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 delujejo štirje vrstični elektronski mikroskopi (JSM-7600F, Verios G4 HP, Quanta 650, JSM-5800), dva presevna elektronska mikroskopa (JEM-2100 (CO NiN) in JEM-2010F) ter oprema za pripravo SEM in TEM vzorcev. Poleg navedene opreme je IJS solastnik mikroskopa JEM-ARM200F (20%) s Cs korektorjem za atomarno ločljivost, lociranega na Kemijskem institutu.



Slika 1. Prostori Centra za elektronsko mikroskopijo in mikroanalizo (CEMM).



Slika 2. Vrstični elektronski mikroskop JSM-7600F.

Visokoločljivostni vrstični elektronski mikroskop Verios G4 HP (Thermo Fisher Scientific) (Slika 3) je edini tovrstni mikroskop v tem delu Evrope in omogoča ultimativno slikovno ločljivost pri nizkih vzbujevalnih napetostih. Zaradi visoke slikovne ločljivosti pri nizkih vzbujevalnih napetostih je možno opazovati neprevodne vzorce. Poleg občutljivega EDXS detektorja je mikroskop opremljen tudi z najsodobnejšim detektorjem za presevno vrstično elektronsko mikroskopijo (STEM).



Slika 3. Vrstični elektronski mikroskop Verios 4G HP.

Vrstični elektronski mikroskop Quanta 650, Thermo Fisher Scientific (Slika 4) je operativen v treh vakuumskih območjih, ki se dosežejo z diferencialnim črpanjem, kar omogoča preiskavo širokega izbora materialov, tako prevodnih kot tudi neprevodnih.



Slika 4. Vrstični elektronski mikroskop ESEM Quanta 650.

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

Vrstična elektronska mikroskopija se uporablja za opazovanje morfologije in strukture površin materialov, kot tudi za preiskave mikrostruktur in določevanje kemijske sestave materialov. V okviru CEMM se prvenstveno preiskujejo keramični materiali (polikristalinični oksidi), številni 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. Mikroskop Verios 4G HP pa omogoča opazovanje morfologije vzorcev, ki so občutljivi na dozo elektronov ter opazovanje vzorcev v presevnem načinu (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 materialov 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 raztopljene farmacevtske učinkovine

Na vrstičnem elektronskem mikroskopu Verios 4G HP je bila opravljena analiza raztopljene učinkovine v SEM načinu, STEM načinu svetlega polja in STEM načinu HAADF (Slika 5).



Slika 5. Posnetek raztopljene učinkovine a) SEM način b) STEM način svetlega polja c) STEM način temnega polja (Jitka Hreščak, CEMM, SEM Verios G4 HP).

2. Analiza drsne ploskve tekaške smučke

Opravljena je bila analiza polimernih premazov za smuči. Delo je nastalo v sodelovanju s Fakulteto za tehnologijo polimerov iz Slovenj Gradca in Smučarske zveze Slovenije (Slika 6).

Vir: M. Plesnik, diplomsko delo, 2021. 56 str.



Slika 6. SEM posnetka drsne površine tekaške smučke. Pred (leva slika) in po nanosu (desna slika) premaza za suh sneg (Polona Umek, IJS-F5, Miha Plesnik).

3. Silanska 'snežinka'

SEM posnetek polikondenzacije silana na stekleni podlagi (Slika 7).



Slika 7. SEM posnetek silanske 'snežinke' (Darja Lisjak, K8).

4. Nanopalčke rutila

SEM posnetek zaključka nanopalčke rutila. Slika je bila posneta pri 200.000-kratni povečavi na vrstičnem elektronskem mikroskopu Verios 4G HP (Slika 8).



Slika 8. SEM posnetek nanopalčke rutila (Zoran Samardžija, K7, FEGSEM Verios G4 HP).

5. SEM karakterizacija nanokompozita na osnovi grafena in nanokroglic iz polipirola

Morfološke značilnosti PPy@Graphene z uporabo presevne elektronske mikroskopije (HRTEM) (JEM 2100, JEOL Ltd.) in vrstične elektronske mikroskopije (AG-Ultra 55, Zeiss) so prikazane na sliki 9.

Vir: J. Casanova-Chafer, P. Umek, S. Acosta, C. Bittencourt, E. Llobet, ACS applied materials & interfaces, ISSN 1944-8244, 2021, vol. 13, 34, str. 40909%40921.



Slika 9. Zgoraj: TEM in SEM slika čistega grafena. Vstavek na TEM sliki prikazuje plastno strukturo grafena. Spodaj levo: SEM slika nanokroglic polipropilena. Spodaj desno: SEM slika kompozita. Rdeči okvirji na sliki pomagajo opaziti nanokroglice polipropilena vgnezdene v grafenu (Polona Umek, IJS-F5, AG-Ultra 55, Jeol JEM-2100).

6. Morfološka karakterizacija nanostruktur WS2

Posnetki morfologije in strukture WS_2 nanostruktur s tehnikama vrstične elektronske mikroskopije (Quanta 600) in presevne elektronske mikroskopije so prikazani na Sliki 10.

Vir: A. Alagh, F.E. Annanouch, P. Umek, C. Bittencourt, A, Sierra-Castillo, E. Haye, J.F. Colomer, E. Llober, Sensors and actuators. B, Chemical, 2021, vol. 326, str. 128813-1-128813-11.



Slika 10. Levo: TEM slika nanoigle WS₂, ki v dolžino seže 800 nm. Sredina: trikotna plast WS₂, ki raste iz najdaljše stranice nanoigle WS₂. Bel kvadrat na sliki prikazuje območje HRTEM slike (spodnji vstavek), zgornji vstavek je pripadajoča FFT slika HRTEM slike. Desno: HRTEM slika konca nanoigle WS₂ (Polona Umek, IJS-F5, Quanta 600, JEM 2100).

7. Feroelektrične domene v keramiki

Feroelektrične domene v keramiki Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.4PbTiO₃ pred in po ex-situ polarizaciji v električnem polju ~10 kV/cm (Slika 11).

Vir: M. Otoničar et al., Open Ceramics, 7 (2021), 100140





Slika 11. SEM slika feroelektrične domene v keramiki Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.4PbTiO₃ pred (levo) in po ex-situ polarizaciji (desno) (Mojca Otoničar, K5).

8. EDS analiza plasti Ti/V v večplastni keramični komponenti

Ploskovna EDS analiza Ti/V plasti znotraj večplastne keramične komponente in analiza difuzije posameznih elementov med posameznimi plastmi je prikazana na Sliki 12.



Slika 12. EDS ploskovna analize večplastne keramične komponente (Sandra Drev., CEMM, JEM-ARM200F).

9. STEM analiza LSCO/(100)LSGM tankega filma

HAADF STEM in ABF STEM posnetki LSCO tankega filma na LSGM substratu, ki je bil pripravljen s PLD tehniko. Meja med tankim filmom in substratom (t.i. free zone območje) pri večji povečavi je prikazana na Sliki 13.



Slika 13. HAADF STEM and ABF STEM posnetki vmesnega pasu v LSCO/(100)LSGM tankem filmu (Sandra Drev, CEMM, JEM-ARM200F).

10. Nanodelci CeO₂

TEM analiza nanodelcev CeO₂, iz sladkovodnih kozic je pokazala, da ni večjih razlik med originalnimi delci in radiološko označenimi CeO₂ nanodelci (Slika 14).

Vir: S. Schymura, I. Rydkin, S. Uygan, S. Drev, R. Podlipec, T. Rijavec, A. Mansel, A. Lapanje, K. Franke, M. Strok, Environmental Science Nano, 2021, 8, 1934



Slika 14. TEM posnetek nanodelcev CeO₂, (zgoraj desno) neobdelani delci CeO₂, (spodaj levo) nanodelci [Ce-141]CeO₂ in (spodaj desno) nanodelci [Ce-139/Ce-141]CeO₂ (Sandra Drev, CEMM, JEM-2100).

11. Študija inverzne meje v ZnO z dodatkom Sn

Kvantitativna HRTEM študija s Sn bogate inverzne meje v ZnO prikazuje dve različni razporeditvi kationov kratkega dosega v IB-ravnini. Kationske razporeditve (trakovi in cikcak) nadzoruje sama kemija IB ter 6-števna simetrija oktaedrskega IB-sloja (Slika 15).

Vir: Ribić et al., Acta materialia, 53 (2021), 237-252.



Slika 15. TEM posnetek Sn bogate inverzne meje v ZnO. (a) HRTEM posnetek z razvidno kationsko razporeditvijo po IB-ravnini. Simulacija HRTEM posnetkov bazirana na (b) cikcak in (c) trakovi kationski razporeditvi. (Tina Radošević, F7/F9, Vesna Ribić).

12. TEM študija Pt/STO

HAADF-STEM posnetek meje med Pt in STO s superimpozicijo strukturnega modela in uklonskim posnetkom iz medfaznega področja (Slika 16).



Slika 16. HAADF-STEM posnetek medfaznega področja Pt/STO s superimpozicijo strukturnega modela vzdolž [110]_{Pt} in [110]_{STO}. Atomi Pt, Sr in Ti so prikazani v rdeči, zeleni in modri barvi. (b) Ustrezen FFT vzorec je pridobljen iz označenega območja (a) (Sorour Semsari Parapari, K7).

13. TEM študija intermetalne zlitine Al₁₃Co₄

Visokoločljivostni HAADF-STEM posnetek intermetalne zlitine Al₁₃Co₄, ki prikazuje pozicijo atomov v strukturi (Slika 17).



Slika 17. HAADF-STEM posnetek intermetalne zlitine Al₁₃Co₄ (Sorour Semsari Parapari, K7).

14. TEM študija kristala wulfenita (PbMoO₄)

Visokoločljivostni HAADF-STEM posnetek kristala wulfenita (PbMoO₄). Težji Pb atomi so razvidni kot pike z višjo intenziteto (Slika 18).



Slika 18. Atomsko razrešena slika HAADF-STEM kristala Wulfenita (PbMoO₄). Atomi Pb in Mo so vidni kot večje oziroma manjše pike (Sorour Semsari Parapari, K7).

ZAPOSLENI

- 1. Prof. Miran Čeh, vodja
- 2. Dr. Sandra Drev
- 3. Dr. Jitka Hreščak
- 4. Andreja Šestan Zavašnik, univ. dipl. inž. kem. inž.
- 5. Petra Drnovšek, dipl. graf. in med. teh.
- 6. Aleksander Učakar, mag. inž. metal. in mater.