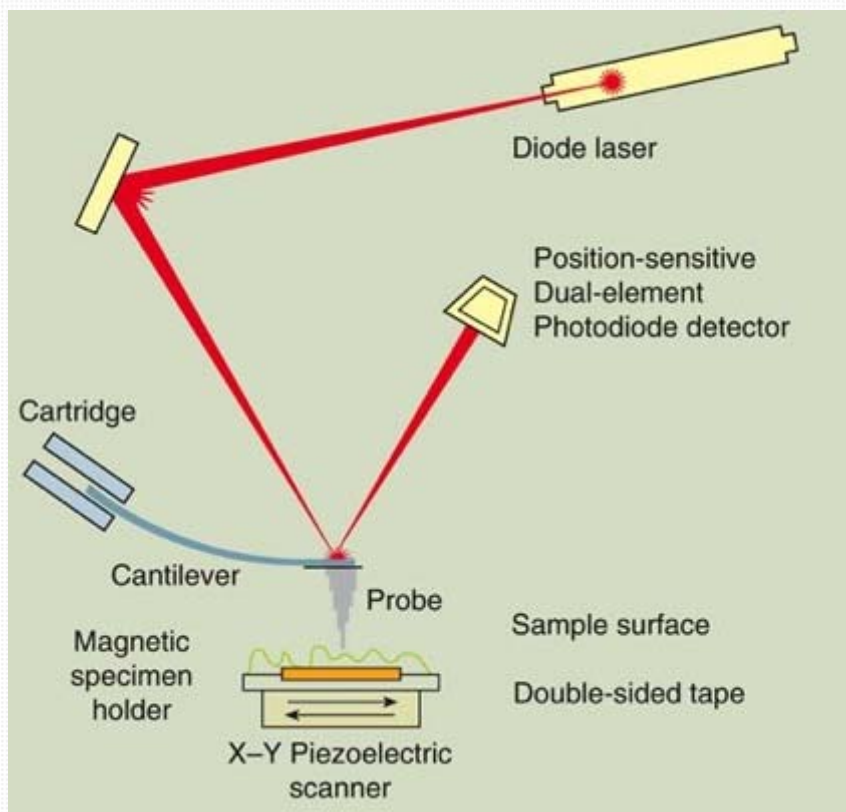


$$F = -kz$$

Силовa константа на
носачот на АФМ иглата

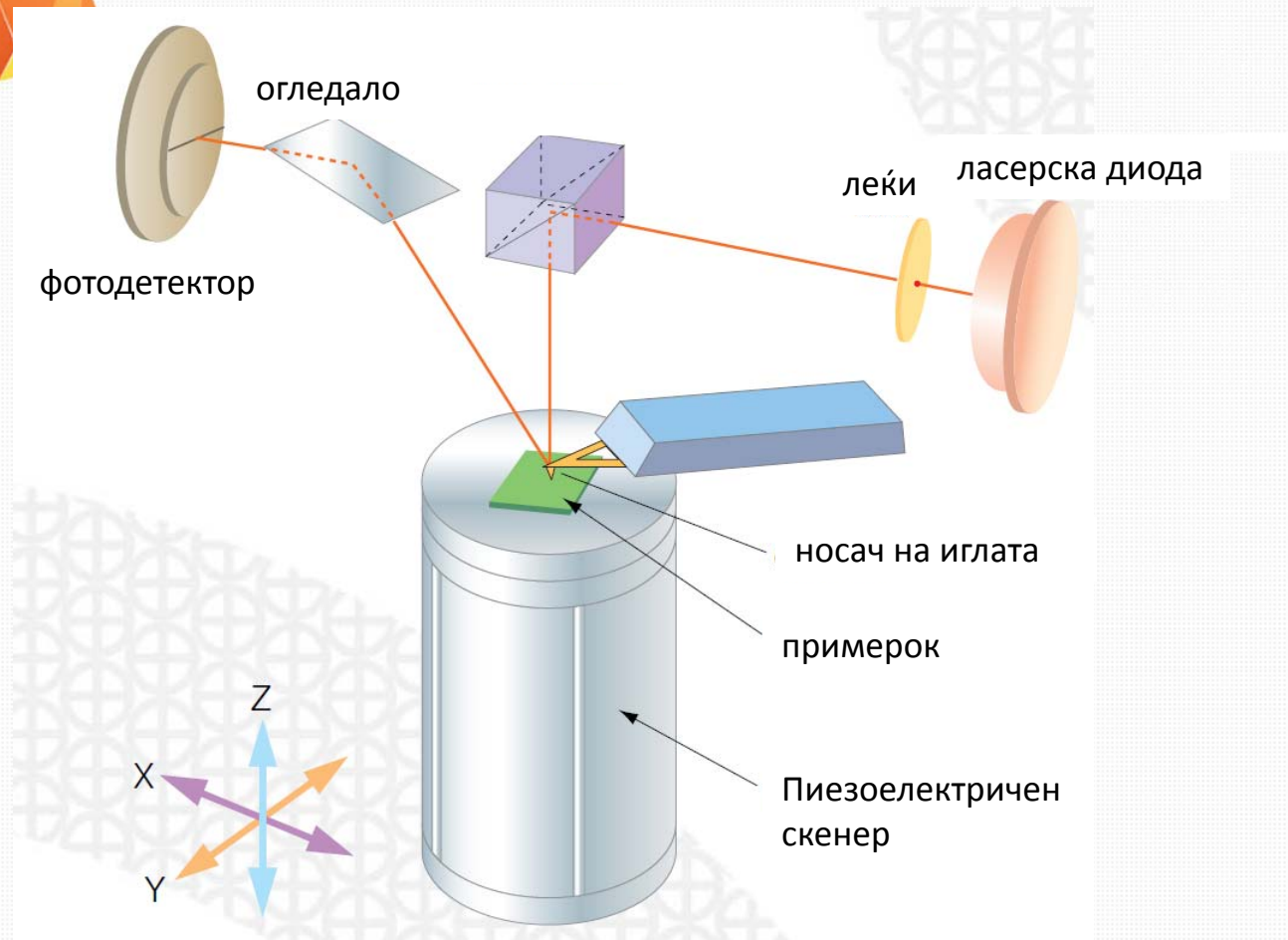
Механичко отклонување
на носачот на иглата

Микроскопија темелена на атомски сили



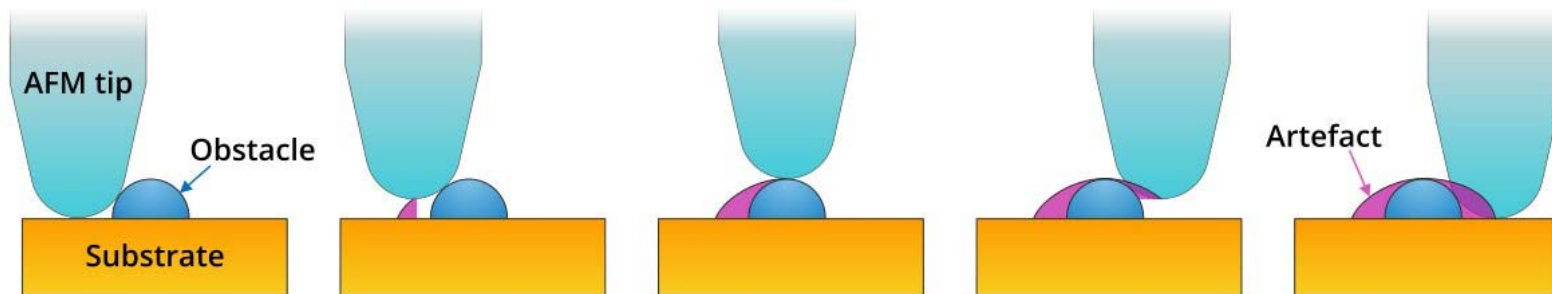
- ✓ Како одговор на привлечните и одбивните сили меѓу AFM иглата и површината на примерокот доаѓа до отклонување на носачот на иглата.
- ✓ Отклонувањето на носачот долж z-оската се следи со помош на *оптичкиот* метод (т.е. сигнал од фотодетекторот)

Микроскопија темелена на атомски сили



Микроскопија темелена на атомски сили

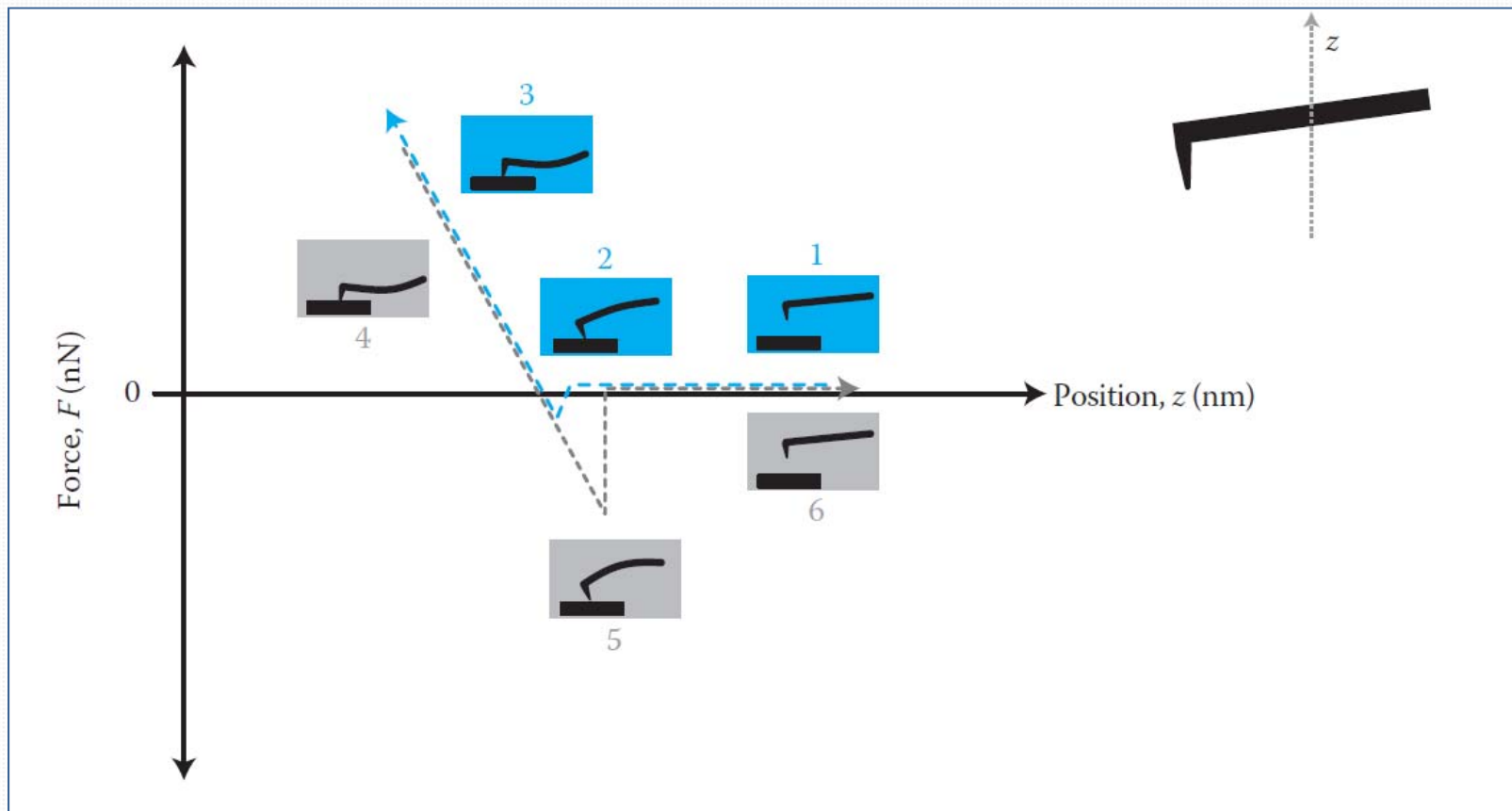
Резолуција



- ✓ Радиусот на кривината на иглата
- ✓ Колку поостра игла, толку подобра резолуција
- ✓ Колку иглата е подалеку од површината, толку полоша резолуција
- ✓ Најдобра резолуција: остра игла (со врв на кој соодвествува еден атом) и поблиску до површината
- ✓ Латерална резолуција: $\sim 1.5 \text{ nm}$
Вертикална резолуција: $\sim 0.05 \text{ nm}$

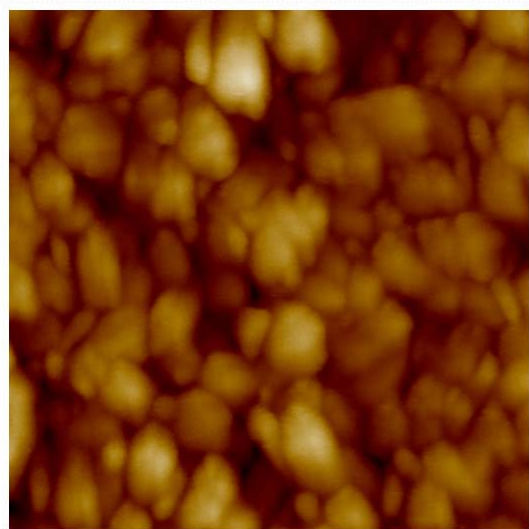
Force spectroscopy

Директно мерење на силите меѓу AFM-иглата и површината на примерокот како функција од растојанието меѓу нив.



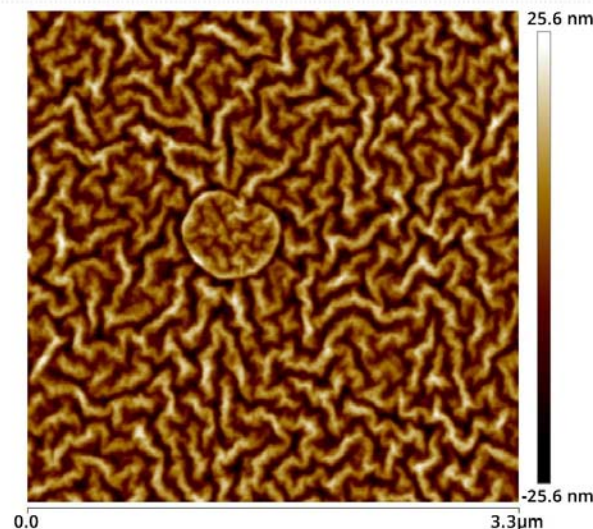
Микроскопија темелена на атомски сили

Три режими на работа на АМФ:
Контактен
Динамичен (Tapping)
Неконтактен



0.0 300.0 nm

АМФ микрофотографија
(контактен режим)



0.0 3.3 μm

АМФ микрофотографија
(динамичен режим):
Јаглородни наноцевки
на површина од Si

Контактен, динамичен (tapping) и неконтактен режими на работа

Контактен режим:

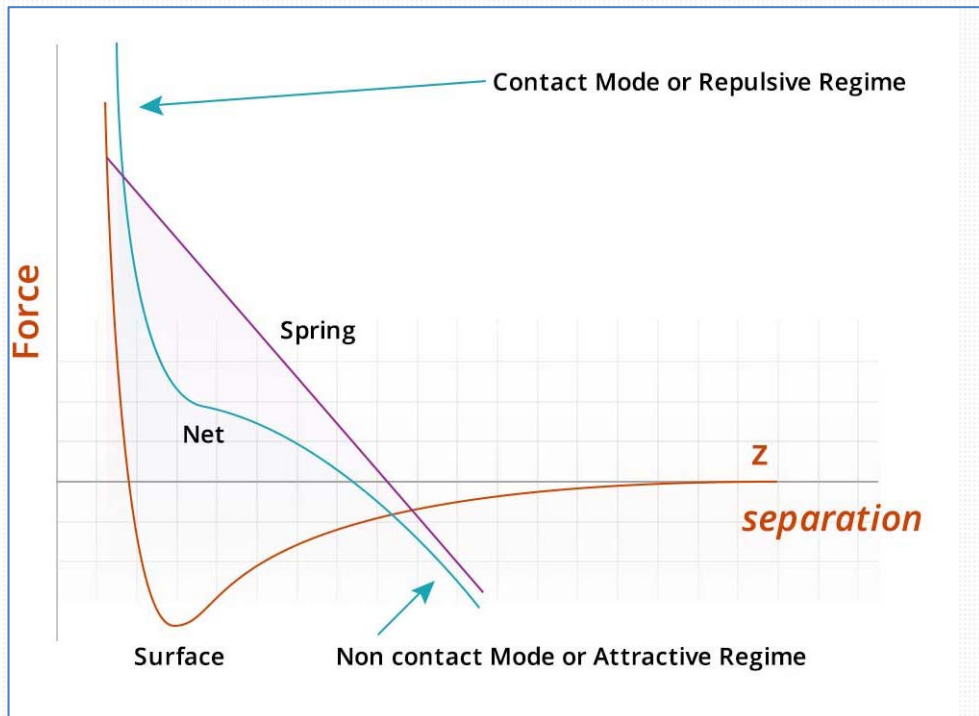
- ❖ Најпогоден за ригидни површини, но не и за меки и биолошки примероци
- ❖ Опасност од оштетување на иглата и појава на артефакти!

Динамичен режим:

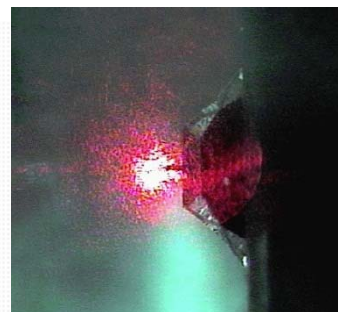
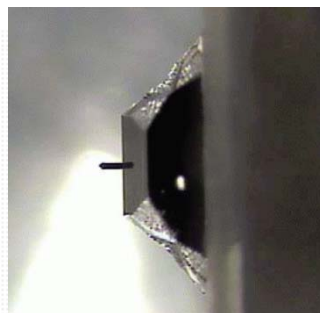
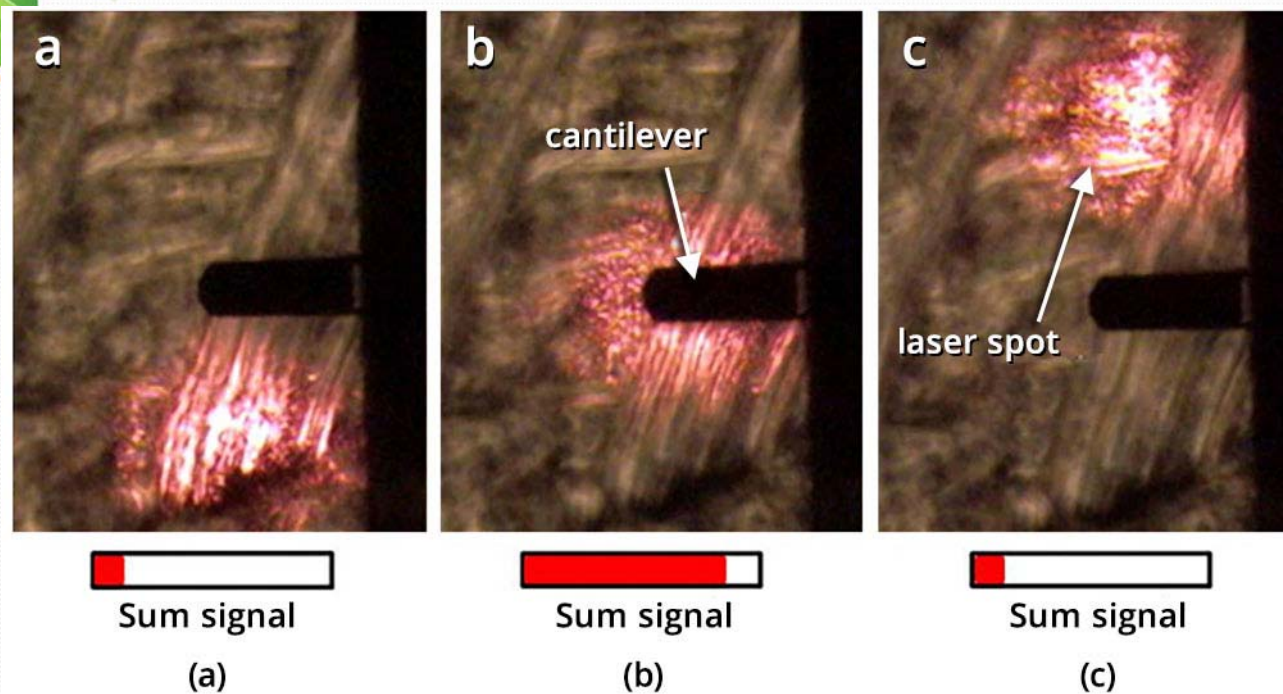
- ❖ Помала потенцијална опасност од оштетување на иглата и површината
- ❖ Погоден за меки примероци, биолошки примероци, примероци со слаба адхезија на површината, тенки водени слоеви врз ригидна површина!

Неконтактен режим:

- ❖ Погоден за меки површини (биолошки примероци и тенки органски филмови)
- ❖ Симултано скенирање на површина и тенок апсорбиран слој од флуид
- ❖ Најдобри резултати во услови на ултра висок вакуум



Микроскопија темелена на атомски сили



Микроскопија темелена на атомски сили

