

## **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. Del centra je v letu 2020 dobil novo podobo. Razlog za preureditev centra je bil nabava dveh novih vrstičnih elektronskih mikroskopov ter zagotovitev boljših pogojev uporabe posameznega mikroskopa za uporabnike in zaposlene (Slika 1 in 2). V okviru Centra delujejo trije vrstični elektronski mikroskopi (SEM) JSM-7600F, Verios G4 HP in Quanta 650, dva presevna elektronska mikroskopa (TEM) JEM-2100 (CO NiN) in JEM-2010F ter oprema za pripravo SEM in TEM vzorcev. Poleg opisane opreme je IJS solastnik mikroskopa JEM-ARM200F (20%), s Cs korektorjem za atomarno ločljivost, lociranega na Kemijskem institutu.

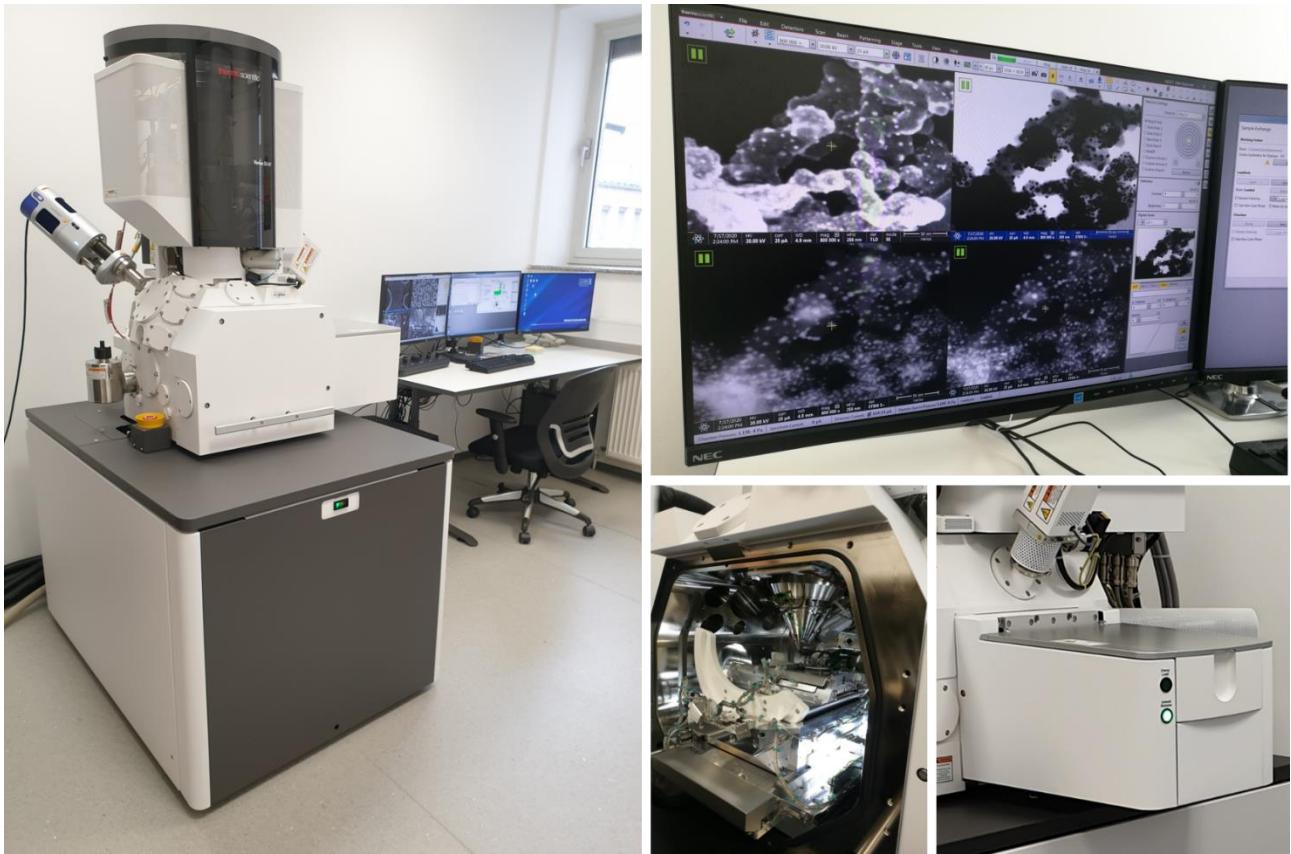


*Slika 1. Končna podoba CEMM prostorov.*



*Slika 2. Nov prostor za mikroskop JSM-7600F.*

V letu 2020 smo pričeli z učenjem operaterjev na novem vrhunskem visokoločljivostnem vrstičnem elektronskem mikroskopu Verios G4 HP, Thermo Fisher Scientific (Slika 3). Mikroskop je edini te vrste v tem delu Evrope in omogoča ekstremno visoko ločljivost pri nizkih vzbujevalnih napetostih. Odlikuje ga tudi avtomatsko vstavljanje vzorca, možnost opazovanja neprevodnih vzorcev, in izjemen Z-kontrast tudi pri nizkih napetostih. Poleg visokoobčutljivega EDXS detektorja je mikroskop opremljen z najsodobnejšim detektorjem za presevno mikroskopijo (STEM).



*Slika 3. Mikroskop Verios 4G HP.*

Prav tako smo v letu 2020 začeli z učenjem operaterjev na novem vrstičnem elektronskem mikroskopu Quanta 650, Thermo Fisher Scientific (Slika 4). Glavna značilnost tega mikroskopa je, da je operativen v treh vakuumskih območjih, ki se dosežejo preko diferencialnega črpanja. To omogoča preiskavo širokega izbora materialov, tako prevodnih kot neprevodnih. Kolona omogoča delo tudi pri zelo nizkih energijah (200 eV).



*Slika 4. Mikroskop ESEM Quanta 650.*

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. Vrstični elektronski mikroskopi v centru so opremljeni 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. Oprema mikroskopa Verios 4G HP omogoča opazovanje morfologije

- nanodelcev in vzorcev izredno občutljivih na dozo elektronov ter opazovanje presevnih vzorcev (STEM). Mikroskop Quanta 650 omogoča opazovanje večjih, prevodnih ali neprevodnih vzorcev.
- 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, 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.

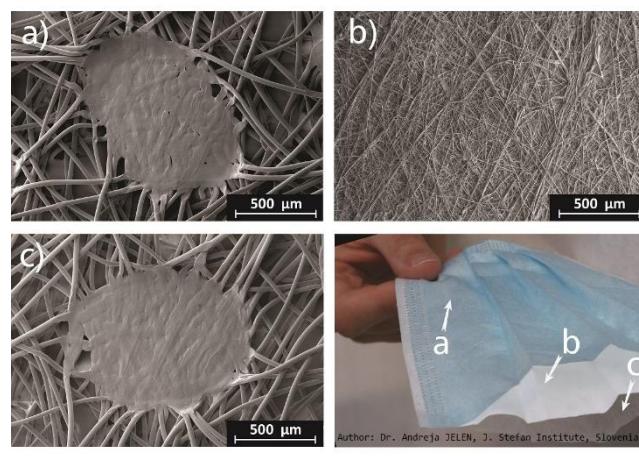
### **Primeri mikrostrukturnih in nanostrukturnih analiz opravljenih na opremi CEMM**

Primere uporabe različnih tehnik elektronske mikroskopije pri strukturni in kemijski karakterizaciji materialov so prispevali operaterji odsekov IJS in zaposleni v CEMM.

#### **1. Analiza polipropilenskih membran obraznih mask**

Opravljena je bila študija sterilizacije polipropilenskih membran v obraznih maskah, ki so jih predhodno ionizirali (Slika 5).

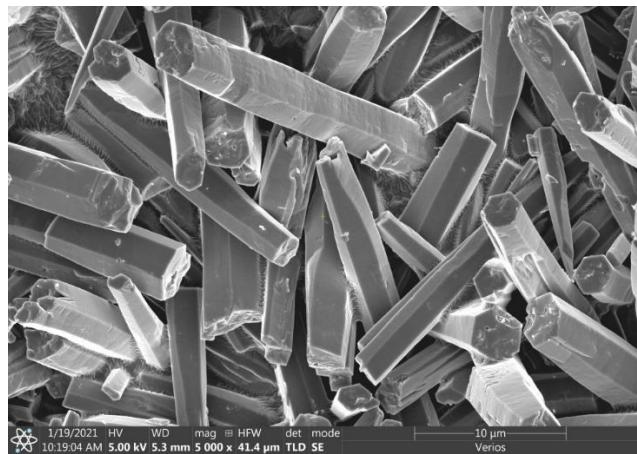
*Vir: Pirker, L.; Pogačnik Kranjc, A.; Malec, J.; Radulović, V.; Gradišek, A.; Jelen, A.; Remškar, M.; Mekjavić, I.B.; Kovač, J.; Miran, M.; Snoj, L. Sterilization of polypropylene membranes of facepiece respirators by ionizing radiation. Journal of membrane science, 2021, 619, 118756*



*Slika 5. SEM slika membrane v obrazni maski (Jelen A., F5, JSM-7600F).*

#### **2. Analiza aragonita CaCO<sub>3</sub>**

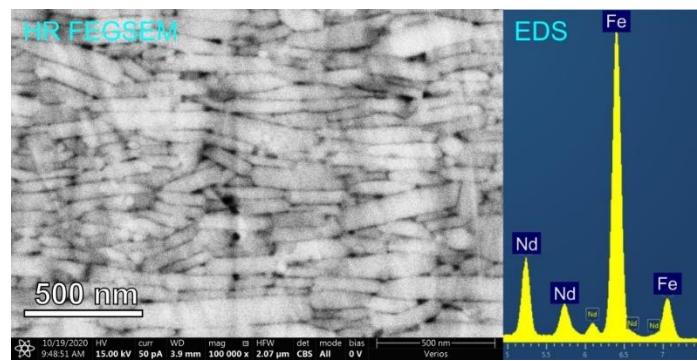
Na vrstičnem elektronskem mikroskopu je bila opravljena analiza vode iz aparata za vodo. Analiza je pokazala prisotnost kristalov aragonita CaCO<sub>3</sub> (Slika 6).



Slika 6. SEM slika kristalov aragonita  $\text{CaCO}_3$  (Samardzija Z., K7, Verios 4G HP).

### 3. NdFeB magnet

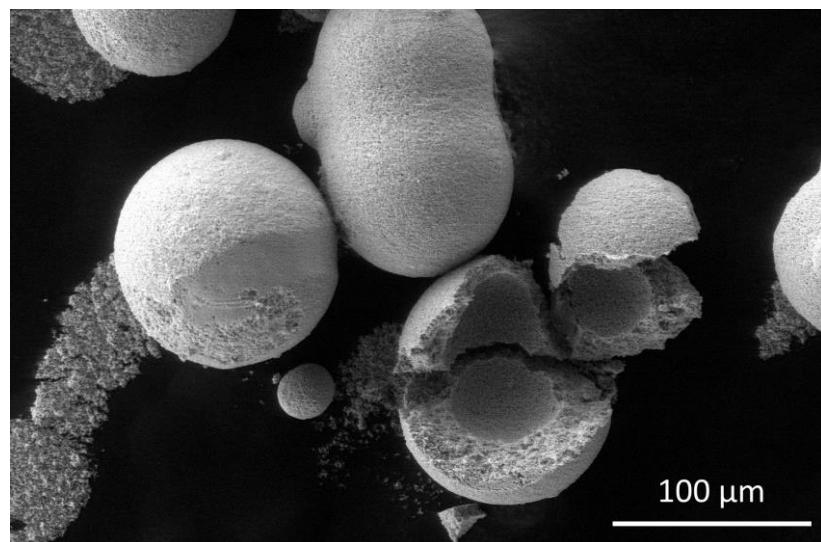
Analiza magneta NdFeB je pokazala preferenčno usmerjenost zrn. Zrna so izredno majhna, pod 1 mikrometrom. (Slika 7).



Slika 7. Visoko resolucijska BSE slika in EDS analiza teksturiranih zrn v NdFeB magnetu (Samardzija Z., K7, Verios 4G HP).

### 4. Granulat

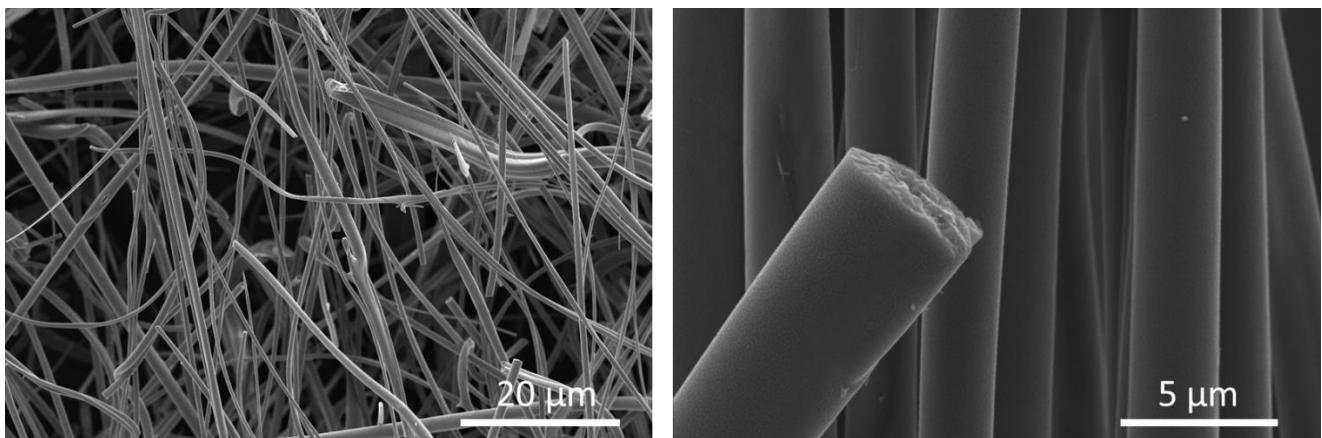
Notranja struktura granulata. Posnetek je bil narejen brez naprševanja vzorca (Slika 8).



Slika 8. SE SEM posnetek granulata v nizkem vakuumu (Bernik S., K7, Koblar M, CEMM, Quanta 650).

## 5. Vlakna

Posnetki polimernih vlaken v okviru študije razgradnje mikroplastike (Slika 9).

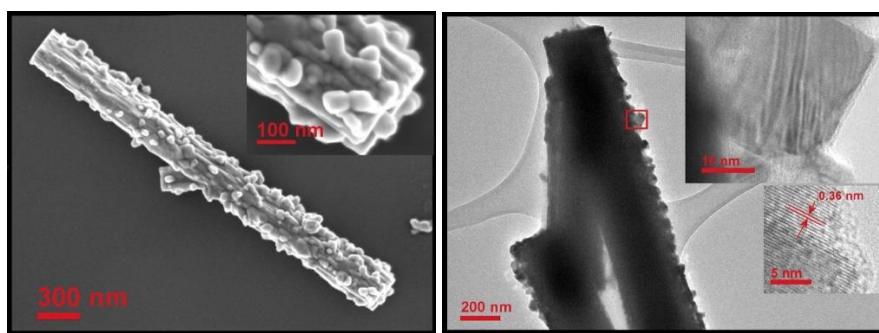


Slika 9. SEM slika vlaken (Radoševič T., K9, Koblar M, CEMM, Quanta 650).

## 6. $\text{WO}_3$ nanožičke z $\text{IrO}_2$ delci

Opravljena je bila SEM in TEM študija  $\text{WO}_3$  nanožičk, ki so oplaščene z  $\text{IrO}_2$  nanodelci, glede na različne sinteze postopke in glede na različno koncentracijo kristaliničnih  $\text{IrO}_2$  nanodelcev na  $\text{WO}_3$  nanožičkah (Slika 10).

Vir: Navarrete. E.; Bittencourt. C.; Umek. P.; Cossement. D.; Guell. F.; Llobet. E. Tungsten trioxide nanowires decorated with iridium oxide nanoparticles as gas sensing material. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 812, 152156-1-152156-9

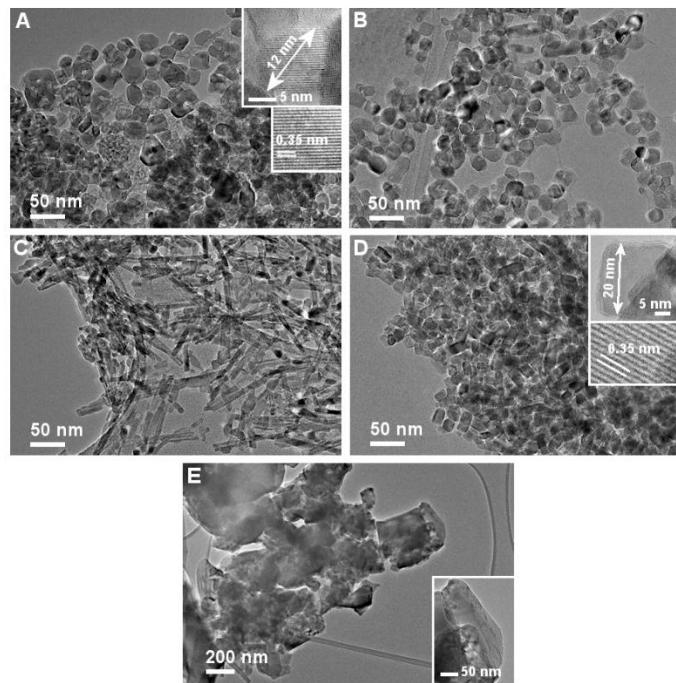


Slika 10. SEM in TEM posnetek  $\text{WO}_3$  nanožičk oplaščeni z  $\text{IrO}_2$  nanodelci (Umek P., F5, JEM-2100).

## 7. Študija vpliva lastnosti nanodelcev $\text{TiO}_2$ na vnetje pljuč

V okviru preiskav vpliva fizikalno kemijskih lastnosti nanodelcev na vnetje pljuč, so bile opravljene TEM analize nanodelcev in nanocevk  $\text{TiO}_2$ , nanokuboidov ter kvarca (Slika 11).

Vir: Danielsen. P.; Štrancar. J.; Umek. P.; Koklič. T.; Garvas. M.; et al. Effects of physicochemical properties of  $\text{TiO}_2$  nanomaterials for pulmonary inflammation, acute phase response and alveolar proteinosis in intratracheally exposed mice. *Toxicology and applied pharmacology*, 2020, 386, 114830-1-114830-18

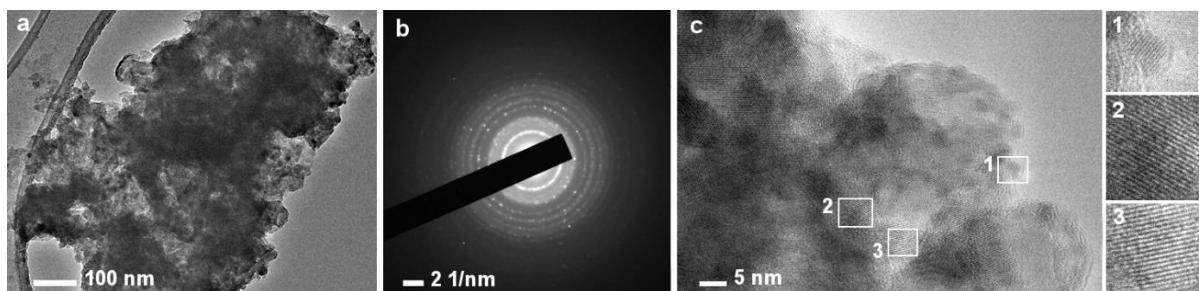


Slika 11. TEM posnetki komercialnih  $TiO_2$  vzorcev (A, B) na laboratorijski skali sintetiziranih  $TiO_2$  nanocevk in nanokubidov (C, D) ter komercialnega vzorca kvarca DQ12 (Umek P., F5, JEM-2100).

## 8. TEM študija Zn-Al hidroksida

V TEM je bila opravljena študija morfoloških značilnosti plastovitega Zn-Al hidroksida z Mo-dopiranimi nanodelci  $TiO_2$  v medplastnem prostoru, ki se uporablja pri katalitskih procesih. (Slika 12).

*Vir: Cerc Korošec. R.; Miljević. B.; Umek. P.; Bergh. J. M. van der.; Vučetić. S.; Ranogajec. J. Photocatalytic self-cleaning properties of Mo: $TiO_2$  loaded Zn-Al layered double hydroxide synthesised at optimised pH value for the application on mineral substrates. Ceramics international, 2020, 46, 6756-6766*

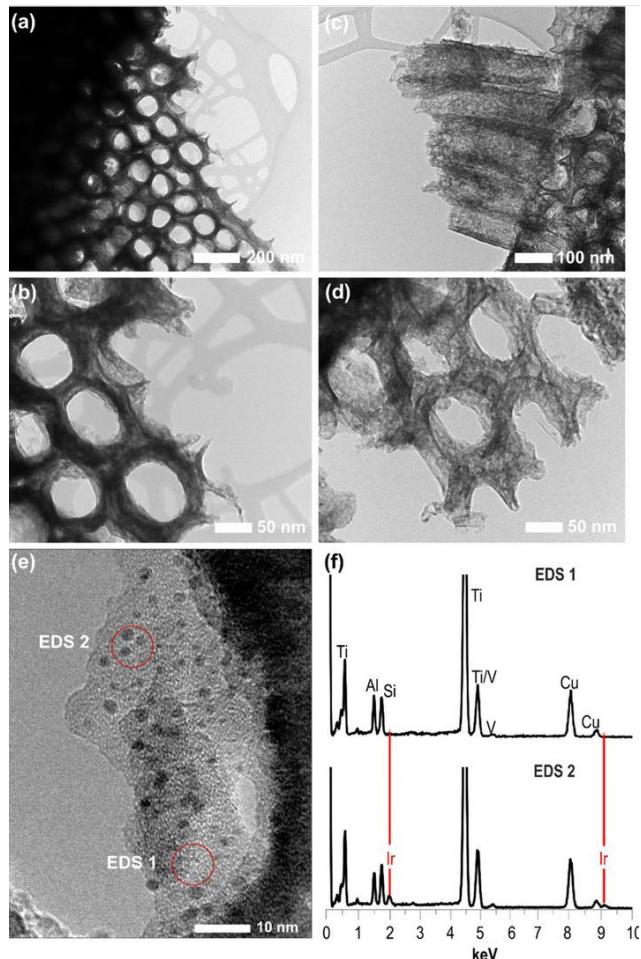


Slika 12. TEM študija plastovitega dvojnega Zn-Al hidroksida z Mo-dopiranimi nanodelci  $TiO_2$  v medplastnem prostoru (Umek P., F5, JEM-2100).

## 9. TEM študija TiON nanocevk

V TEM je bila opravljena študija TiON nanocevk znotraj katerih so se ujela zrna Ir. Analiza TiON je pripravljena k zaključku študije vpliva kovinskega Ir znotraj TiON nanocevk na povečanje učinkovitosti katalitskih reakcij (Slika 13).

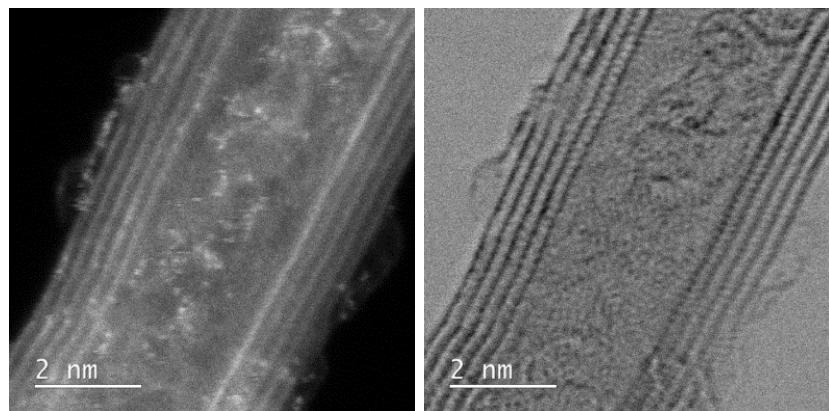
Vir: Bele, M.; Jovanovič, P.; Marinko, Ž.; Drev, S.; Šelih, V. S.; Kovač, J.; Gaberšček, M.; Koderman Podboršek, G.; Dražić, G.; Hodnik, N.; Kokalj, A.; Suhadolnik, L. Increasing the oxygen-evolution reaction performance of nanotubular titanium oxynitride-supported Ir nanoparticles by a strong metal-support interaction. *ACS Catalysis*, 2020, 10, 13688-13700



Slika 13. TEM slika TiON nanocevk: (a, b, d) pogled z vrha in (c) stranski pogled nanocevk. (e) TEM slika TiON nanocevke z Ir nanodelci (f) in pripradajoča EDS analiza (Drev S., CEMM, JEM-2010F).

## 10. Adsorbcija cinka na površini ogljikove nanocevke

V TEM je bila opravljena študija položaja cinkovih atomov in skupkov atomov absorbiranih na površini ogljikove nanocevke. Narejena je bila HAADF in BF STEM analiza (Slika 14).

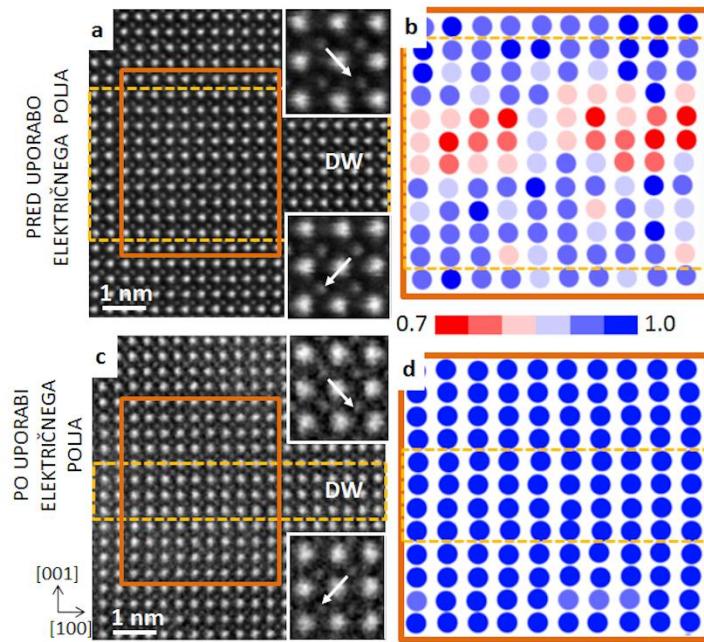


*Slika 14. HAADF in BF STEM slika cinkovih atomov in skupkov atomov na površini ogljikove nanocevke (Makovec D., K8, JEM-ARM200F).*

## 11. Defekti v domenskih stenah $\text{BiFeO}_3$

TEM analiza prikazuje vpliv zunanjega električnega polja na prerazporeditev defektov na domenskih stenah (DWs) v  $\text{BiFeO}_3$ , na atomski skali. Narejeni sta bili (HAADF) STEM sliki DWs s pripadajočima grafoma porazdelitve normaliziranih intenzitet kolon Bi pred in po uporabi električnega polja. Analiza intenzitet je bila narejena na področjih, označenih s oranžnim kvadratom. Zmanjšanje intenzitet kolon Bi znotraj DW v začetnem vzorcu kaže na prisotnost vakanc na mestih Bi. V nasprotju, po uporabi električnega polja, ni bilo zaslediti kopičenja Bi vakanc na novo nastalih domenskih stenah. (Slika 15).

*Vir: Benčan, A.; Dražić, G.; Uršič Nemevšek, H.; Komelj, M.; Rojac, T. Domain-wall pinning and defect ordering in  $\text{BiFeO}_3$  probed on the atomic and nanoscale. Nature communication, 2020, 11, 1762-1-1762-8*



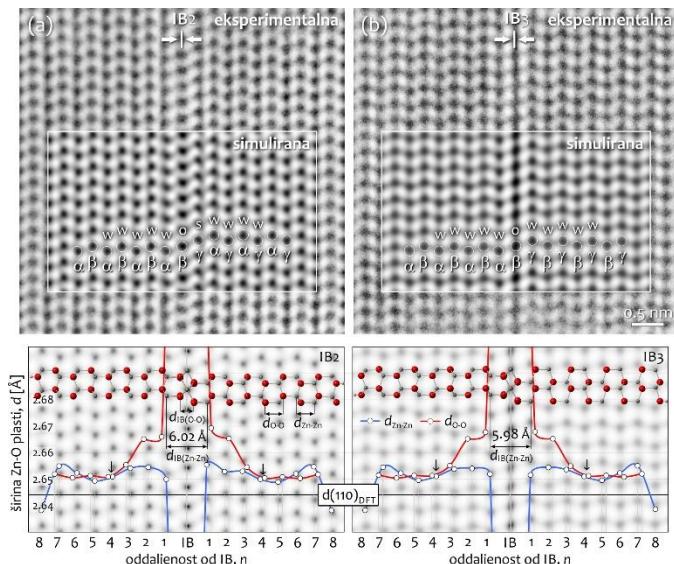
*Slika 15. HAADF STEM slika domenske stene v  $\text{BiFeO}_3$  (Bencan A., Dražić G., K5, KI, JEM-ARM200F).*

## 12. Določitev strukture inverznih mej v $\text{ZnO}$ z uporabo DFT in HRTEM

Raziskave obsegajo natančno določitev strukture posebnih mej z uporabo *ab-initio* računov (DFT) in visokoločljivostne elektronske mikroskopije (HRTEM). Prikazani sta dve strukturi inverzne meje (IB) v  $\text{ZnO}$ , dopiranem z  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : doslej poznana (Rečnik in sod. 2001), ki temelji na enojni sfaleritni napaki zlaganja v

wurtzitu, in nova, stabilnejša, z DFT analizo napovedana struktura, ki temelji na dvojni zlogovni napaki (Ribić *in sod.* 2020). Kombinacija eksperimentalnega in računskega pristopa omogoča določanje strukturnih detajlov z zanesljivostjo pod 1 pm. Delo je rezultat sodelovanja med Inštitutom za multidisciplinarne raziskave v Beogradu in Institutom Jožef Stefan v Ljubljani (Slika 16).

*Vir:* Ribić, V.; Rečnik, A.; Komelj, M.; Kokalj, A.; Branković, Z.; Zlatović, M.; Branković, G.; New inversion boundary structure in Sb-doped ZnO predicted by DFT calculations and confirmed by experimental HRTEM. *Acta Materialia*, 2020, 199, 633-648

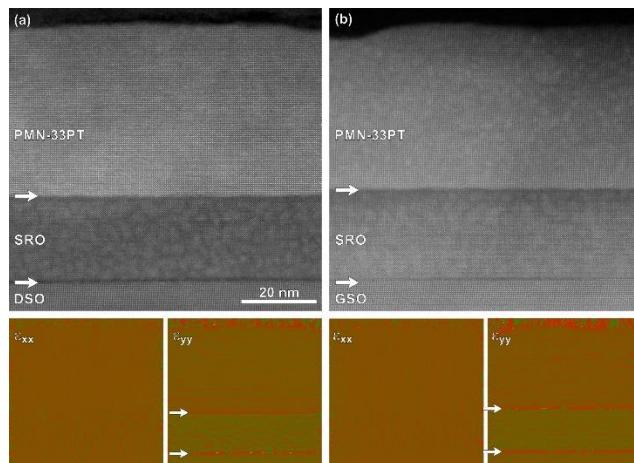


Slika 16. Dve strukturi inverzne meje (IB) v ZnO, dopiranem z Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) doslej poznana (Rečnik *in sod.* 2001), ki temelji na enojni sfaleritini napaki zlaganja v wurtzitu, in (b) nova, stabilnejša, z DFT analizo napovedana struktura, ki temelji na dvojni zlogovni napaki (Ribić *in sod.* 2020) (Rečnik, A., Ribić, V., K7, JEM-2010F).

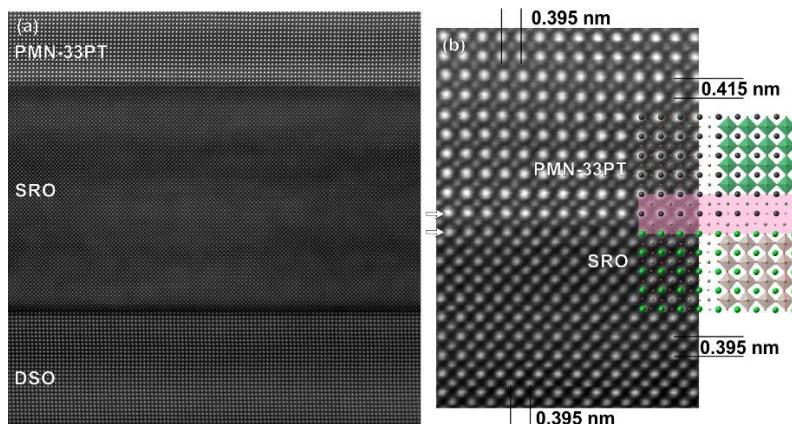
### 13. Analiza feroelektričnih heterostruktur

Opravljena je bila študija rasti in možnih efektov napetosti na feroelektrične domene v epitaksialnih heterostrukturah (Slika 17 in 18).

*Vir:* Belhadi, J.; Gabor, U.; Uršič, H.; Daneu, N.; Kim, J.; Tian, Z.; Koster, G.; Martin, LW.; Spreitzer, M. Growth mode and strain effect on relaxor ferroelectric domain in epitaxial 0.67Pb(Mg1/3Nd2/3)O3-0.33PbTiO3/SrRuO3 heterostructures. *RSC Adv.*, 2021, 11, 1222-1232



*Slika 17. (a) Presek heterostruktur  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$  (a) in  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{GdScO}_3$  (b) ter GPA analiza 'in-plane' ( $\varepsilon_{xx}$ ) in 'out-of-plane' ( $\varepsilon_{yy}$ ) mrežnih razdalj (Daneu N., K9, JEM-ARM200F).*



*Slika 18. (a) Filtrirana HAADF-STEM slika  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$  heterostrukture ki kaže neprekinjen potek atomskih ravnin od substrata preko obeh kontaktnih ravnin brez prisotnosti dislokacij. DSO-SRO kontakt je oster in sledi eni atomski ravnini, medtem ko so na SRO/PMN-33PT kontaktu vidni stopničasti prehodi v sosednjo atomsko ravnino, prav tako je verjetno atomsko mešanje na A- in B-mestih. (b) Lokalna atomska struktura SRO/PMN-33PT heterostrukture, pri čemer se SRO plast zaključi na B-plasti ( $\text{RuO}_2$ ), PMN-33PT plast pa se začne z A-plastjo ( $\text{PbO}$ ). Lokalne spremembe nagibov  $\text{RuO}_6$  in morda tudi  $((\text{Mg}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{Ti}_{3/9})\text{O}_6)$  oktaedrov na kontaktu so verjetne (območje označeno z rožnato barvo). (Daneu N., K9, JEM-ARM200F).*

## ZAPOSLENI

1. Prof. Miran Čeh, vodja
2. Dr. Sandra Drev
3. Dr. Jitka Hreščak
4. Andreja Šestan Zavašnik, dipl. inž. kem. inž.
5. Maja Koblar, univ. dipl. fiz.