

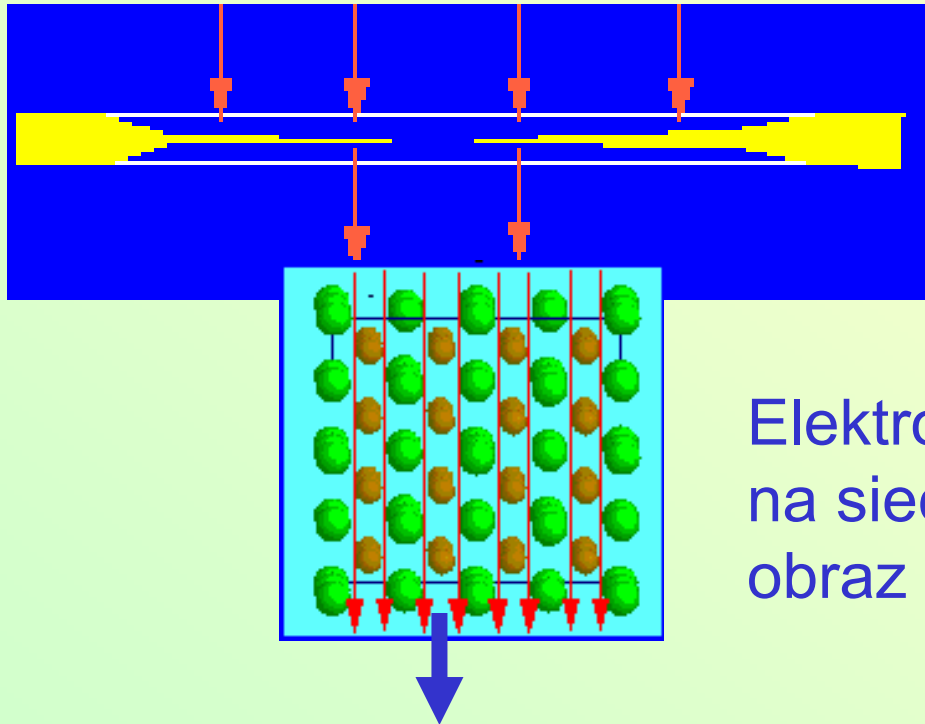
# **Mikroskopia elektronowa elektronowy mikroskop transmisyjny Transmission Electron Microscopy (TEM)**

- Zasada działania
- Historia 'odkryć'
- Zastosowane rozwiązania
- Przykłady zastosowań

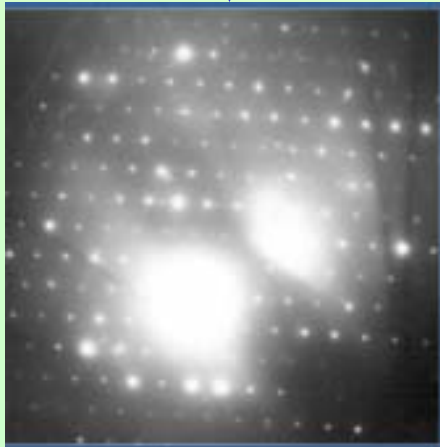
**Bolesław AUGUSTYNIAK**

Wiązka elektronów  
'prześwietla' materiał

## Zasada działania TEM



Elektrony ulegają dyfrakcji  
na sieci atomów – utworzony  
obraz dyfrakcyjny



Obraz  
dyfrakcyjny jest  
'przeliczony' na  
obraz 'źródła'



# Dlaczego TEM ?

mikroskop optyczny

granice 'fizyczne' rozdzielczości  
mikroskopu optycznego

# Współczesne mikroskopy optyczne

visual inspection /

magnification of an object by the use of light, resolution around half the wavelength of light (practically around  $0.5 \mu\text{m}$  for separated points) two modes of illumination:

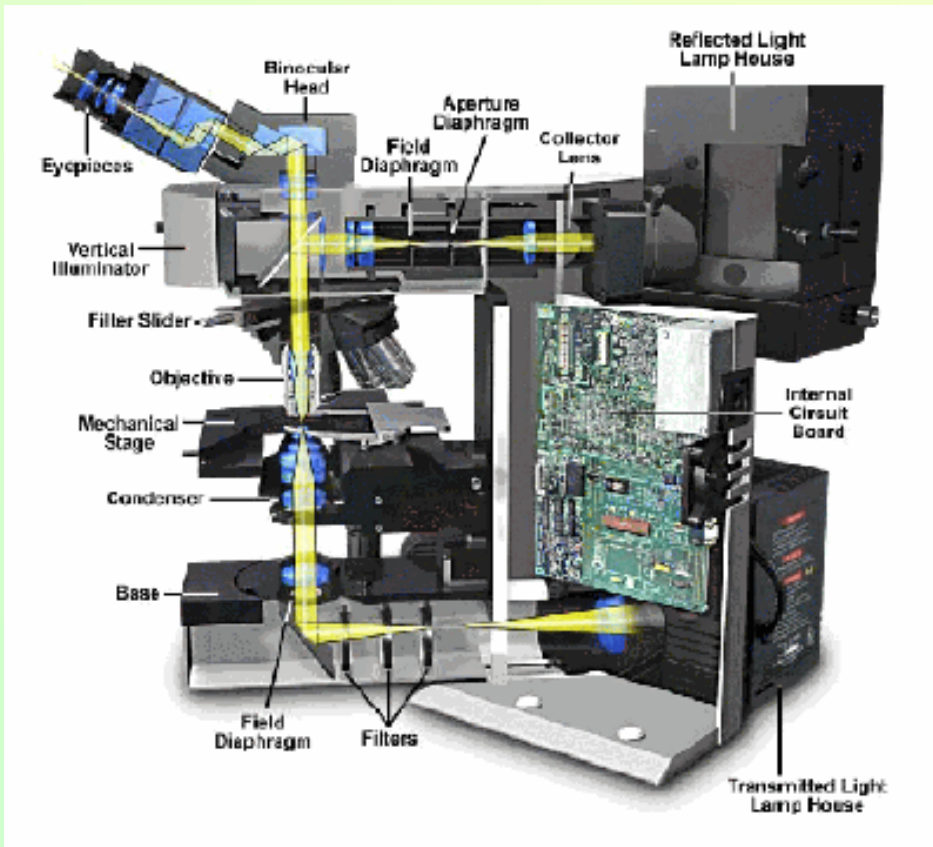
1) transmission: light source is on opposite side of specimen with respect to eyepieces (partially ) transparent samples required)

2) reflection: illumination from the same side as eyepieces, reflected light is observed (non-transparent samples can be investigated) numerical aperture (NA):  $NA = r \rightarrow$  radius of objective  $r$

Michael W. Davidson and Mortimer Abramowitz "

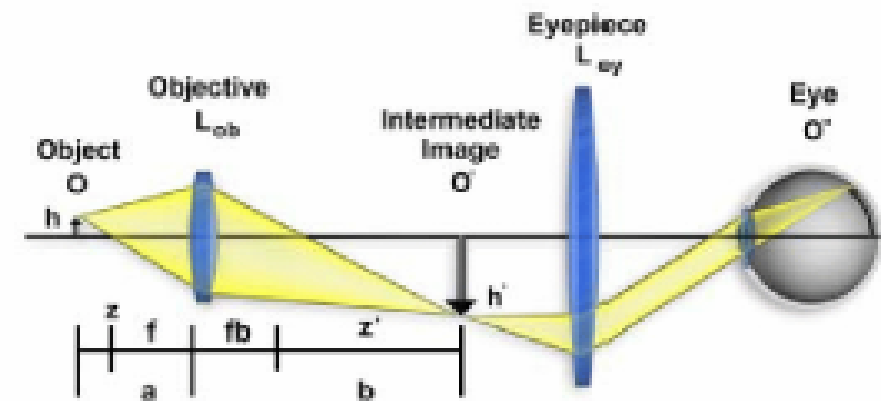
Optical Microscopy":

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/opticalmicroscopy>.



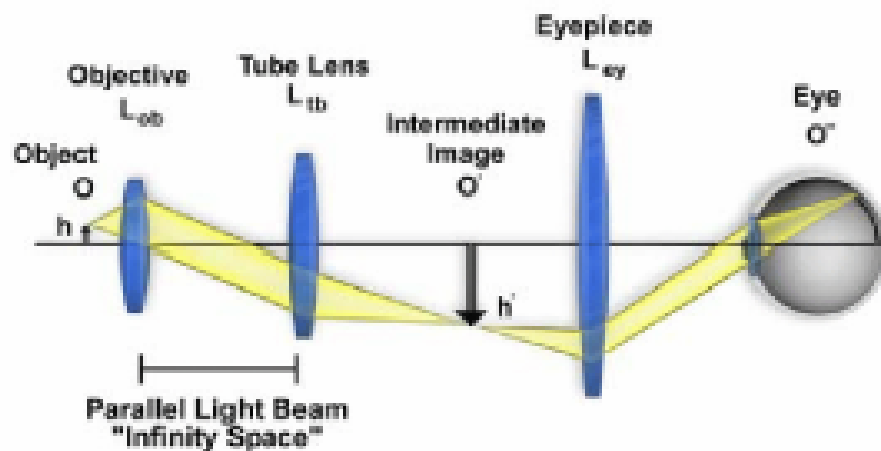
# Mikroskop optyczny - droga światła

## Finite-Tube Length Microscope Ray Paths



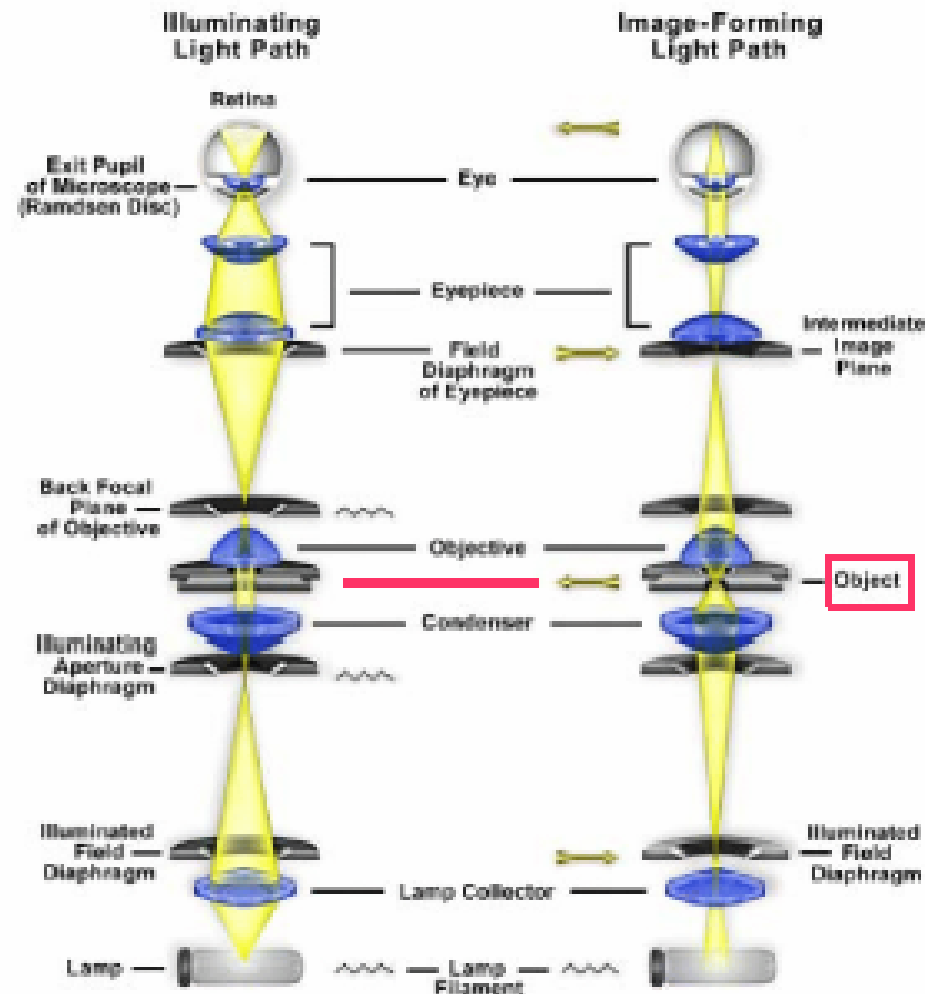
→ traditional microscopy design

## Infinity-Corrected Microscope Ray Paths



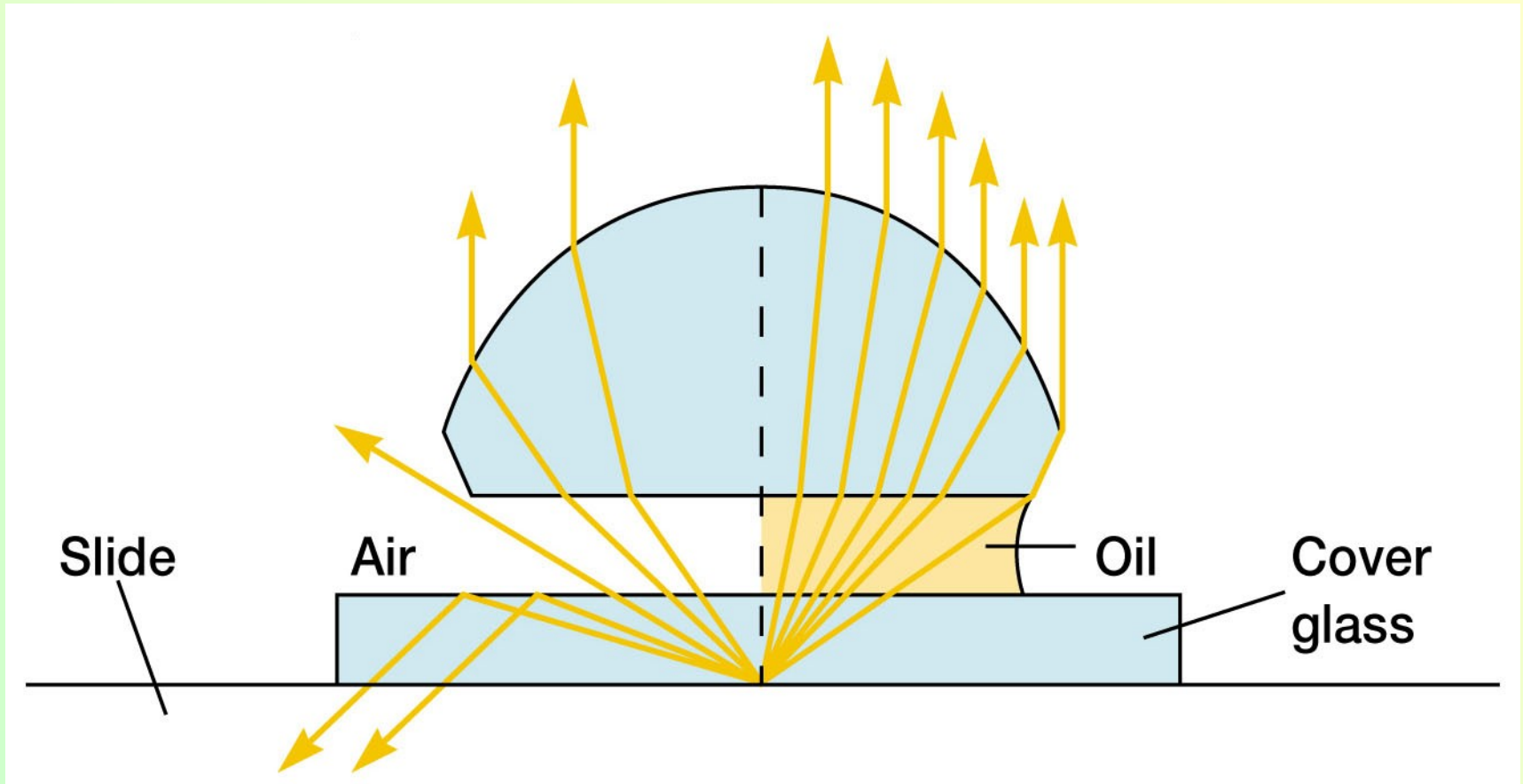
→ modern design: manipulation of light in "infinite space" region, simpler, less distortion

## Light Paths in Köhler Illumination



Köhler illumination provides uniform brightness over whole field of view free from glare

# Obiektów i warstwa 'sprzęgająca'

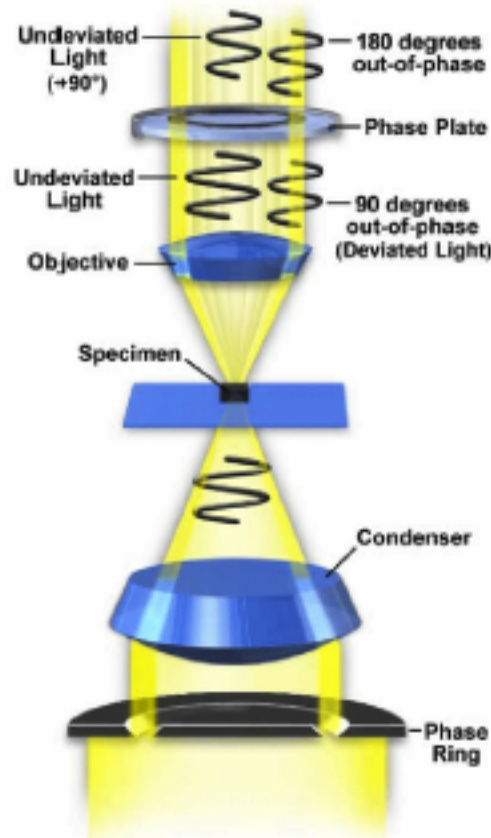


Ośrodek 'optycznie' gęsty – zwiększa  
'aperturę' – kąt widzenia mikroskopu

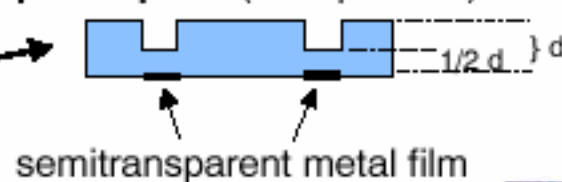
# Optical Microscopy: Phase Contrast

Variations of refractive index (or thickness) in the specimen cause different light velocities and phase differences compared to undeviated (zeroth order) light around the sample. Image contrast is obtained by interference of deviated and zeroth order light (phase lag  $1/2 \lambda$ ) at the eyepiece.

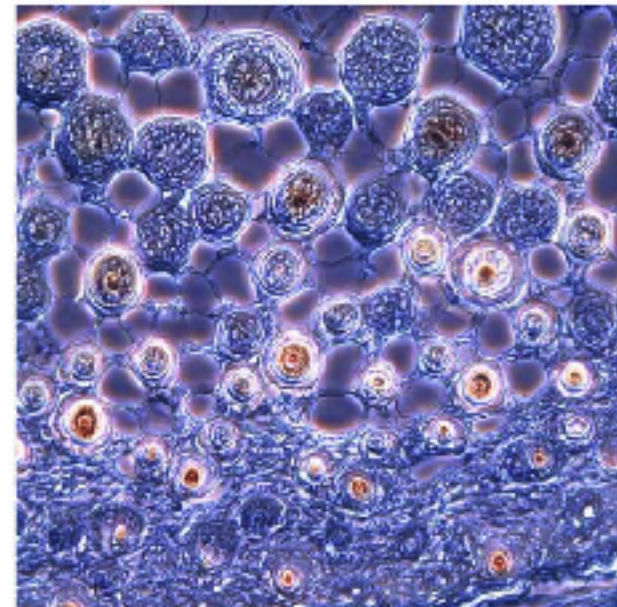
## Phase Contrast Microscopy



cross section through  
**phase plate** (transparent !)



photomicrograph of hair  
cross section from a fetal  
mouse taken using phase  
contrast optics and a 20x  
objective



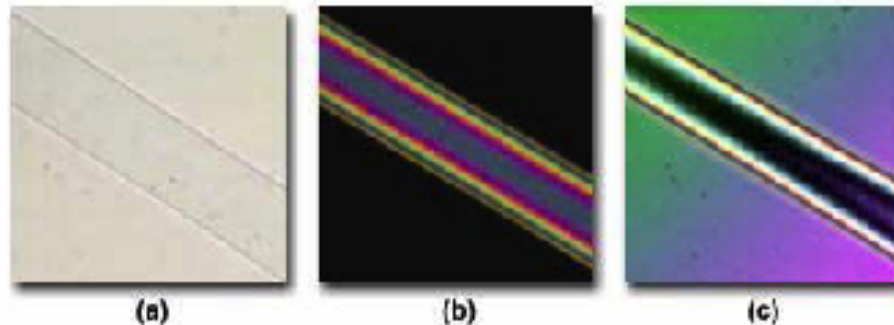


# Optical Microscopy: Polarized Light

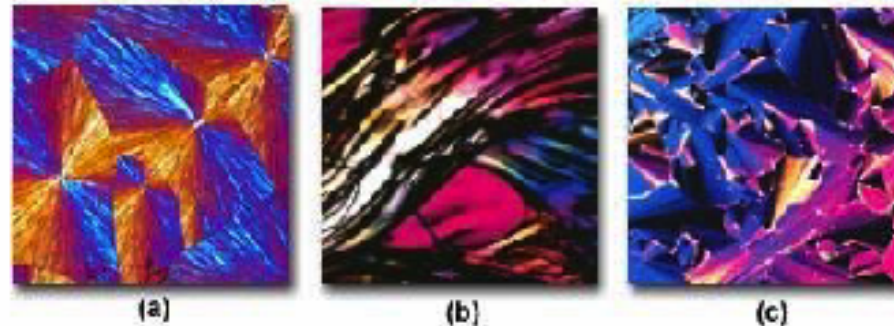
Birefringent or optically anisotropic samples (e.g. minerals, liquid crystals, oriented polymers) can be observed between two crossed plane polarizers. Variation in intensity and color occur due to different light velocities for differently oriented polarization vectors in the specimen plane leading to the rotation of the polarization axes.

(birefringence → correlates to orientation of anisotropic crystal axes)

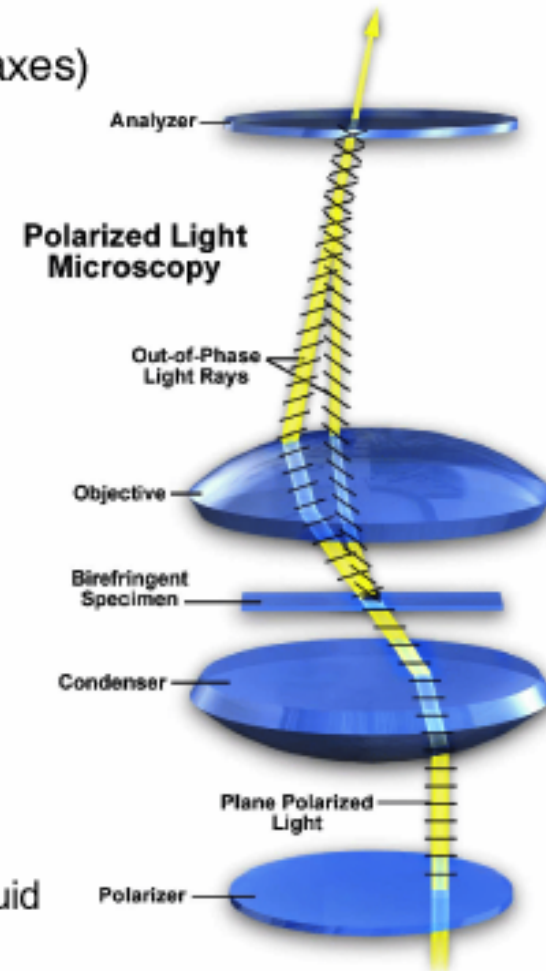
**Nylon Fiber in Polarized Light**



**Natural and Synthetic Polymers in Polarized Light**



a) spherulite crystallization, b) polycarbonate without crystallization, c) liquid crystalline phase of DNA

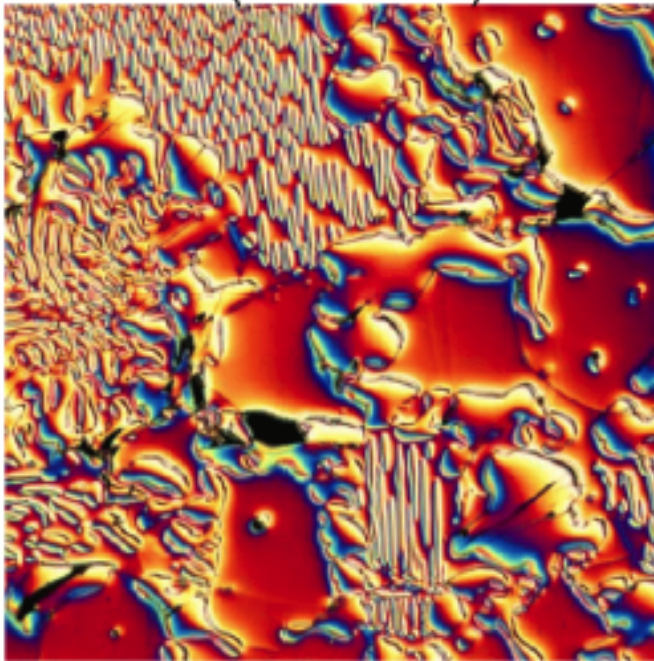




# Optical Microscopy: Differential Interference Contrast (DIC)

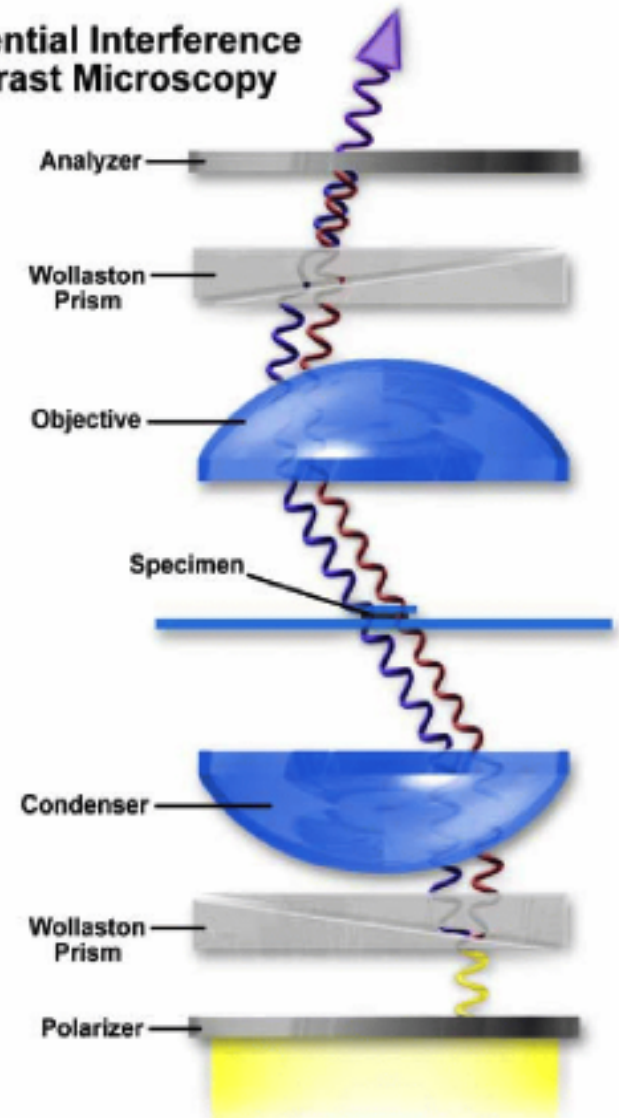
contrast enhancement of non-absorbing specimen due to variations in thickness / slope / refractive index

→ light is split into two perpendicular polarizations with minute horizontal separation (below resolution limit) and recombined (interference) after sample



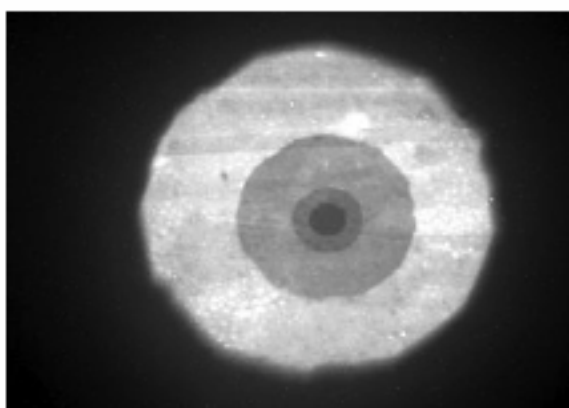
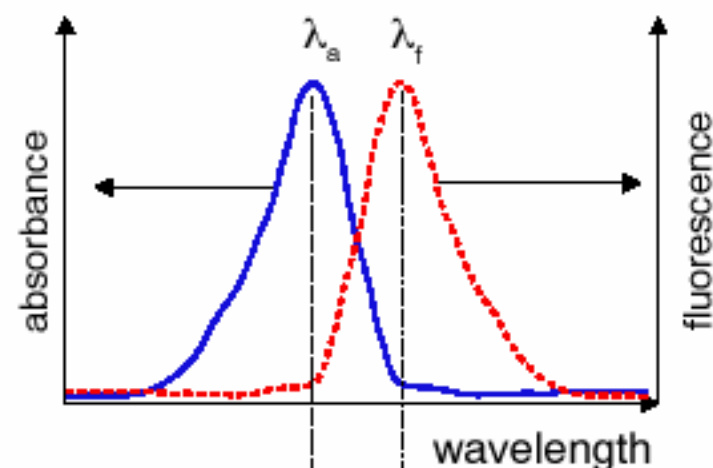
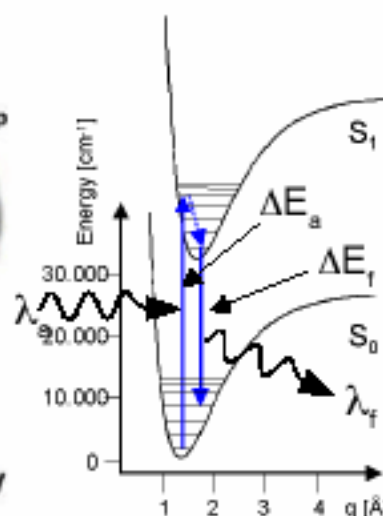
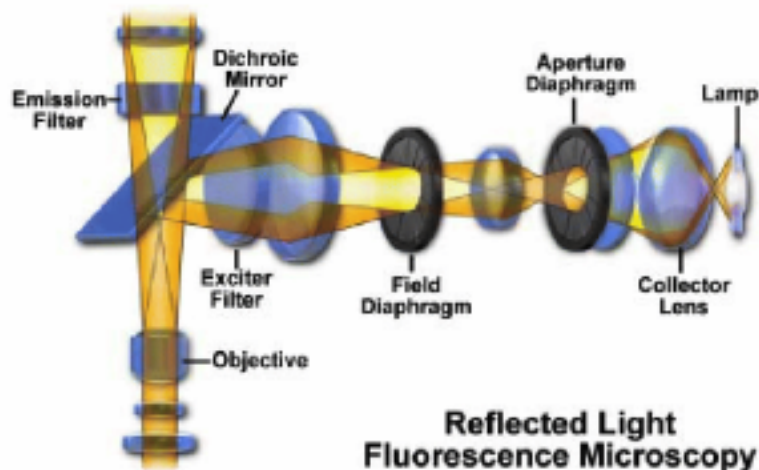
reflected light DIC of defects on the surface of a ferro-silicon alloy

## Differential Interference Contrast Microscopy



# Optical Microscopy: Fluorescence

chemical surface functions (like  $-\text{NH}_2$ ) can be specifically decorated with fluorescent labels  
 → bleaching with high intensity light provides contrast to unbleached regions at low fluorescence intensity



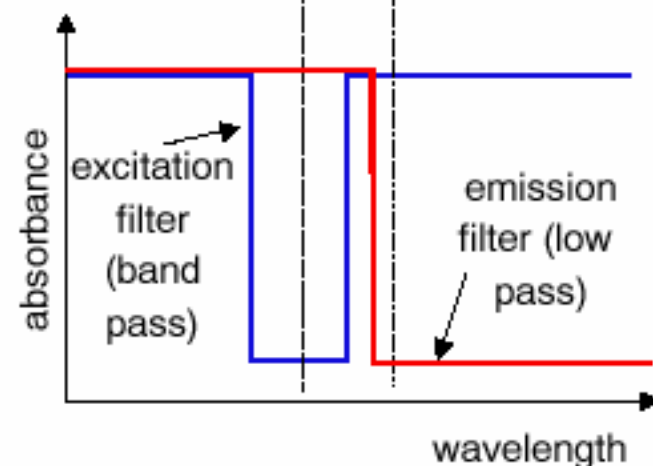
labeled and bleached amino-silane monolayer

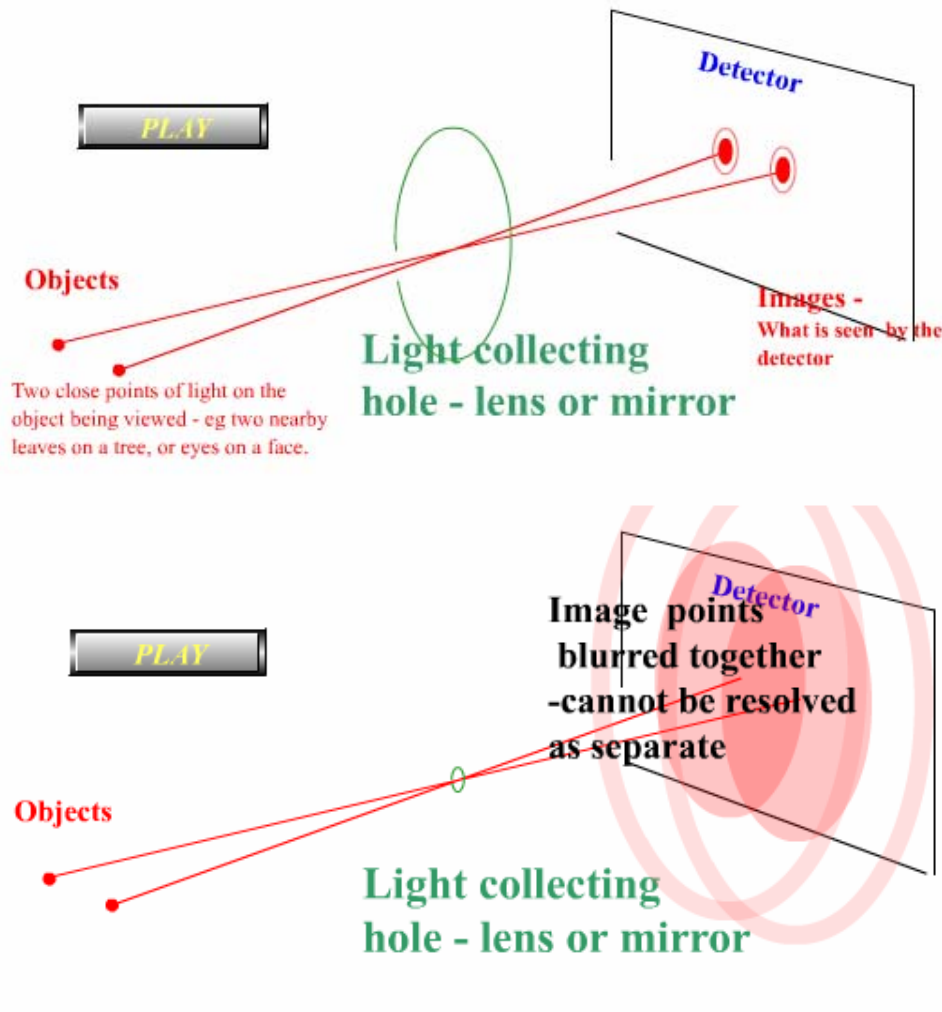
$$\Delta E_a > \Delta E_f$$

$$h\nu_a > h\nu_f$$

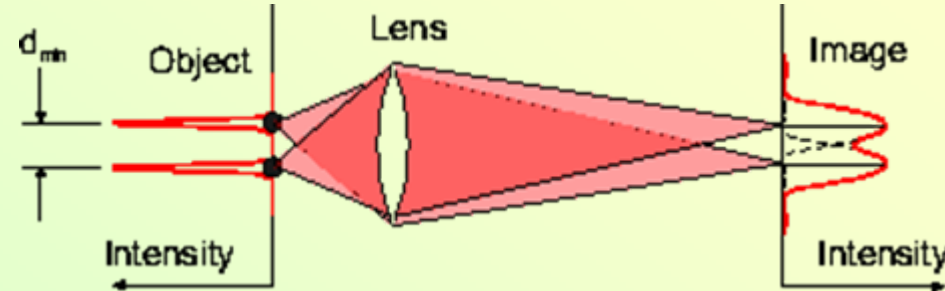
$$\nu = c / \lambda$$

$$\rightarrow \lambda_a < \lambda_f$$





# Efekt dyfrakcji a rozdzielczość MO



$$d_{min} = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta}$$

**DIFFRACTION LIMITATIONS - the SIZE of the collecting lens or mirror changes the "detail" in a picture**

<http://www.launc.tased.edu.au/online/sciences/physics/diffrac.html>

[http://www.physik.fu-berlin.de/~bauer/habil\\_online/node15.html](http://www.physik.fu-berlin.de/~bauer/habil_online/node15.html)

## $\sqrt{2}$ Efekt dyfrakcji a rozdzielczość MO - cd

In high-resolving microscopes, oil-immersion objectives with apertures  $n \sin \theta \leq 1.4$  are used, resulting in a maximum resolution of  $d_{min} \geq 0.4 \lambda$ . The Rayleigh criterion is derived under the assumption of incoherent light. For coherent light, under certain circumstances, the resolution can slightly be enhanced to  $d_{min} = 0.5 \frac{\lambda}{n \sin \theta}$ . However, (non-scanning) coherent light microscopy is difficult since the images are often superimposed with diffraction patterns that originate from small structures in the optical path. Highest resolution is obtained by scanning confocal microscopy. Here, the image of an illuminating aperture in the sample plane coincides with the "back-focused" image of the exit aperture. Although the size of the illumination and detection spots are diffraction limited, the effective resolution obtained by the combination of the two (as determined by the width of the product of the two respective Airy discs) is enhanced by a factor  $\sqrt{2}$ . For recording images of a specimen, the illumination spot is scanned by translating the sample. In addition to high lateral resolution, confocal microscopy also permits imaging of planes at varying depths within the specimen.

[http://www.physik.fu-berlin.de/~bauer/habil\\_online/node15.html](http://www.physik.fu-berlin.de/~bauer/habil_online/node15.html)

Zwiększenie rozdzielczości -  
konstruktywne wykorzystanie dyfrakcji

# Fale materii de Broglie'a i doświadczenie Devisona-Germera

Koncepcja de Broglie'a

Dyfrakcja elektronów



# Hipoteza de Broglie'a



Louis Victor de Broglie

1892 - 1987

Syn księcia. Początkowo studiował historię na Sorbonie, aby zostać dyplomatą. W czasie wojny (1914-1918) służył w armii. Od 1920 – zajmuje się fizyką teoretyczną (brat był fizykiem doświadczalnikiem i zajmował się badaniem promieni X)

**1924** broni doktorat na Uniwersytecie Paryskim pracą pt. *Recherches sur la théorie des quanta* („Badania nad teorią kwantów”) – zawierała ona całą istotę koncepcji o falach materii. Falowa natura elektronu została udowodniona w 1927 przez C. J. **Davissona**, C. H. Kunsmana i L. H. **Germera** w Stanach oraz przez G. P. Thomsona w Szkocji (syna odkrywcy elektronu J. J. Thomsona) . Teoria de Broglie'a została użyta przez [Schrödingera](#) i [Diraca](#) przy tworzeniu mechaniki kwantowej.

**W 1929 – nagroda Nobla**

**‘za odkrycie falowej natury elektronu’**

# abc fal de Broglie'a

## dla cząstki o masie $m$ i prędkości $v$

prędkość cząstki jest równa prędkości 'grupowej' fali

$$v = v_g$$

energia cząstki

$$E = h \nu$$

gdzie  $\nu$  - częstość fali 'towarzyszącej' cząstce

$$\Psi(x, t) = \Psi(\omega, k, x, t)$$

funkcja falowa:  $\omega = 2 \pi E / h$   
 $k = 2 \pi / \lambda_B,$

$$\lambda_B = h / p$$

**UWAGA:** prędkość fazowa fal de Broglie'a jest większa od prędkości światła  $\Rightarrow$  fale te nie są 'realną' falą

3) **elektron**  $E = 100 \text{ eV}$  ,      klasycznie:  $p = (2Em)^{1/2} \Rightarrow \lambda_B \sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

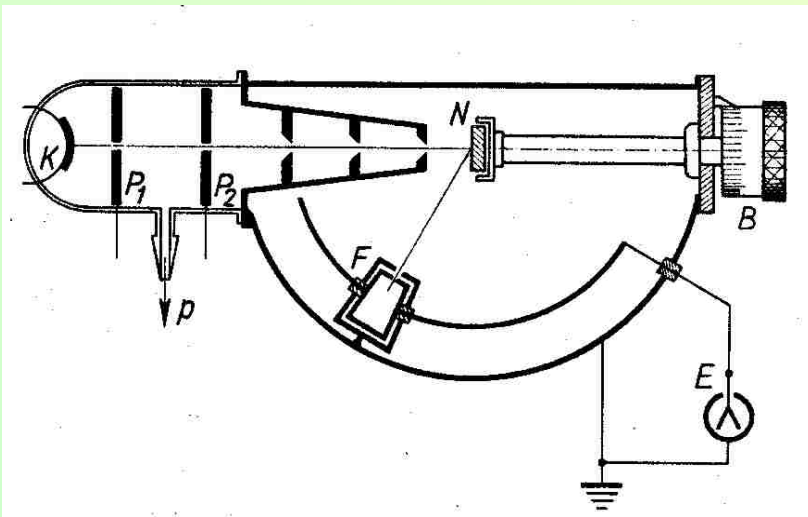
Jest to odległość między atomami  $\Rightarrow$  możliwe są efekty dyfrakcyjne

# Doświadczenie

C. D. Devissona i L. H. Germera

Bell Telephone Laboratories **1927**

<http://www.upei.ca/~phys221/jdm/>



*Układ pomiarowy:*

*K* – katoda (źródło elektronów),

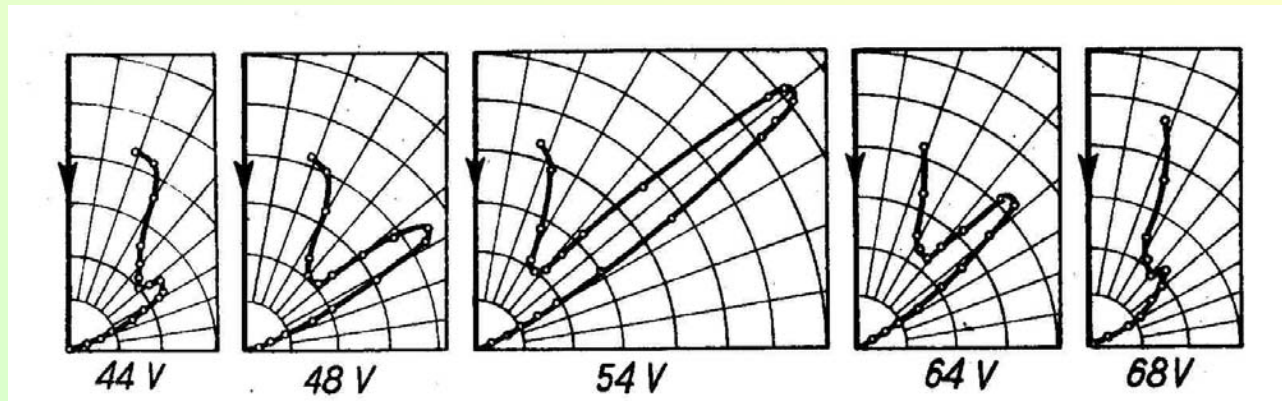
*P*<sub>1</sub> i *P*<sub>2</sub> – elektrody przyspieszające,

*P* – do pompy próżniowej

*N* – tarcza (monokryształ niklu),

*F* – puszka Faraday'a (detektor elektronów) przesuwana względem osi o kąt  $\varphi$     *E* – elektrometr; *B* – śruba dla obrotu kryształu wokół osi *KN*

# Wynik doświadczenia (1)



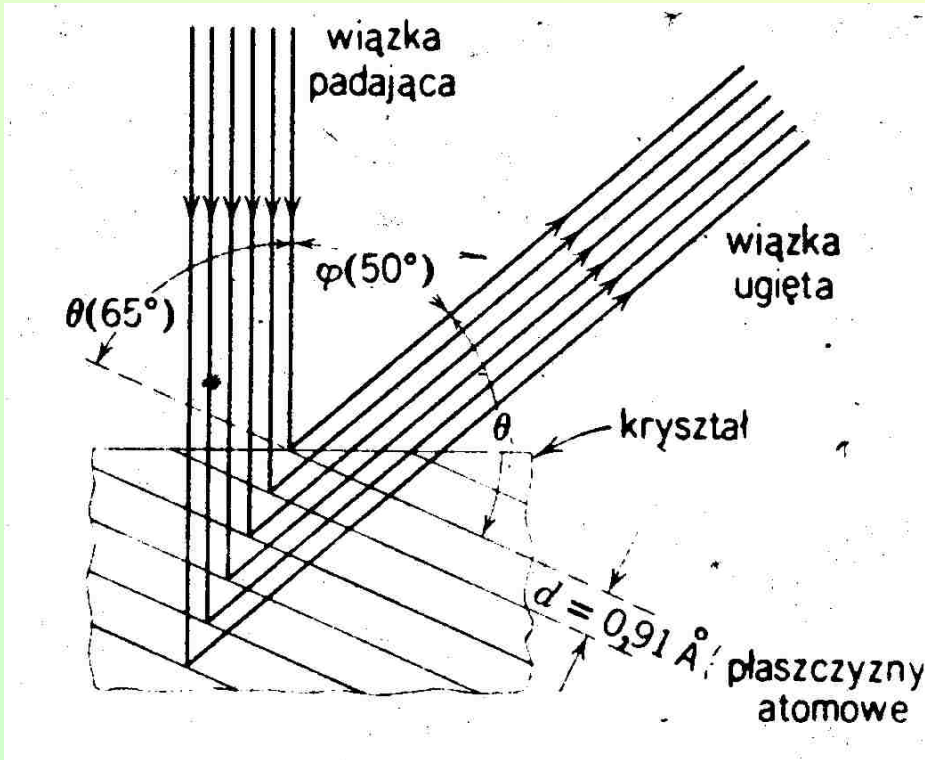
badano zależność natężenia elektronów od wartości kąta  $\varphi$  dla różnych energii elektronów  $E$  (eV). Dla  $E = 54$  eV – największe maksimum natężenia elektronów i to pod kątem  $\varphi = 50^\circ$  stopnia

Następuje interferencja ‘fal elektronowych’ o długości  $\lambda_B$  ugiętych na atomach tworzących sieć monokryształu.

Warunek Bragga dla maksimum fal :  **$2d \sin \theta = n \lambda$**

$d$  - odległość między płaszczyznami,  $\theta$  – kąt pomiędzy promieniem a płaszczyzną.  $\lambda = \lambda_B$ ,  $n$  – rząd ugięcia

## Wynik doświadczenia (2)



Bardzo dobra  
zgodność !!!

dla  $\varphi = 50^\circ$  – płaszczyzny są  
ustawione tak, że kąt Bragga wynosi

$$\theta = 65^\circ \text{ bo } \theta = 90 - \frac{1}{2} \varphi$$

Wiadomo, że  $d = 0,91 \cdot 10^{-10}$ .

Jaka jest długość fal de Broglie'a?

a) z warunku Bragga:  $n = 1 \Rightarrow d \sin(\theta) = \lambda \Rightarrow$

$$\lambda_B = 1,65 \cdot 10^{-10}$$

z warunku de Broglie'a

$$E = p^2 / 2m \Rightarrow p = (2mE)^{1/2}$$
$$\lambda_B = h / p$$

$$\lambda_B \sim 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ !!!!}$$

# Inne dowody dyfrakcji elektronów (1)

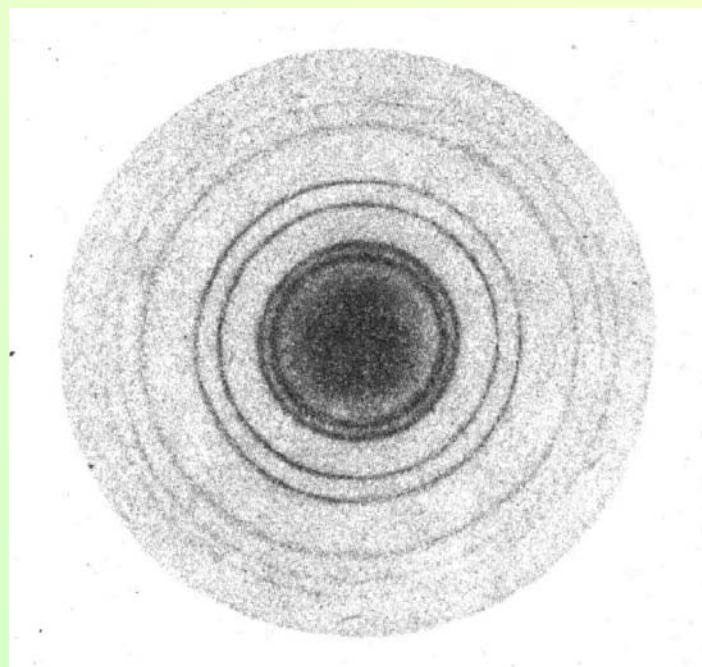
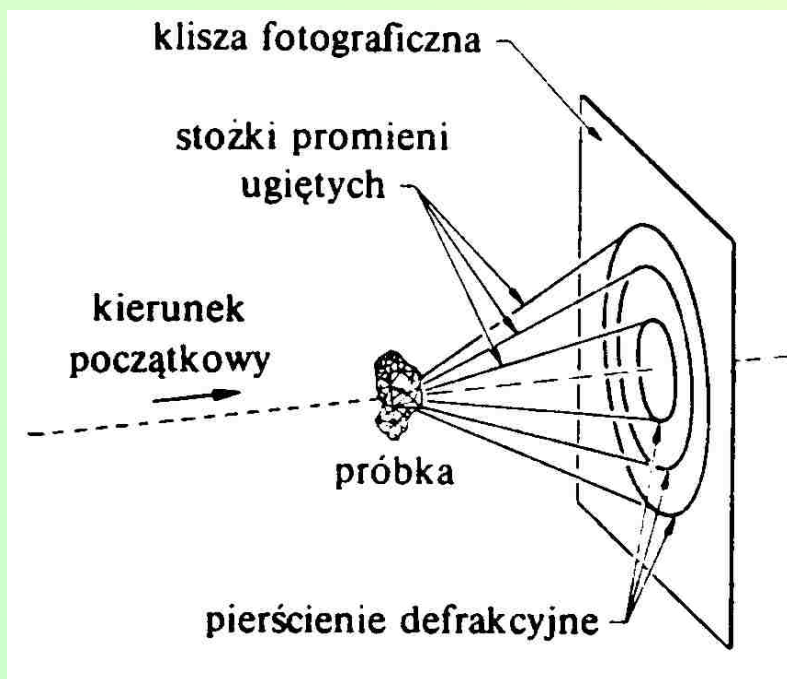


Doświadczenie  
G. P. Thomsona z  
polikryształem

(1927)

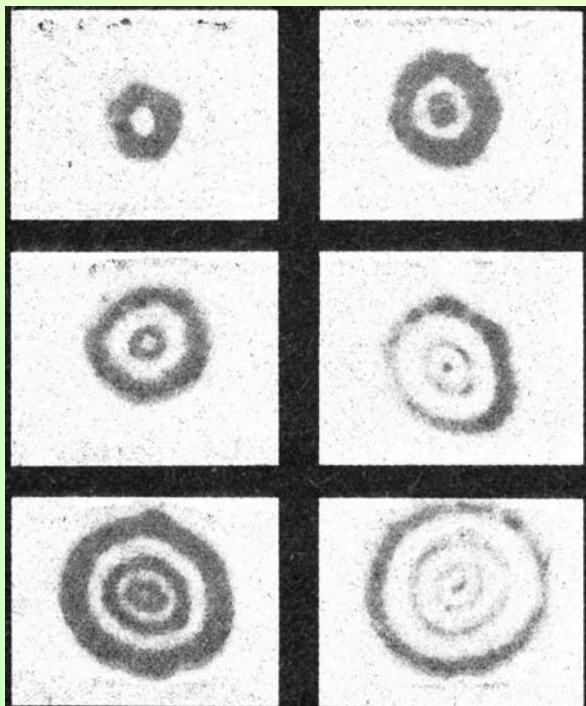
ugięcie elektronów na folii srebrnej  
(polikryształ)

energia  $E = 36 \text{ keV} \Rightarrow \lambda_B = 0,06 \text{ \AA}$

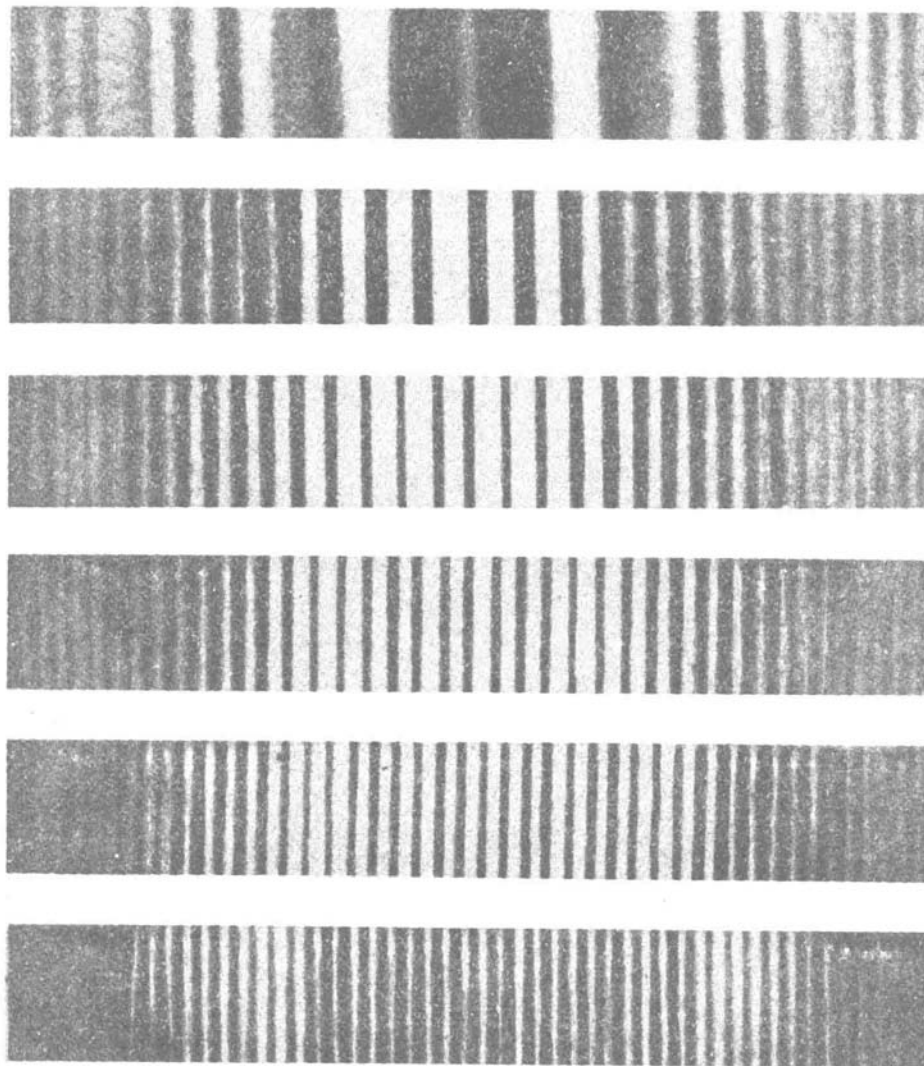




## Inne dowody dyfrakcji elektronów (2)

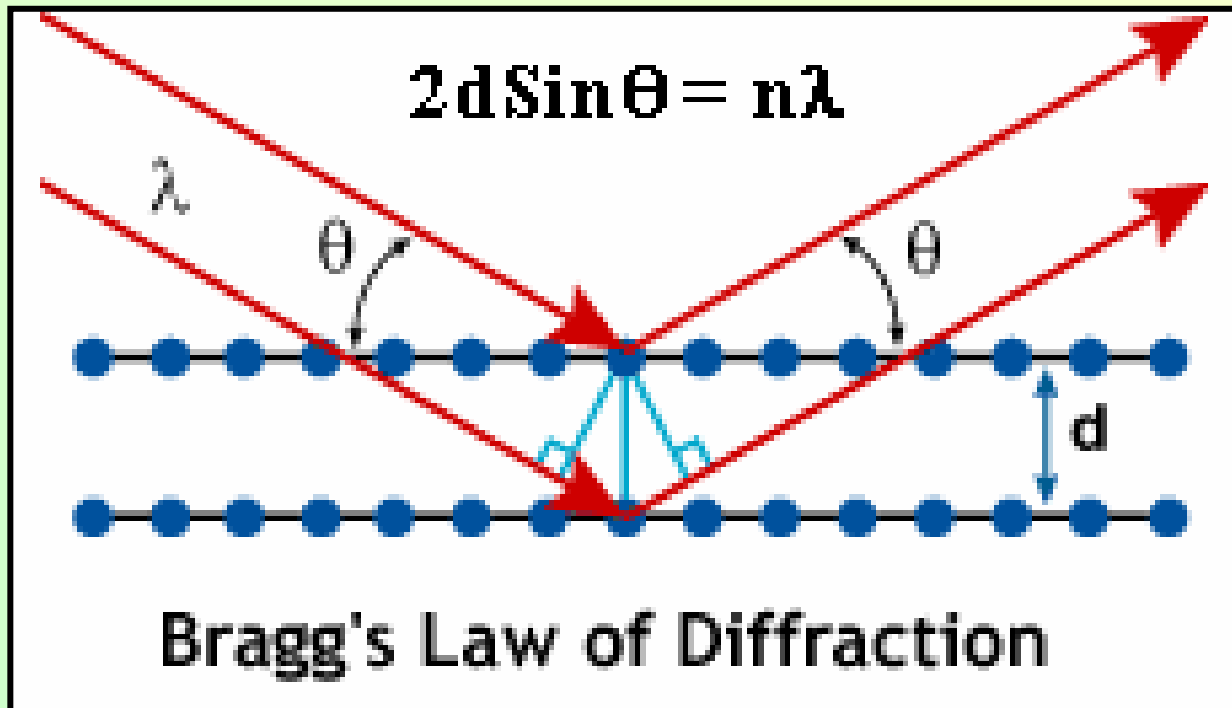


otwory  $\Rightarrow$  dyfrakcja  
Fresnel;  
Sz. Szczeniowski  
(1930?)



Dyfrakcja na dwóch niciach pajęczych o różnej odległości

# Dyfrakcja Bragga



# abc mikroskopu elektronowego

Mikroskopy elektronowe są wykorzystywane gł. w badaniach krystalograf., biol., med., a także w fizyce. ciała stałego. Pierwszy mikroskop elektronowy zbudowali (wg. Idei mikroskopu optycznego) w 1931. Niemcy **M. Knoll** i **E. Ruska**; pierwszy mikroskop elektronowy użytkowy wyprodukowała 1938 firma **Siemens**.

| <i>Cecha urządzenia:</i> | <b>Mikroskop optyczny,<br/>prześwietleniowy</b>            | <b>Prześwietleniowy mikroskop<br/>elektronowy</b>                                            |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oświetlenie              | Światło widzialne,<br>$\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$ | Wiązka elektronów,<br>$\lambda = 0,004\text{ nm}$                                            |
| Maksymalne powiększenie  | 2 000 x                                                    | 2 500 000 x,<br>lub więcej                                                                   |
| Zdolność rozdzielcza     | 1 $\mu\text{m}$                                            | do 0,22 nm                                                                                   |
| Sposób obserwacji        | Bezpośredni                                                | pośredni (obraz tworzony jest na ekranie fluoryzującym)                                      |
| Preparaty                | Przeźroczyste optycznie                                    | Przeźroczyste dla wiązki elektronów<br>(niekoniecznie przeźroczyste dla światła widzialnego) |
| Stosowane soczewki       | Szklane, kwarcowe                                          | Elektromagnetyczne, elektrostatyczne                                                         |

# Historia TEM – cd

**1931** Beginning of TEM development by AEG

**1942** Cooperation for electron microscopy started by AEG and Carl Zeiss

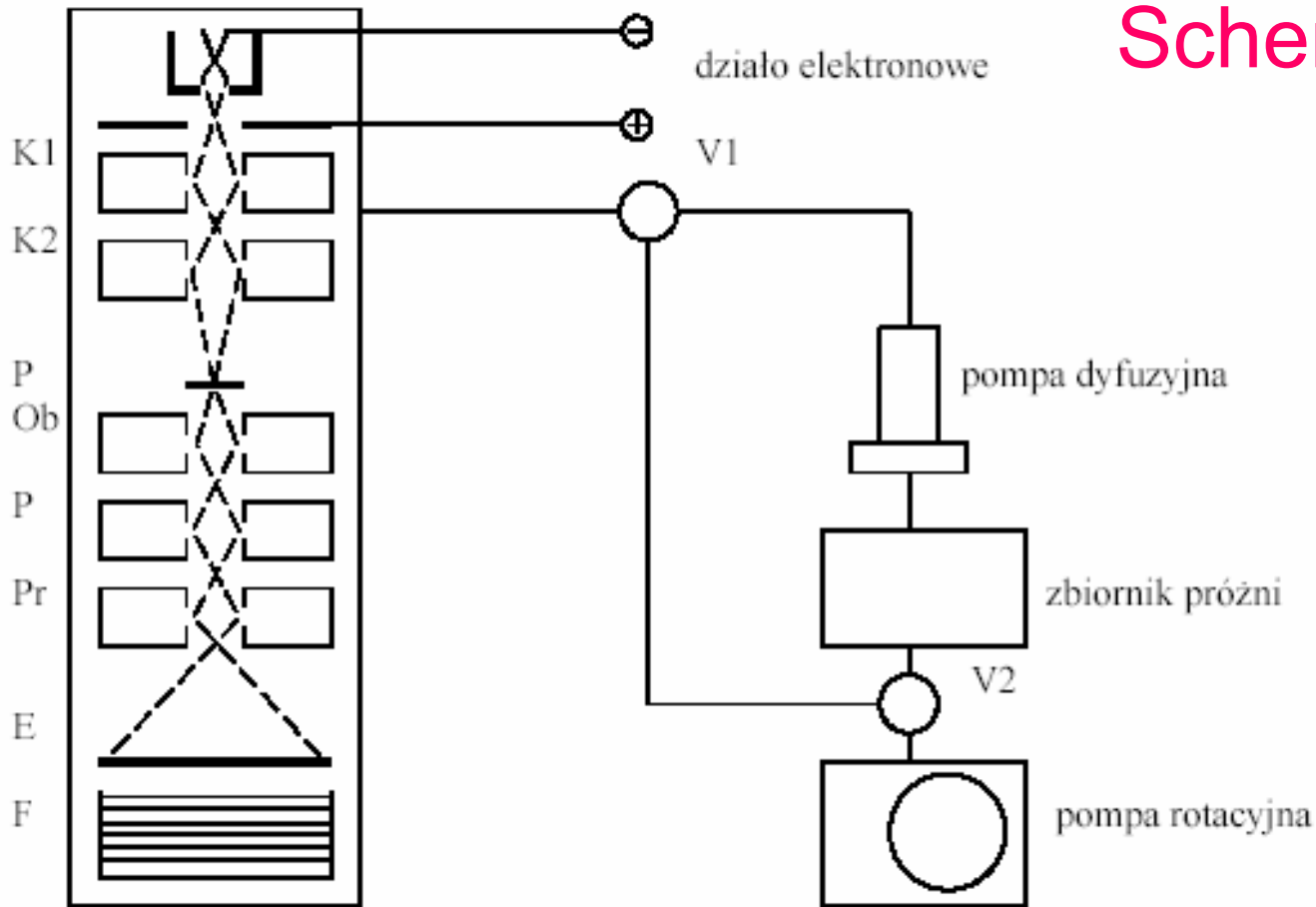
**1949** Commercial TEM launched EM7 with electrostatic lenses

**1954** Change of ownership to 100% Carl Zeiss in Oberkochen

**1961** TEM EM 9 launched, with electromagnetic lenses

<http://www.smt.zeiss.com/C1256E4600305472/ContentsWWWintern/60A12E8B6708993AC1256F96004ECFEF>

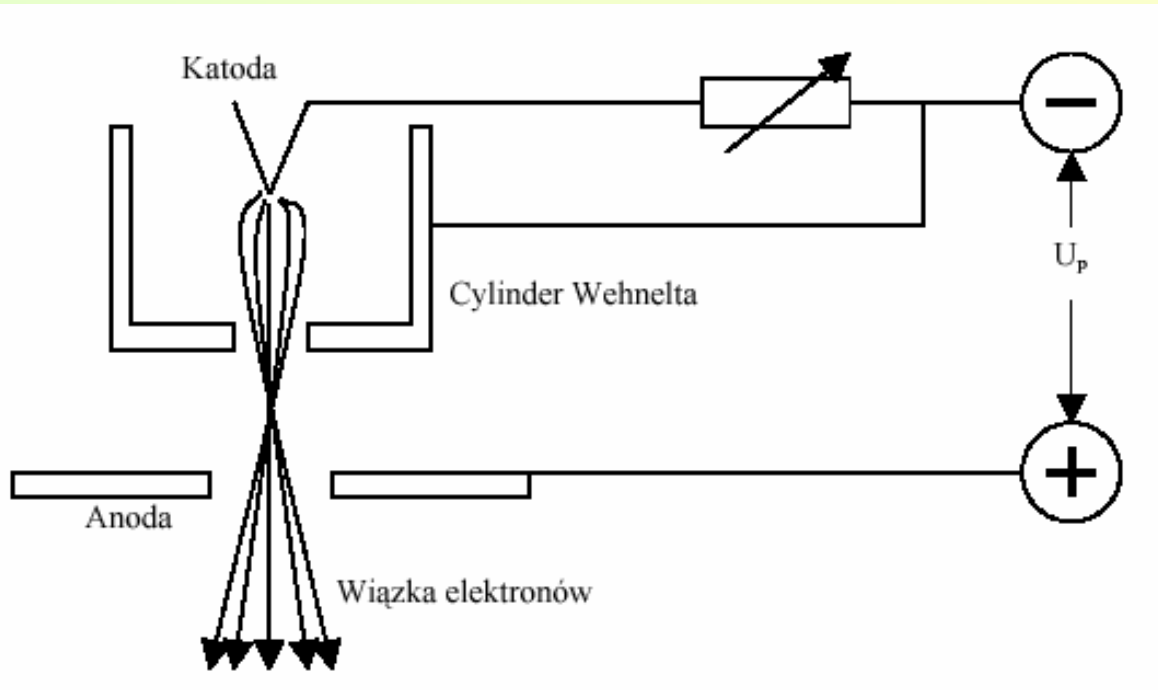
# Schemat 'budowy' TEM



Uproszczony schemat prześwietleniowego mikroskopu elektronowego: K1, K2 – soczewki kondensorowe, P – preparat, Ob – soczewka obiektywowa, P – soczewka pośrednia, Pr – soczewka projekcyjna, E – ekran pokryty luminoforem, F – kasetę z kliszami fotograficznymi, V – zawory próżniowe

# Źródło elektronów EM

Schemat działa  
elektronowego



Niewielki drut wolframowy, wygięty w kształcie litery „V”, rozgrzany prądem do temperatury powyżej  $1000^{\circ}\text{C}$ , emituje chmurę elektronów na skutek efektu termoemisji. Pomiędzy katodą, którą jest drut wolframowy, a anodą umieszczoną w dolnej części działa, wytworzona jest różnica potencjałów np. 1000 000 V. Elektrony, które przeszły z katody do próżni, zostają przyspieszone polem elektrostatycznym i skierowane w stronę otworu w anodzie. Skupienie wiązki osiąga się przez wykorzystanie pola elektrostatycznego wytworzonego przez tzw. cylinder Wehnelta, który znajduje się na drodze wiązki między katodą, a anodą. **Jest to soczewka elektrostatyczna, wytwarzająca ujemne pole potencjału powodujące odpychanie ujemnie naładowanych elektronów. W efekcie, wiązka zostaje wstępnie skupiona i skierowana do dalszej części kolumny mikroskopu.**



# Electron Gun: Thermionic (Hot) Emission

$$J(T) = AT^2 \exp(-\phi/kT)$$

- Richardson-Dushman equation (1923) describes current density  $J$  emitted by a heated filament, where plot of  $\log(J/T^2)$  vs.  $1/T$  gives straight line.
- Thermionic emitters such as pointed wires are used as electron sources in devices such as oscilloscope, TV, TEM/SEM, etc.
- Need low work function and high operating temperature, where tungsten (4.5 eV) or  $\text{LaB}_6$  (2.5 eV) are typically used.
- Alkali adatoms (Na, K, Cs) lower the filament work function and increase emission.

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

# Właściwości elektronów

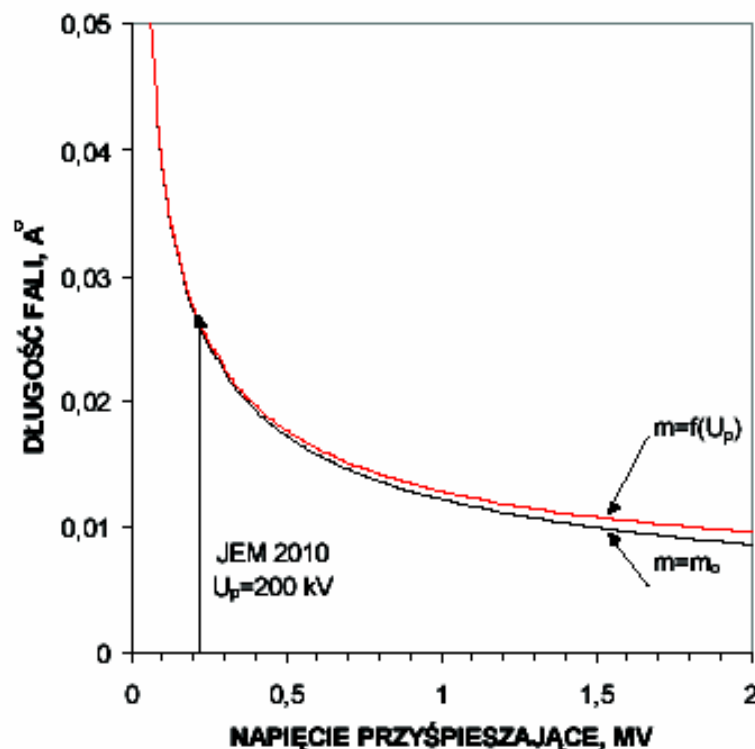
$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U_p}}$$

gdzie:  $\lambda$  - długość fali w [Å]  
 $U_p$  - napięcie przyspieszające w [V]

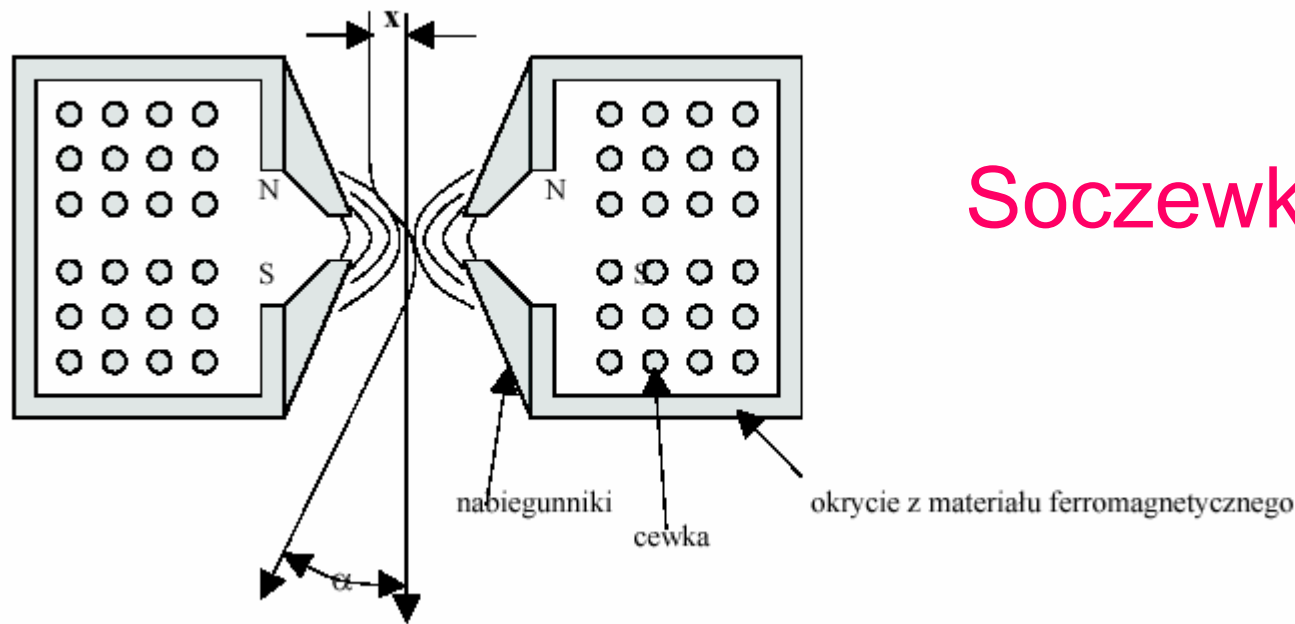
Dla  $E > 6 \text{ keV}$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U_p \cdot \left(1 - \frac{U_p}{1,02 \cdot 10^6}\right)}}$$



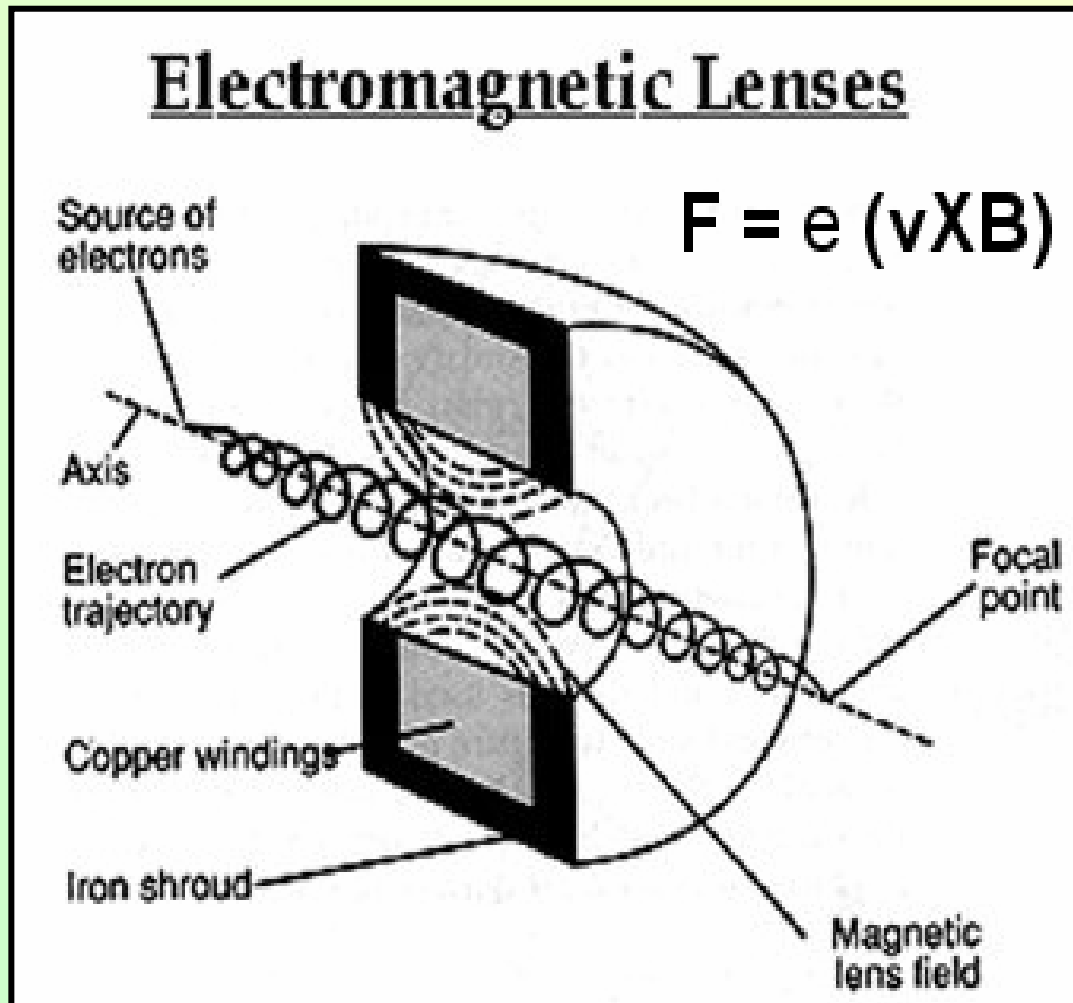
# Soczewki skupiające



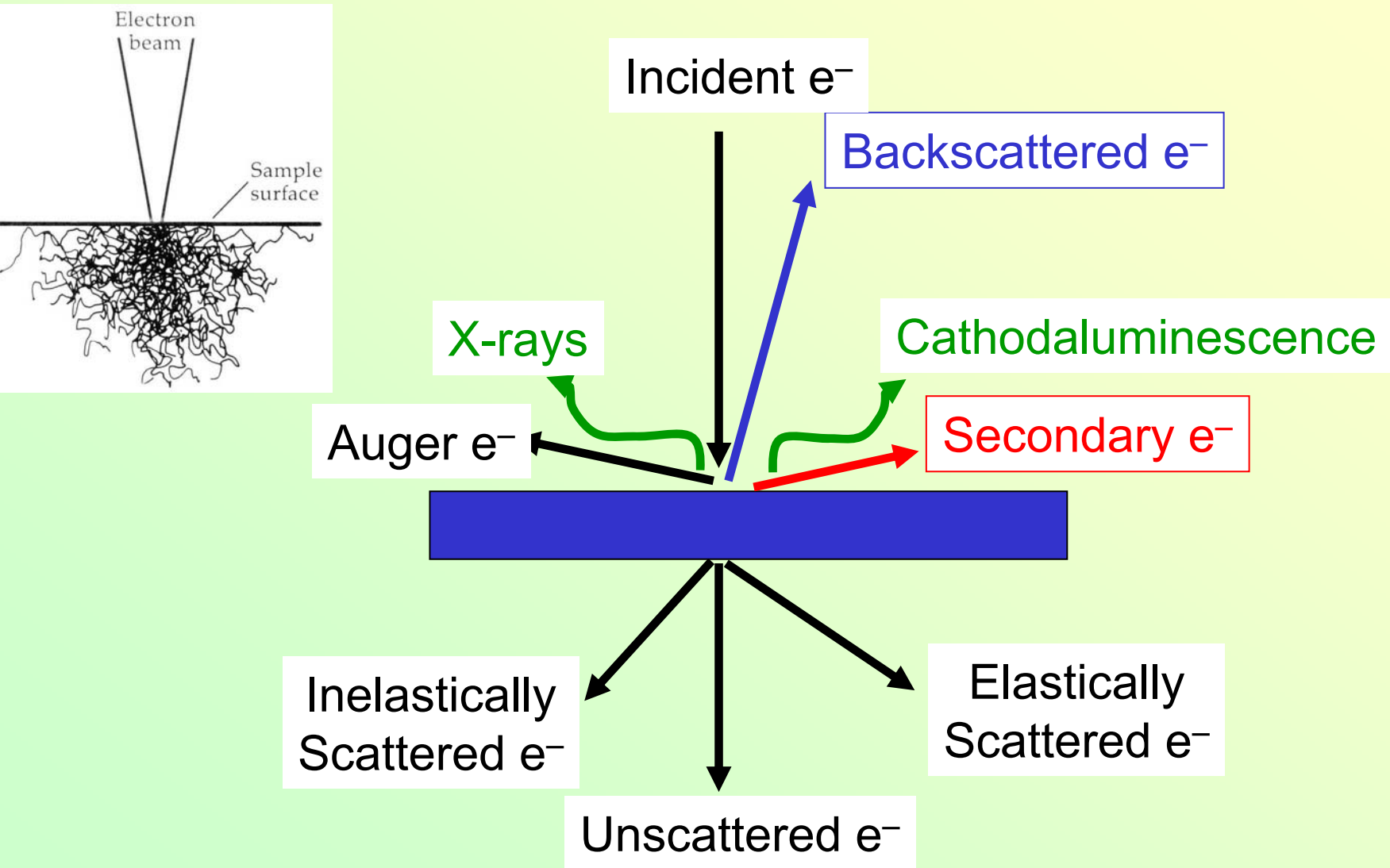
Schemat działania soczewki elektromagnetycznej: kąt odchylenia toru wiązki  $\alpha$  jest tym większy, im większa jest odległość „x” elektronu od osi układu

Cewka, zasilana prądem stałym, obudowana jest płaszczem z materiału ferromagnetycznego. W środkowej części płaszcza utworzona jest szczelina, uniemożliwiająca pełne zamknięcie pola magnetycznego w płaszczu ferromagnetycznym. Końce szczeliny są biegunami magnesu N i S, wokół których w specyficzny sposób układają się linie sił pola magnetycznego. Kształt linii pola magnetycznego jest bardzo precyzyjnie ustalany przez nabiegunniki soczewki.

# Działanie soczewki



# Electron Interactions: All Types



# Przygotowanie próbek

- for transmission electron microscopy, specimens must be cut very thin
- specimens are chemically fixed and stained with electron dense material down to perforation

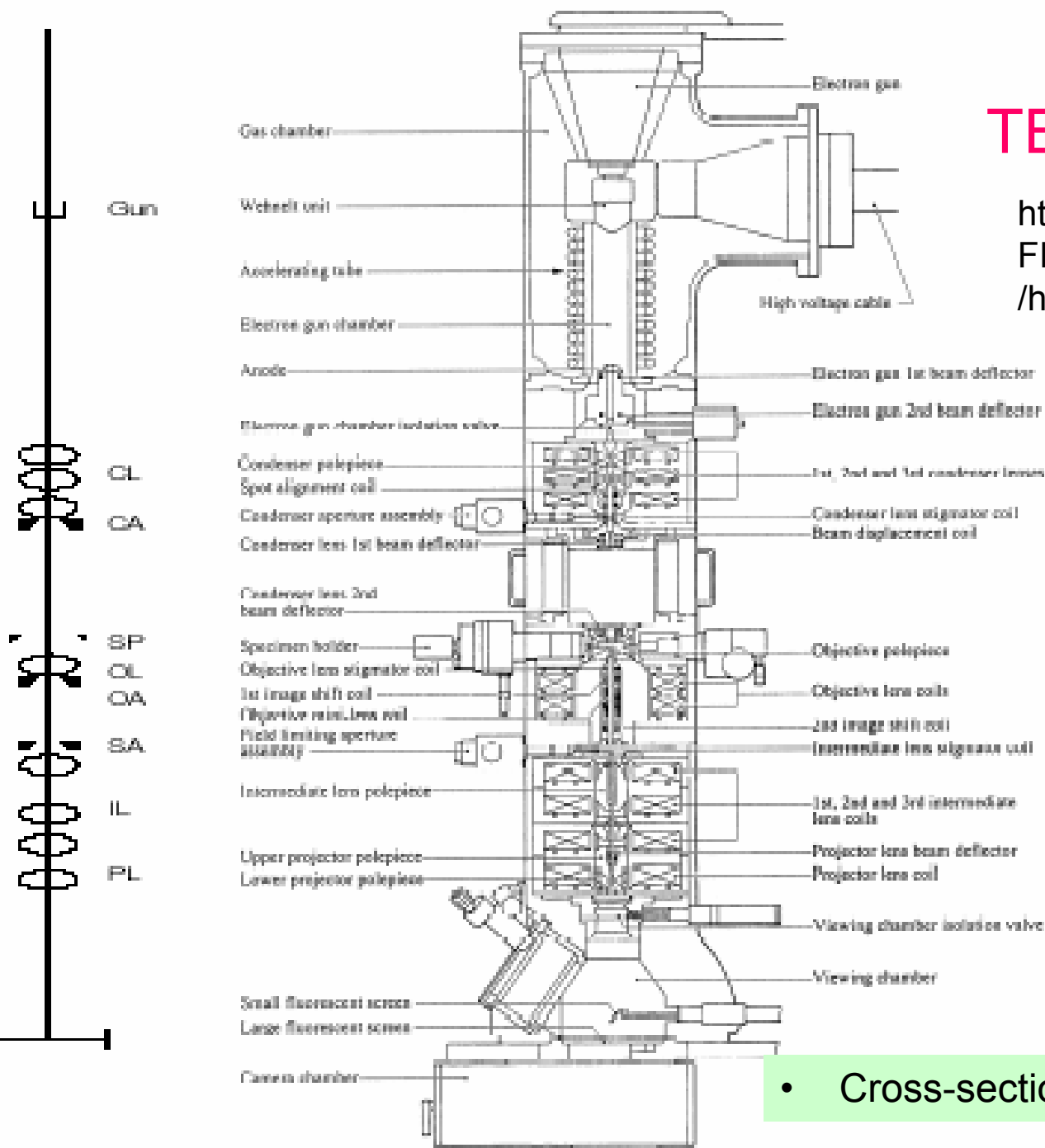


# TEM – ogólny widok



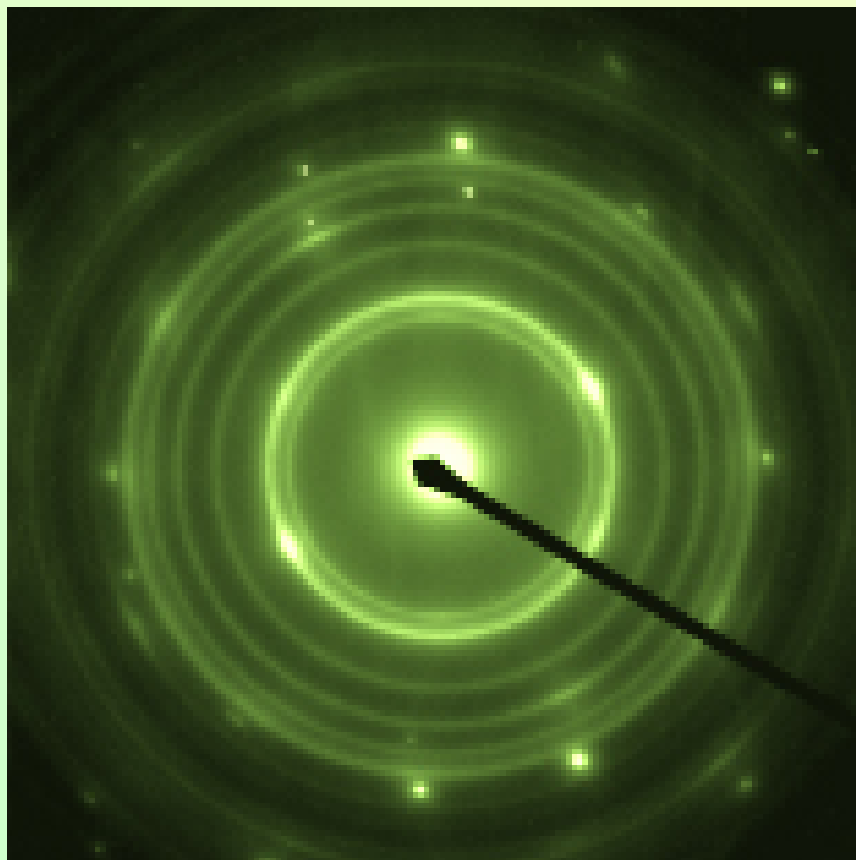
# TEM – budowa wwn.

<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/1999/h.b.groen/c2.pdf>

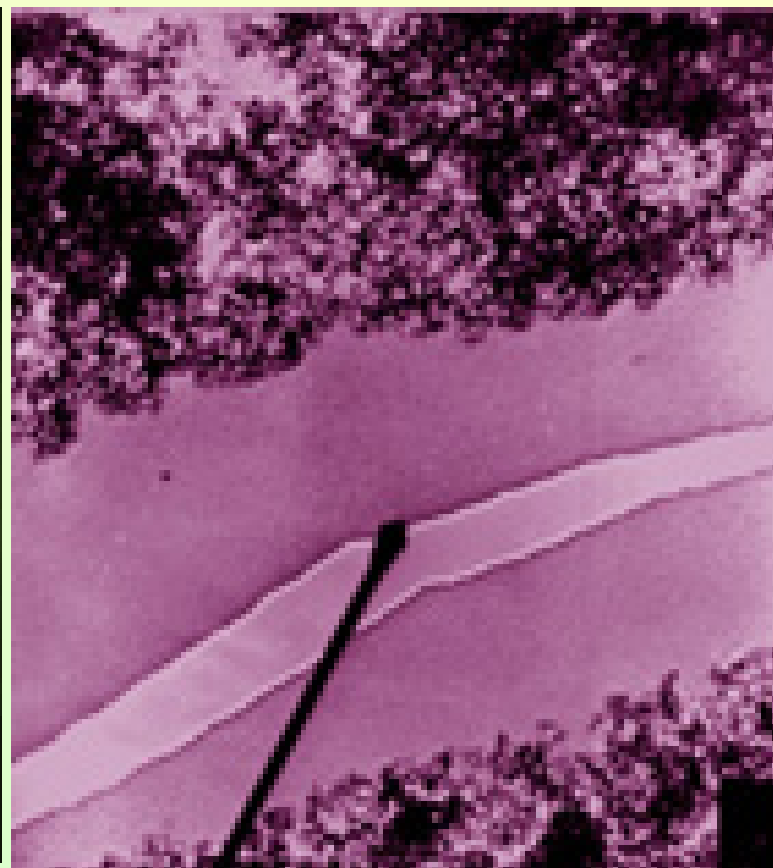


- Cross-section of the JEOL 4000 EX/II.

# Transformacja obrazów



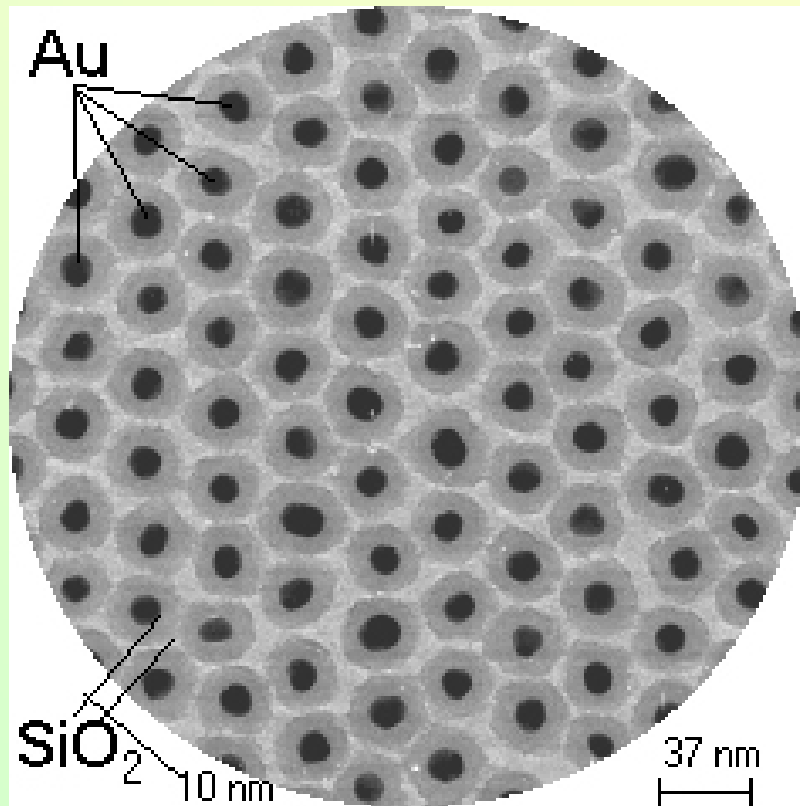
Obraz 'dyfrakcyjny' przedmiotu



Rekonstrukcja obrazu źródła

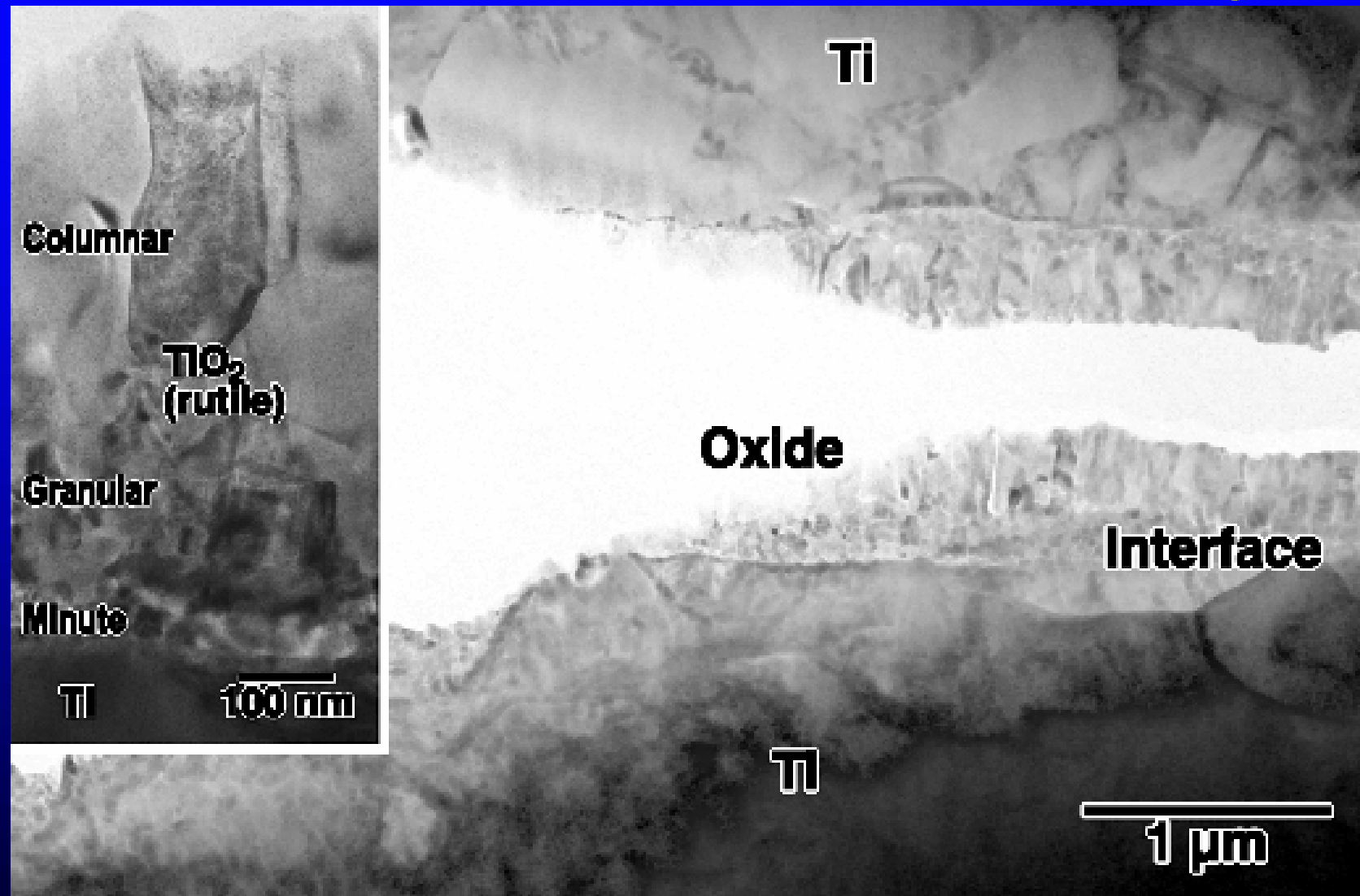
<http://web.ccr.jussieu.fr/lple/Microscopiea.html> - MET

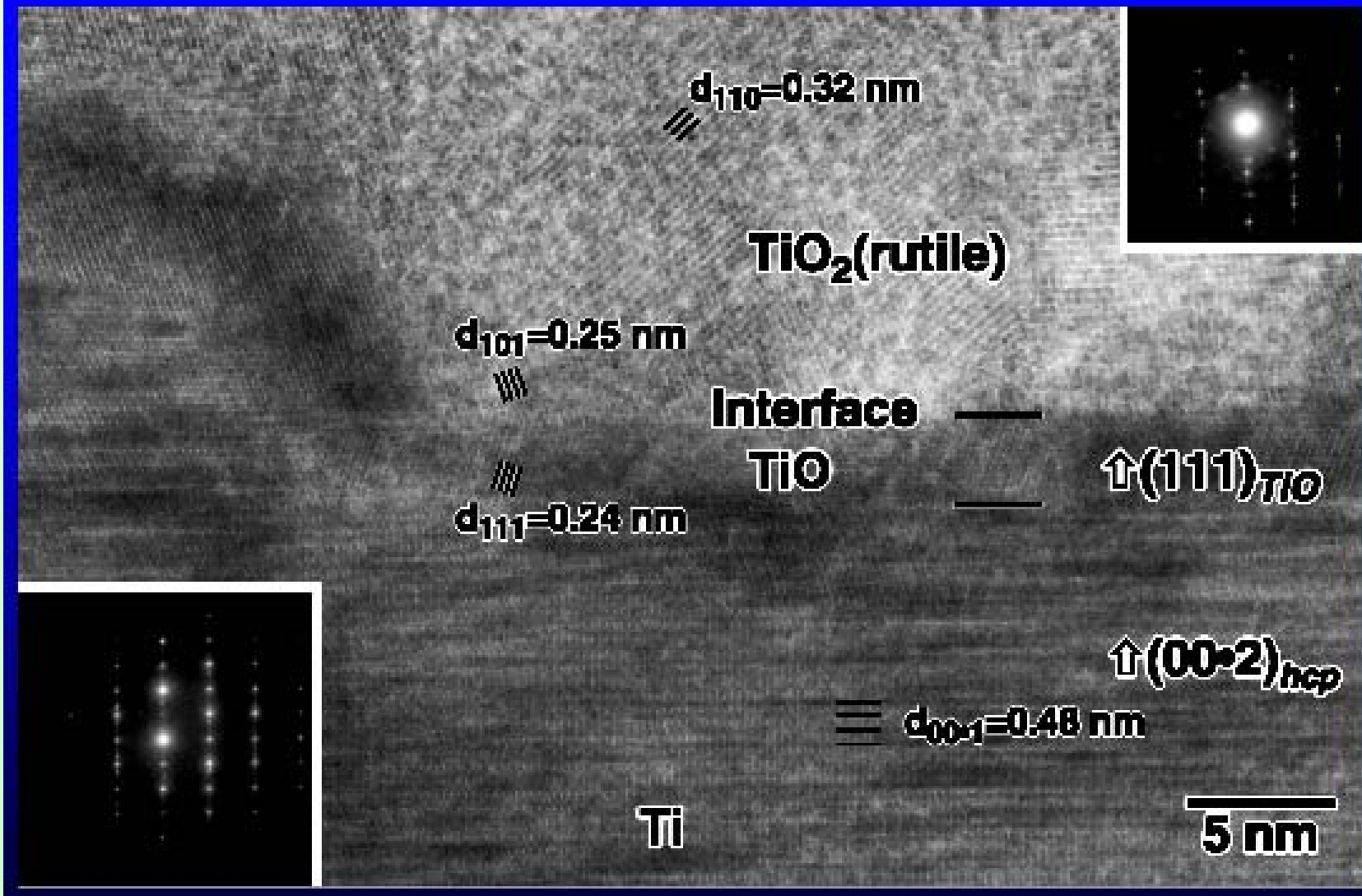
# Obrazy z TEM



Au@SiO<sub>2</sub> nanoparticles electrophoretically deposited on a carbon-coated TEM grid (paper #4)

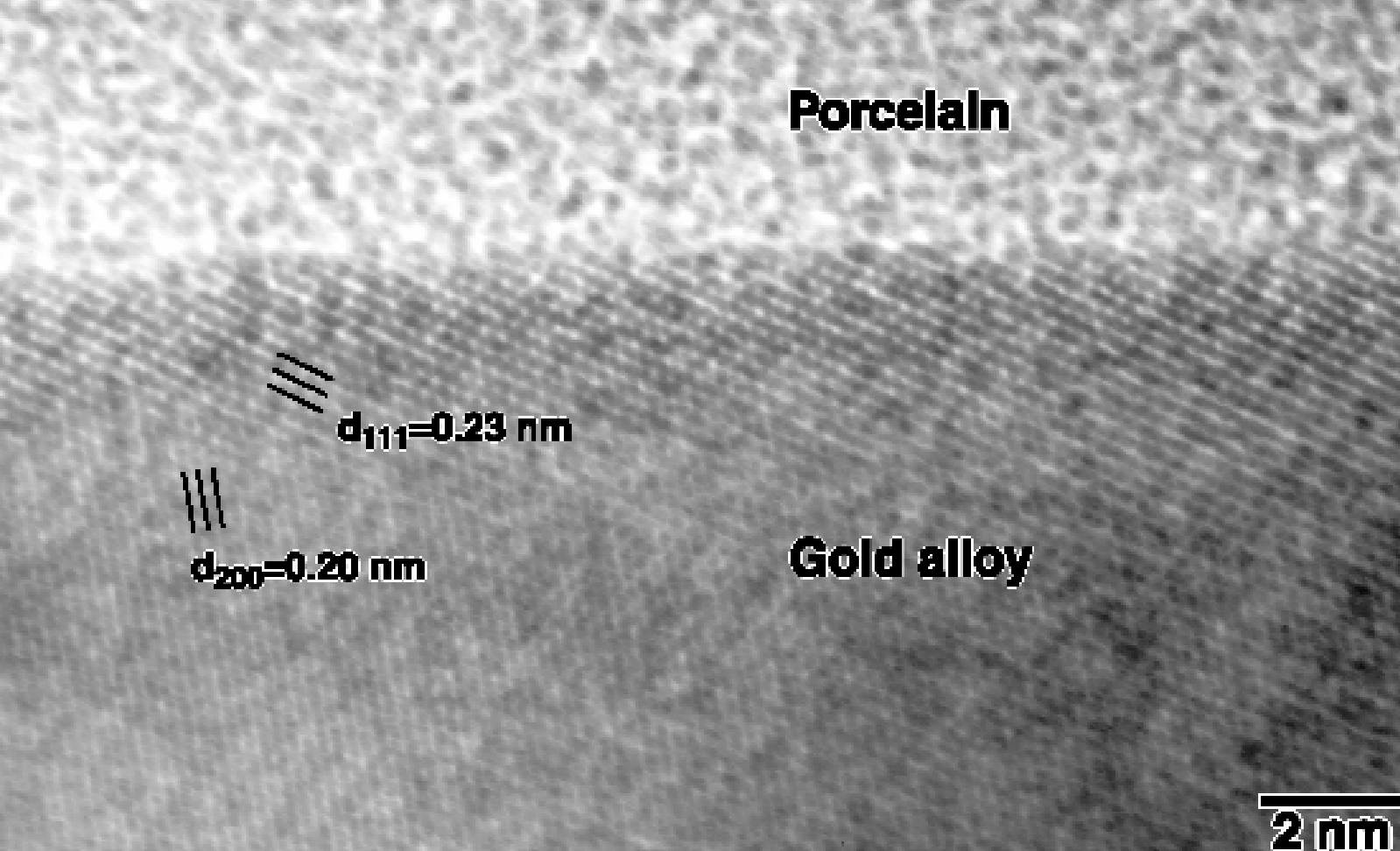
# *Titanium surface structure after degassing process*



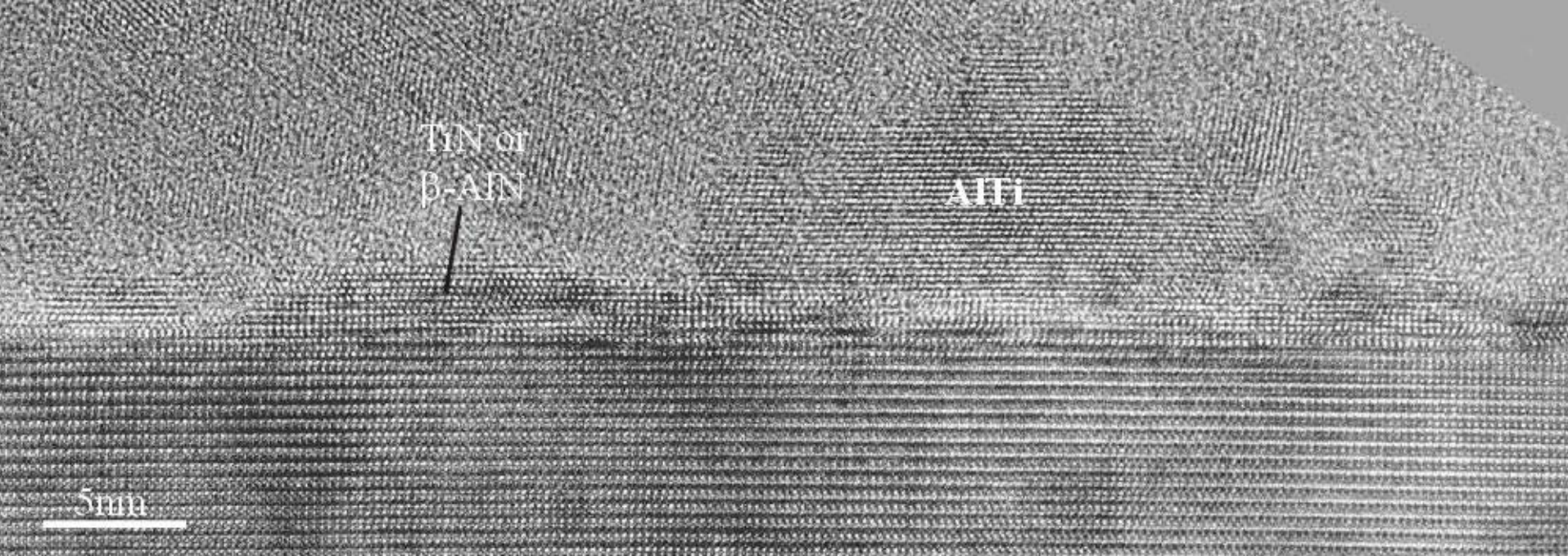


The lower part is titanium, and the vertical direction is  $\langle 0001 \rangle$  hexagonal crystallographic. From the axial ratio,  $c/a$ , the amount of solute oxygen in the titanium matrix is estimated to be about 30 mol%. The upper part is rutile crystallites of about 10 nm crystal size. Between the titanium and rutile within a few nm thickness, the crystal structure of the hexagonal titanium changes to cubic.





The gold alloy/porcelain interface. The fcc lattice of the gold alloy is clearly visible at the interface with the amorphous porcelain. This micrograph suggests that the gold alloy is joined to the porcelain directly without any oxide layer.



<http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/Contact/contact.html>

New phases are often formed at the metal/nitride interface, and these can have a dramatic effect on the electrical properties of the contact. They are often thin and patchy, and many different phases may be formed in close proximity. The most convenient way to identify interfacial phases and establish their probable effect on contact resistance is using high resolution lattice imaging. The image shown (taken from the AuNiAlTi contact after 700°C annealing) is typical. The left grain is a cubic phase with lattice spacings  $d_{111}=2.37\text{\AA}$  and  $d_{220}=2.09\text{\AA}$ , likely to be TiN or beta-AlN. The larger grain on the right is epitaxial AlTi intermetallic. The formation of epitaxial interface nitride phases is thought to induce nitrogen vacancies in the AlGaN or GaN surface, which act as n-type doping centres and thus encourage electrons to tunnel across the interface. This reduces the contact resistance.

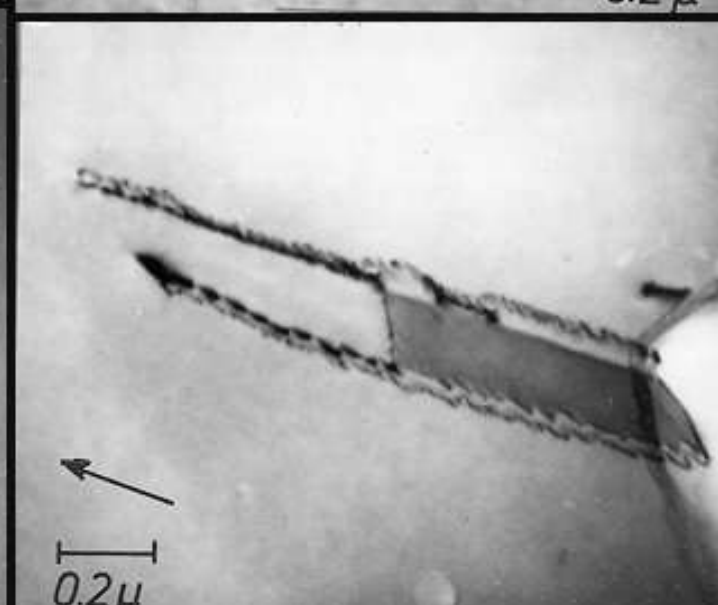
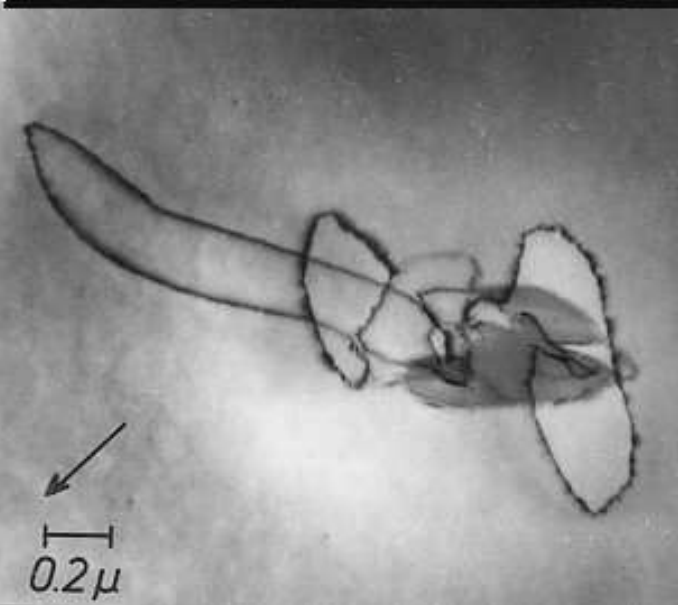
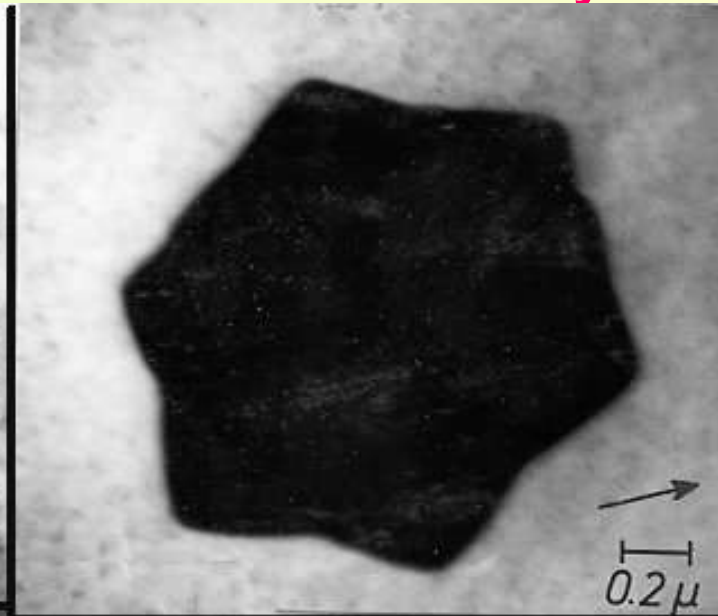
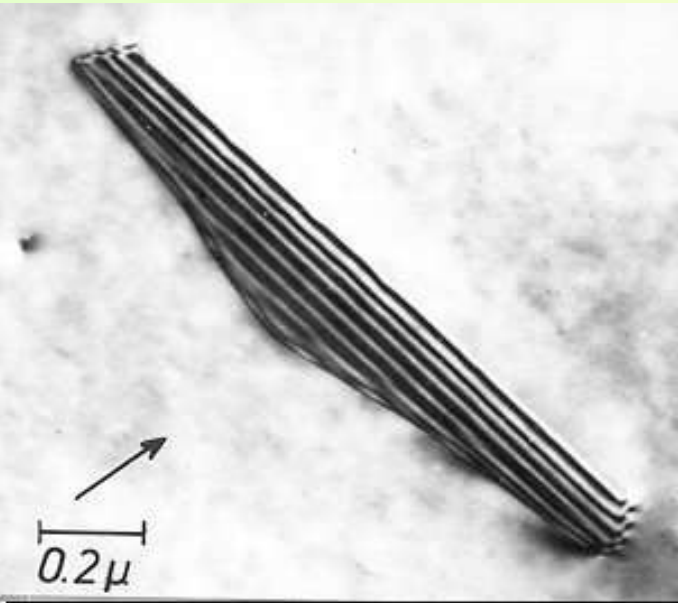




<http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/Contact/contact.html>

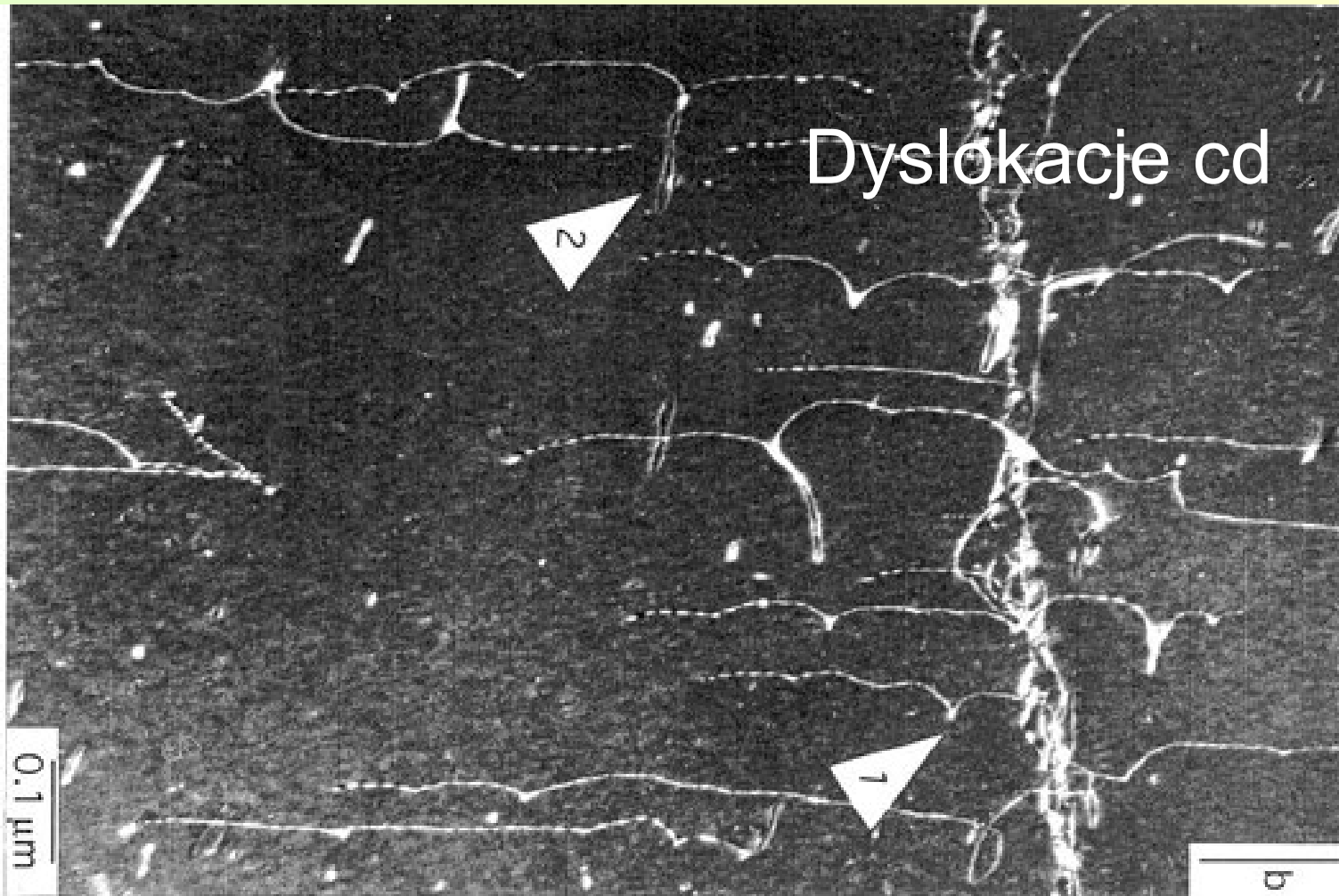
A thick, continuous interfacial nitride phase is also sometimes seen. This lattice image shows an 8nm thick phase which uniformly covers the interface in the Al/Ti contact after 900°C annealing. Lattice measurements and chemical analysis identify the phase as AlTi<sub>2</sub>N. As the same phase is observed after 700°C annealing, it is thought to be the cause of the high specific contact resistance, and it thus appears that a thick AlTi<sub>2</sub>N phase hinders current flow across the interface.

# TEM - dyslokacje



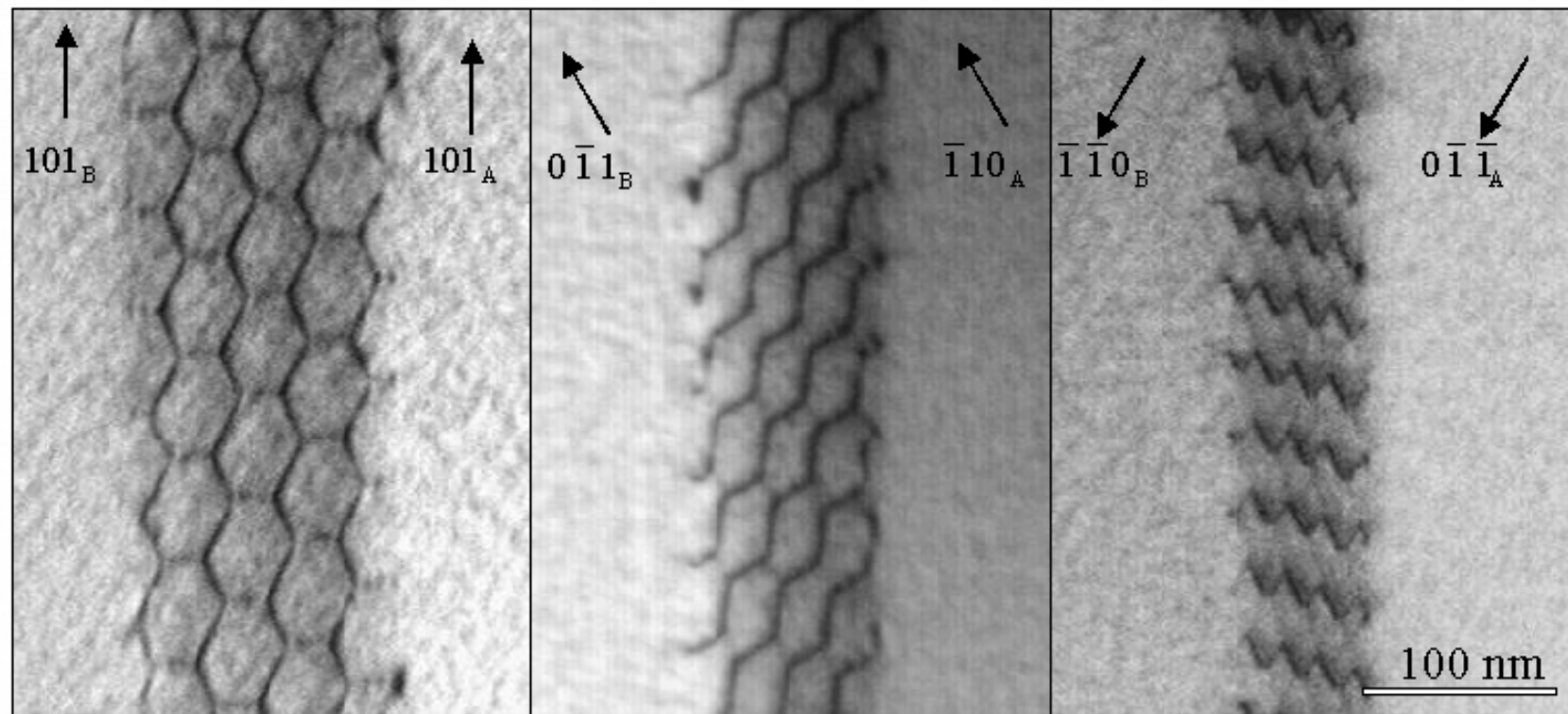
The two pictures show loop complexes. Some loops still contain stacking faults in parts of their structures, but others are perfect and have started to move around.

## Dyslokacje cd



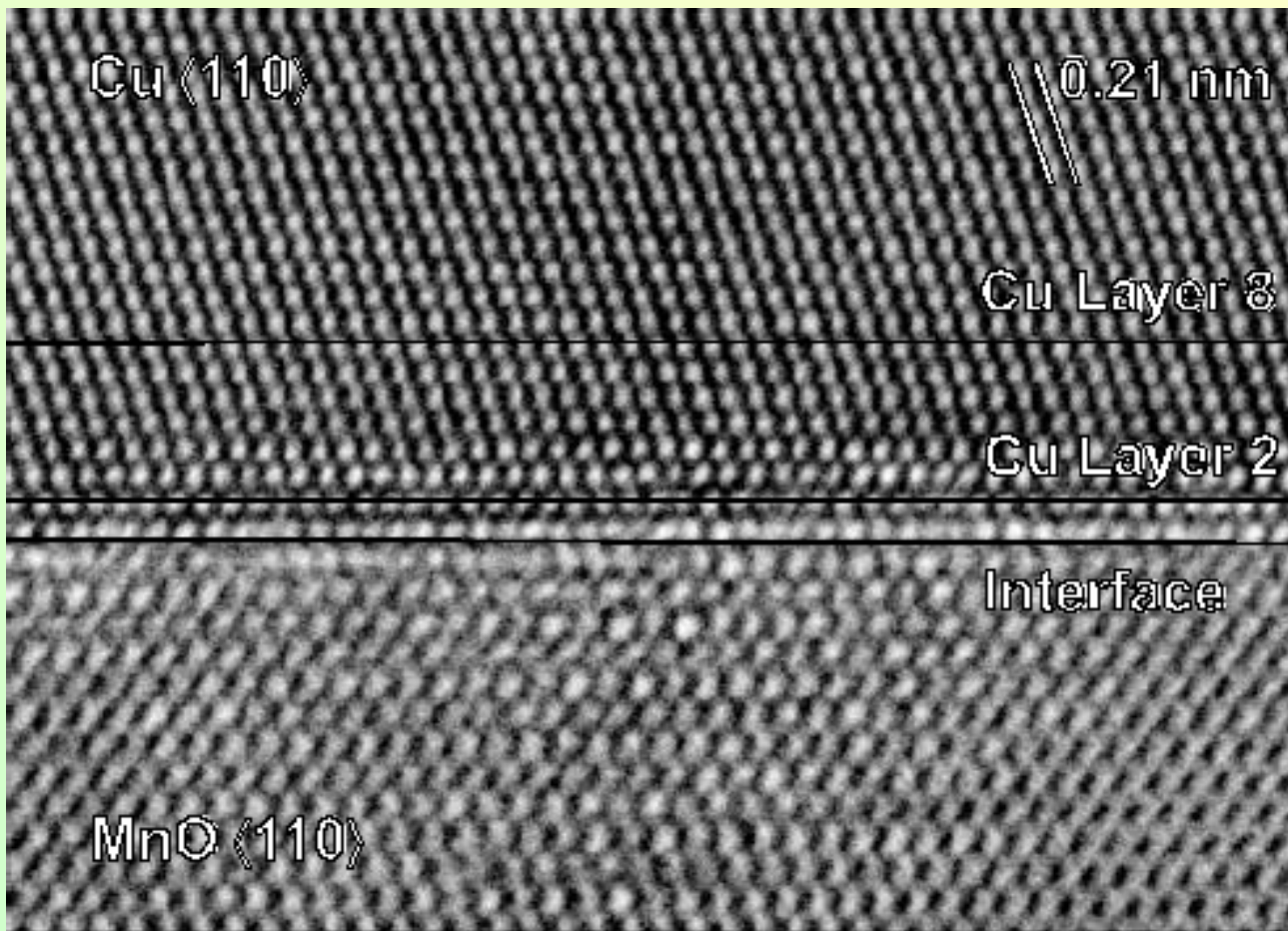
from prior plastic deformation (visible as whitish specks), precipitates and possibly point defects keep the dislocations firmly anchored. At several point (e.g. at "1" and "2"), the dislocation can not overcome an obstacle and pulls out long dipoles.





dislocation network in molybdenum  $\Sigma=3$  grain boundary  
Microscope: JEOL 1200EX (FzU Prague)

<http://www.fzu.cz/~vystav/TEMpage.html>

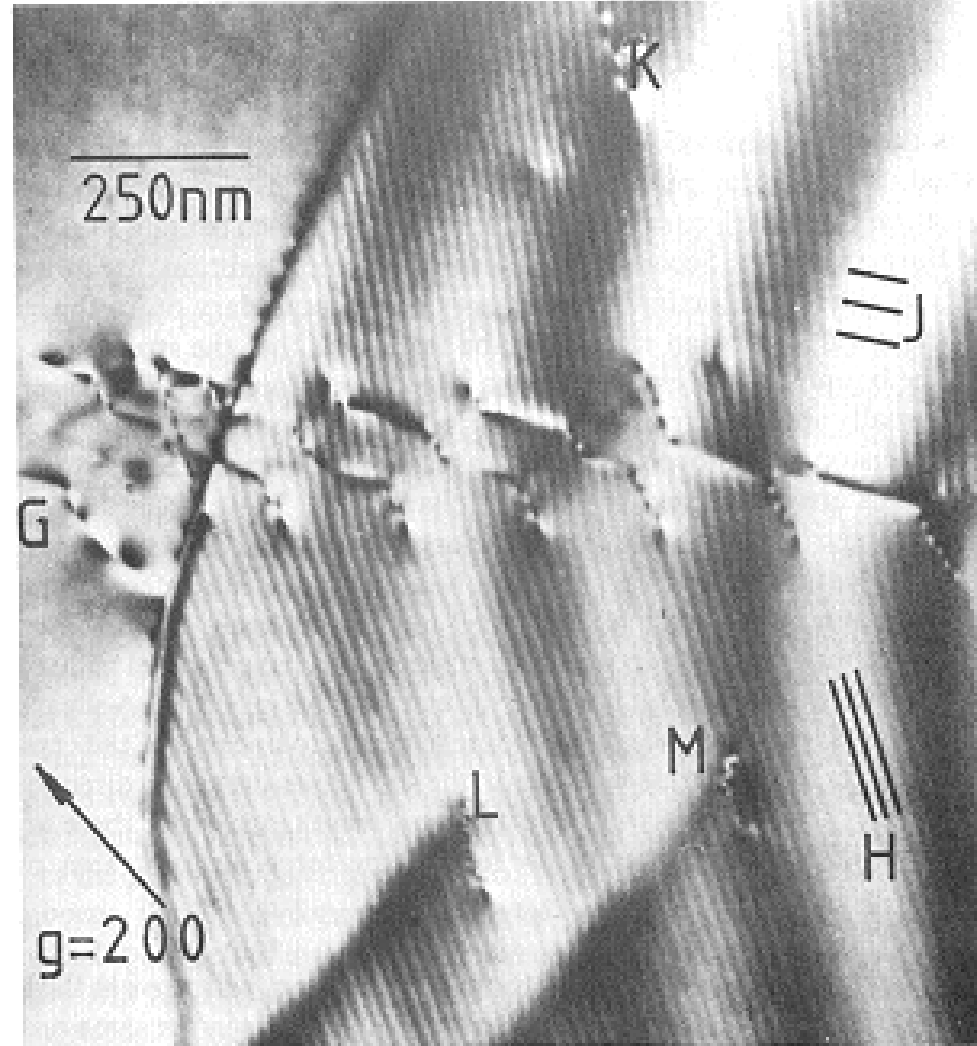


Granica  
faz

<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/1999/h.b.groen/c3.pdf>

HRTEM image of an edge-on Cu/MnO {111} interface viewed along  $\cdot 110\bar{0}$  in the JEOL ARM 1250. Atomic columns of Cu correspond to bright dots.

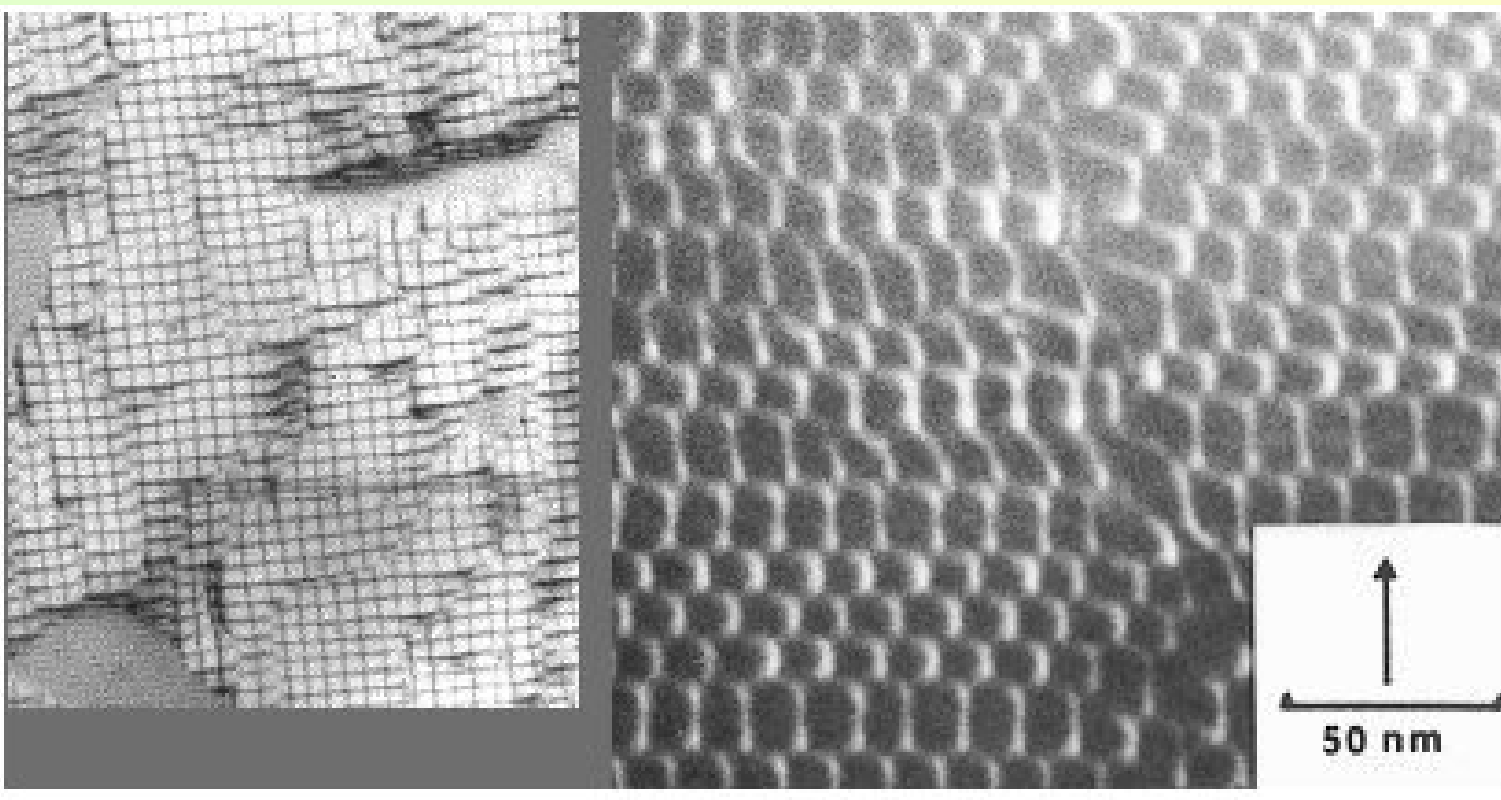




network of grain boundary dislocations with Burgers vectors  $\mathbf{b} = \mathbf{a}/82 \langle 41, 5, 4 \rangle$  and an average distance of **20 nm** is visible. The two sets of dislocations run parallel to the lines indicated by **H** and **J**.



As ascertained by contrast analysis, it shows a square network of *pure screw dislocations*. The picture is remarkable not only because it shows a rather perfect square network of screw dislocations



Both pictures show the result of the attempt to make a pure twist boundary.

[http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_7/backbone/r7\\_2\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_7/backbone/r7_2_2.html)