

CENTER ZA ELEKTRONSKO MIKROSKOPIJO IN MIKROANALIZO (CEMM)

Center za elektronsko mikroskopijo in mikroanalizo (CEMM) je instrumentalni center IJS, ki združuje analitsko opremo s področja elektronske mikroskopije in mikroanalize. Dostop do raziskovalne opreme Centra imajo, poleg vseh odsekov IJS, tudi druge raziskovalne institucije, univerze in industrijski partnerji. Opremo Centra uporabljajo raziskovalci, ki jih zanima strukturna in kemijska karakterizacija materialov na mikrometrskem in atomarnem nivoju. V okviru Centra delujeta dva vrstična elektronska mikroskopa (SEM) JSM-5800 in JSM-7600F, dva presevna elektronska mikroskopa (TEM) JEM-2100 (CO NiN) in JEM-2010F, ter oprema za pripravo SEM in TEM vzorcev. Center odličnosti NAMASTE je k opremi za elektronsko mikroskopijo prispeval CCD kamero in detektor temne kontrastne slike (ADF) za mikroskop JEM-2010F, ter sistem za uklon povratno-sipanih elektronov (EBSD) na JSM-7600F. Poleg opisane opreme je IJS solastnik mikroskopa JEM-ARM200F (20%), s Cs korektorjem za atomarno ločljivost, lociranega na Kemijskem inštitutu. Center pomaga tudi pri zagotavljanju delovanja FIB-a, Helios Nanolab 650 s fokusiranim izvorom ionov (FIB), ki je v lasti CO Nanocentra.

Prot koncu leta je bil na IJS dostavljen nov vrhunski visokoločljivostni vrstični elektronski mikroskop Verios G4 HP (Thermo Fisher Scientific), ki bo instaliran in operativen v začetku leta 2020. Mikroskop je edini te vrste v tem delu Evrope in omogoča ekstremno visoko ločljivost pri nizkih vzbujevalnih napetostih. Poleg EDXS detektorja je mikroskop opremljen z najsodobnejšim detektorjem za presevno mikroskopijo (STEM).

Raziskave, v katere so vključeni osebje Centra in operaterji IJS, se razlikujejo glede preiskovanih materialov, kot tudi glede uporabljenih metod elektronske mikroskopije.

- Vrstična elektronska mikroskopija se uporablja za opazovanje morfologije in strukture površin, kot tudi za preiskave mikrostruktur in določevanje kemijske sestave. V okviru CEMM se prvenstveno preiskujejo keramični materiali (polikristalinični oksidi), razni nanostrukturni materiali, kovine in zlitine, stekla, itd. Oba vrstična elektronska mikroskopa v centru sta opremljena z energijsko-disperzijskimi (EDXS) in/ali z valovno-disperzijskimi spektrometri (WDXS) rentgenskih žarkov, ki omogočajo nedestruktivno določevanje kemijske sestave preiskovanih materialov. Vrstični elektronski mikroskop JSM-7600F je opremljen tudi s sistemom za detekcijo povratno-sipanih elektronov (EBSD) in z elektronsko litografijo.
- Presevna elektronska mikroskopija nudi celovit vpogled v strukturo preiskovanega materiala v nanometrskem merilu (atomarni nivo). Omogoča strukturne in kemijske preiskave mej med zrni in študijo raznih vključkov, določitev planarnih napak in dislokacij v materialih. Presevni elektronski mikroskop JEM-2100 je opremljen z energijsko-disperzijskim spektrometrom (EDXS) in CCD kamero, medtem ko je mikroskop JEM-2010F tudi vrstični presevni elektronski mikroskop (STEM), dodatno opremljen s CCD kamero, EDXS spektrometrom in spektroskopijo izgub energije elektronov (EELS). Na presevnih elektronskih mikroskopih je možno izvajati tudi *in-situ* poizkuse (segrevanje in hlajenje vzorcev, opazovanje reakcij v tekočinah in zasledovanje elektrokemijskih reakcij, kar vse omogočajo posebne izvedbe nosilcev za vzorce).
- Center upravlja še z nujno potrebno opremo za izdelavo in pripravo SEM in TEM vzorcev.

Za delovanje Centra skrbi ustrezno usposobljeno osebje. Med dejavnosti Centra spada izvajanje storitev za zunanje naročnike, uvajanje novih analitskih tehnik elektronske mikroskopije, izobraževanje novih operaterjev na opremi CEMM (Slika 1), organiziranje strokovnih delavnic in srečanj na temo elektronske mikroskopije. Center nadalje izvaja akcije za popularizacijo področja elektronske mikroskopije v okviru obiskov, ki jih organizira IJS, ter preko objav v klasičnih in digitalnih medijih (Slika 2).

Za uporabnike mikroskopov je Center v letu 2019 organiziral 8. in 9. delavnico. Predstavljena je bila SEM priprava vzorcev in vrstična elektronska mikroskopija z mikroanalizo – EDXS. Namen delavnic je bila predstavitev delovanja vrstičnih elektronskih mikroskopov ter njihova pravilna uporaba.



Slika 1. Usposabljanje novih operaterjev na opremi JSM-7600F.



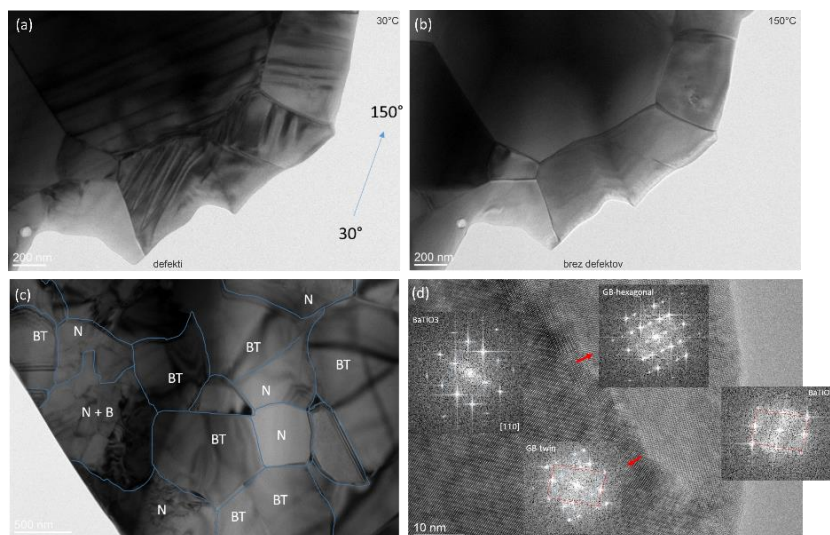
Slika 2. Priprava in izvajanje poizkusov za obiskovalce IJS.

Primeri mikrostrukturnih in nanostrukturnih analiz opravljenih na opremi CEMM

Primere uporabe različnih tehnik elektronske mikroskopije pri strukturi in kemijski karakterizaciji materialov, ki so zajeti v poročilu, je prispeval kader CEMM-a, kot tudi operaterji odsekov IJS.

1. Segrevalni poizkus v TEM

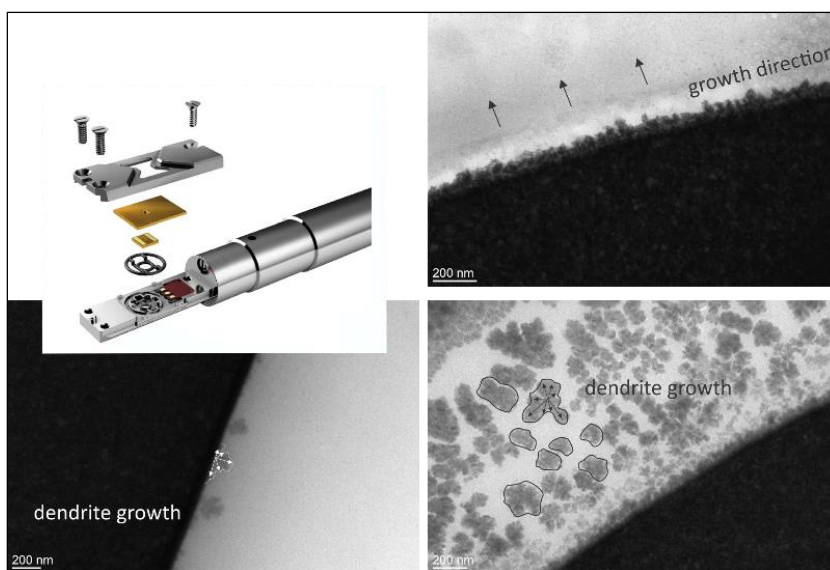
V presevnem elektronskem mikroskopu je bila opravljena študija segrevanja BaTiO_3 z dodatkom kovinskega Ni. Poizkus je potekal v območju transformacije BaTiO_3 v temperaturnem območju od 25°C do 150°C . Z analizami je bila opravljena, poleg študije transformacije BaTiO_3 iz tetragonalne faze v kubično fazo, še analiza napak (dvojčkov) v BaTiO_3 in študija kontakta s kovinskim Ni, prikazana na sliki 3 (Zajc I., K8; Drev S., CEMM).



Slika 3. Analiza kontakta $BaTiO_3$ in kovinskega Ni. (a,b) Segrevalni poizkus v območju transformacije. (c) Označeni kontakti med zrn (d) SAED študija zrn in kontaktov (Zajc I., K8, Drev S., CEMM, JEM 2100).

2. Elektrokemijski *in-situ* poizkus v TEM

V presevnem elektronskem mikroskopu je bila opravljena študija elektrokemijskega nanosa kovinskega Ni iz raztopine na Pt delovni elektrodi ob spreminjanju potenciala med delovno elektrodo in katodo (Slika 4). (Koblar M., Drev S., CEMM)

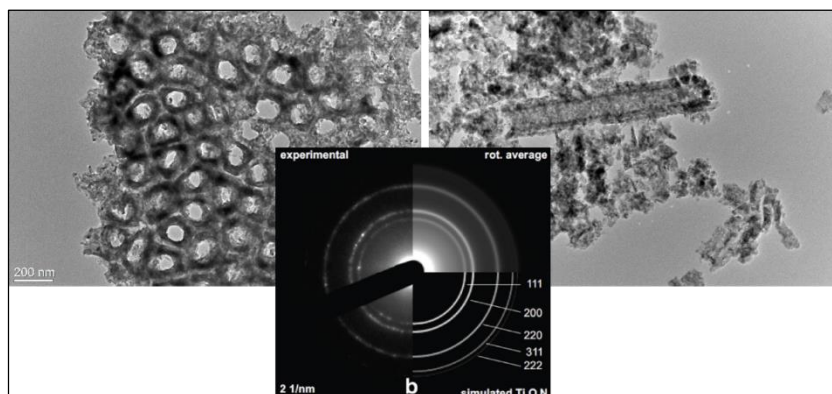


Slika 4. (a) Liquid cell v TEM. (b,c,d) Postopna rast Ni iz raztopine in na Pt delovni elektrodi (Koblar M., Drev S., CEMM, JEM 2100).

3. Struktura titanovega oksinitrida

TEM analiza anatasnih nanocevk sintranih v atmosferi NH_3 je potrdila pretvorbo anatasa v titanov oksinitrid (Slika 5).

Vir: Suhadolnik, L.; Jurković, L. D.; Likožar, B.; Bele, M.; Drev, S.; Čeh, M. Structured titanium oxynitride (TiO_xN_y) nanotube arrays for a continuous electrocatalytic phenol-degradation process: Synthesis, characterisation, mechanisms and the chemical reaction micro-kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257, 117894-117904

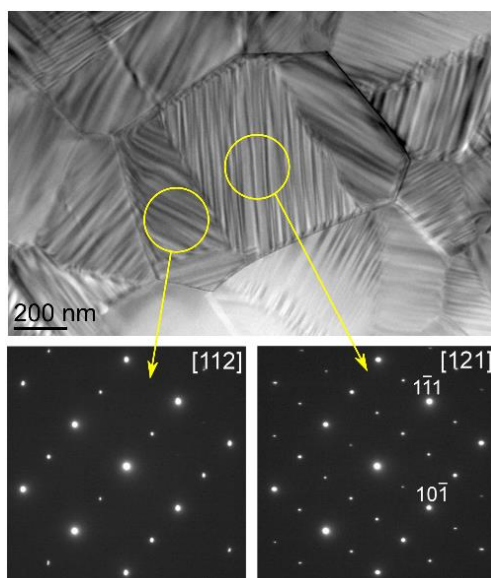


Slika 5. TEM posnetek v svetlem polju (BF) vzorca Ti-O-N s pripadajočo SAED sliko, ki potrjuje transformacijo TiO_2 anatasa v Ti-O-N fazo. (Drev S., CEMM, JEM 2010F).

4. Feroelastične domene v perovskitni keramiki

TEM analiza prikazuje feroelastične domene v $\text{Na}(\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{O}_3$ perovskitni keramiki, kristalizirani v Pcmn ortorombski simetriji. Superstrukturni ukloni v difrakcijah razkrivajo rotacije kisikovih oktaedrov v strukturi materiala (Slika 6).

Vir: Bian, J.J.; Otoničar, M.; Spreitzer, M.; Vengust, D.; Suvorov, D. Structural evolution, dielectric and energy storage properties of $\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 39, 2339-2347



Slika 6. Analiza feroelektrične domene v $\text{Na}(\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8})\text{O}_3$ perovskitni keramiki (Otoničar M., K5, JEM 2100).

5. $(\text{Nd,Na})(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ kristali

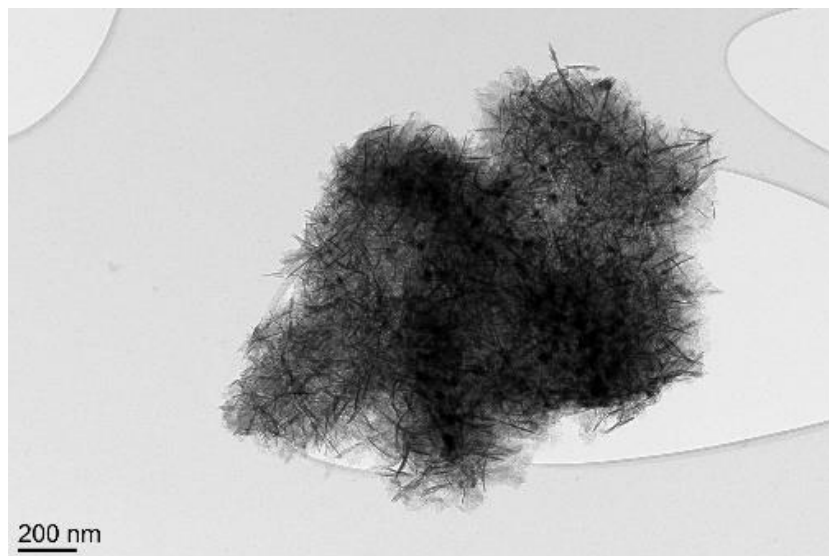
Analiza in študija rasti in morfoloških značilnosti kristalov $(\text{Nd,Na})(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ je bila opravljena na vrstičnem elektronskem mikroskopu (Slika 7).



Slika 7. Kristali $(\text{Nd,Na})(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. (Xu. X., Samardžija Z., K7, JSM 7600F).

6. Magnetni vzorci na osnovi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ru}$

Na presevnem elektronskem mikroskopu je bila opravljena analiza magnetnih delcev. Gre za delce aluminijevega oksida, ki so oplaščeni z Ru nanodelci (Slika 8).

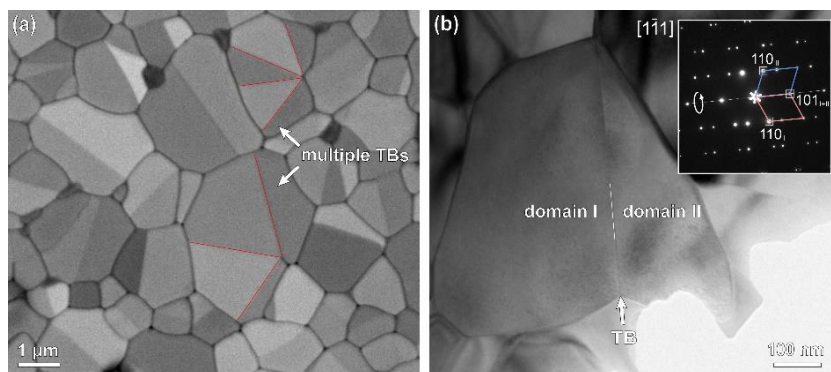


Slika 8. TEM slika aluminijevega oksida oplaščenega z Ru nanodelci. (Gyergyek S., K8, JEM 2100).

7. SnO₂ keramika

Analiza termično jedkane polirane keramike SnO₂ dopirane s CoO in Nb₂O₅ je pokazala nastanek številnih dvojčkov v zrnih SnO₂ v (101) ravninah (Slika 9).

Vir: Tominc. S.; Rečnik. A.; Samardžija. Z.; Dražič. G.; Podlogar. M.; Bernik. S.; Daneu. N. *Twining and charge compensation in Nb₂O₅-doped SnO₂-CoO ceramics exhibiting promising varistor characteristics. Ceramics international, 2018, 44, 1603-1613*

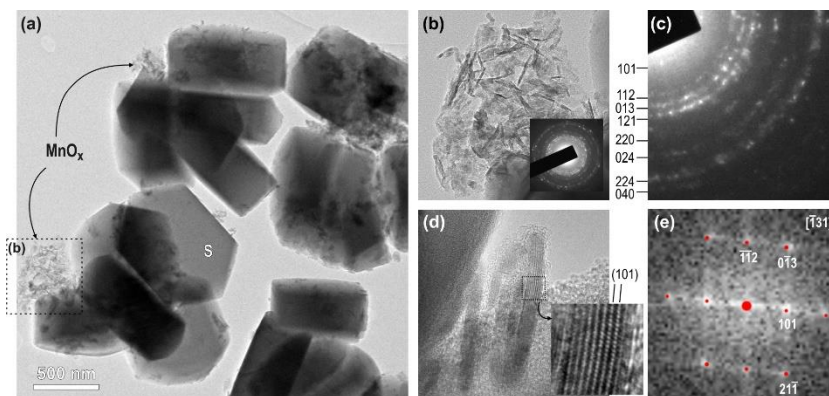


Slika 9. (a) Posnetek termično jedkane polirane površine keramike na osnovi SnO₂ dopirane s CoO in Nb₂O₅ prikazuje nastanek številnih dvojčkov v zrnih SnO₂. Razlika v sivinah posameznih domen je posledica različne orientacije SnO₂. (b) TEM analiza dvojčkov je pokazala, da ležijo v (101) ravninah (Tominc S., K7, Rečnik A., K7, Daneu N., K9, JSM 7600F, JEM 2100).

8. Mn-oksadni nanodelci

Visoko resolucijska slika delca kristalita je pokazala orientacijo vzdolž [131] cone (Slika 10).

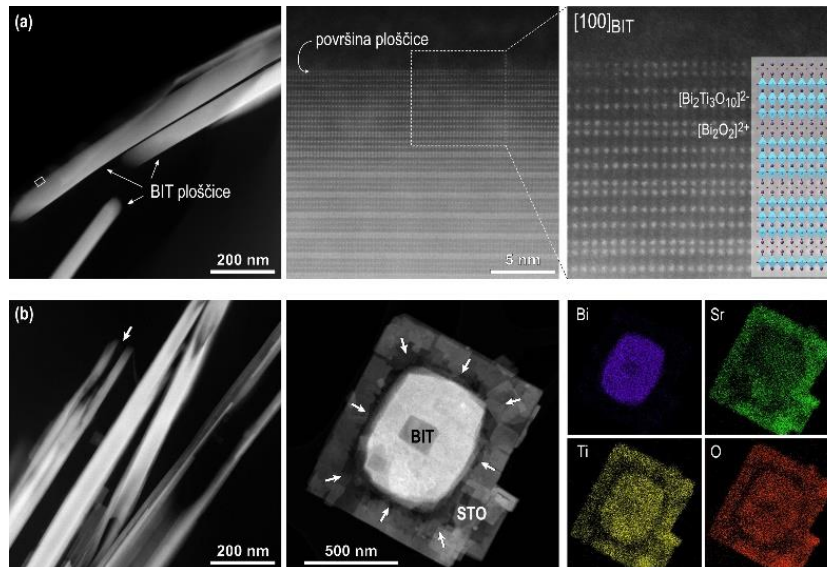
Vir: Ristić. A.; Mazaj. M.; Arčon. I.; Daneu. N.; Zabukovec. L. N.; Gläser. R.; Novak. T. N. *New insights into manganese local environment in MnS-1 nanocrystals. Crystal Growth and Design, 2019, 19, 3130-3138*



Slika 10. (a) Mn-oksadni nanodelci na zeolitnem silikalitu-1 (S-1) z MFI strukturo. (b,c) SAED analiza je pokazala, da so nanodelci hausmanit (Mn₃O₄). (d) HRTEM slika in (e) indeksiran FFT vzorec kristalita, ki je orientiran vzdolž [-131] cone (Daneu N., K9, JEM 2100).

9. Transformacija $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

V sklopu projekta, kjer poteka študija mehanizma transformacije $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanodelcev v SrTiO_3 nanoploščicah (M.ERA-NET 3184 HarvEnPiez; vodja dr. Marjeta Maček Kržmanc) je bila opravljena analiza mehanizma topokemijske transformacije $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) v SrTiO_3 (STO) pod hidrotermalnimi pogoji. Analiza prikazuje BIT ploščice terminirane z $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ plastjo, kjer gre za pretvorbo od roba proti notranjosti ploščic (Slika 11).



Slika 11. TEM analiza mehanizma topokemijske transformacije $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) v SrTiO_3 (STO). (a) Začetne BIT ploščice so terminirane z $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ plastjo. (b) Analiza deno pretvorjenih BIT ploščic je pokazala, da pretvorba poteka od roba proti notranjosti ploščic. (Daneu N., K9, ARM 200F).

ZAPOSLENI

Raziskovalec

1. Prof. Miran Čeh, vodja

Podoktorski sodelavci

2. Dr. Sandra Drev
3. Dr. Jitka Hreščak

Mlajši raziskovalci

4. Andreja Šestan Zavašnik

Strokovna sodelavka

5. Maja Koblar, univ. dipl. fiz.