

Поглед в наносвета през Трансмисионния електронен микроскоп

Академична лекция на доц. д-р Биляна Георгиева

Лаборатория „Електронна микроскопия“

ИОМТ-БАН

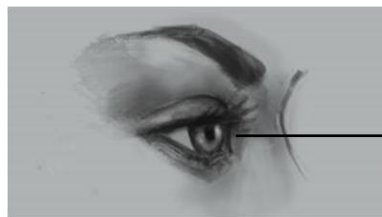
СЪДЪРЖАНИЕ

- ▶ Увод
- ▶ История на електронния микроскоп
- ▶ Устройство и принцип на работа на TEM
- ▶ Режими на работа и информация от TEM-анализа
- ▶ TEM анализ на оксидни материали
- ▶ В света на златните наночастици
- ▶ Методи за получаване на златни наночастици
- ▶ Приложения на златните наночастици
- ▶ „Зелен“ синтез и TEM анализ на златни наночастици
- ▶ Поглед в бъдещето...

Увод

- ▶ Микроскопията е науката, която е съвкупност от методи и техники за визуализация на обекти, които не могат да се видят с невъоръжено око, т.е. тези, които са извън пределите на разделителната способност на нормалното човешко око

Човешкото око



Средна стойност на разделителната способност на човешкото око е 0,176 мм

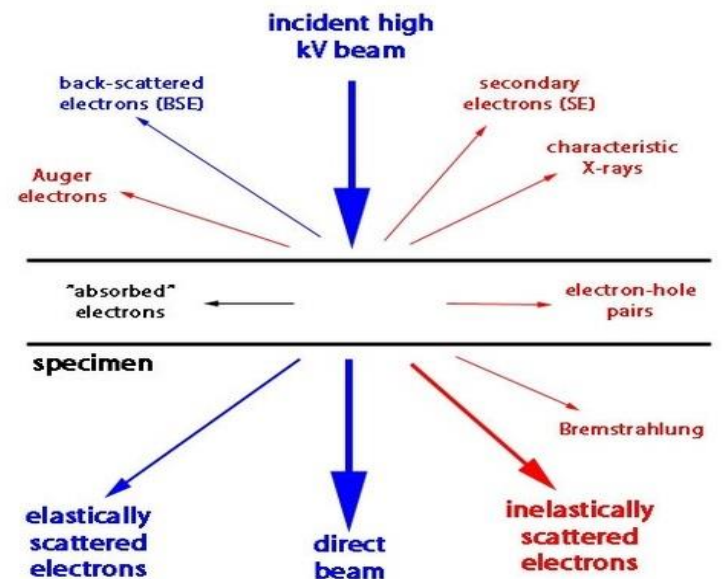
$D = 25 \text{ cm}$

УВОД

Електронната микроскопия използва сноп силно ускорени електрони за създаване на изображение, посредством апарати, наречени електронни микроскопи. Те визуализират морфологията и кристалната микроструктура на материята, както и фазовия състав на изследваните образци.

Какво се случва, когато сноп ускорени електрони попадне върху даден образец?

Трансмисионният електронен микроскоп (ТЕМ) е инструмент за проучване на микро- и нано-света и може да осигури информация за размери от микрони до междуатомни разстояния. В областта на научните изследвания на материалите като цяло и по-точно на нано-материалите, каквито са тънките слоеве (до 100 nm), наночастиците и др., ТЕМ е основен инструмент за тяхната визуализация и охарактеризиране и най-важното, за установяването на връзката между микроструктурата, състава и свойствата на наноматериалите.



modified from Williams & Carter (1996) Fig. 1.3

История

- ▶ Исторически, трансмисионните електронни микроскопи са разработени заради ограниченията в разделителната способност на оптичните микроскопи, което е свързано с дължината на вълната на видимата светлина.
- ▶ Ернст Аббе (1840 – 1905) предполага, че способността да се различи детайл от даден обект е ограничена от дължината на вълната на използваната за визуализиране светлина. Именно това ограничава разделителната способност на оптичския микроскоп до няколко стотин нанометра. За зелената светлина, която е с дължина на вълната по средата на видимия спектър, 550 nm, разделителната способност е около 300nm. С оптически микроскоп най-голямото увеличение, което може да се постигне с перфектна настройка и оптика е около 2000 пъти.

История

- ▶ През 1925 г. Louis de Broglie теоретизира, че електроните са вълни и то с много по-малка дължина на вълната от тази на видимата светлина. Уравнението на de Broglie дава връзката между дължината на вълната на електрона и енергията на ускорение:

$$\lambda = h/mv \qquad \lambda \text{ е в [nm]},$$

- ▶ Енергията на ускорените електрони е равна на кинетичната им енергия:

$$E = eV = m_0 v^2 / 2$$

V: ускоряващо напрежение, e, m_0 и v са съответно заряд, маса на покой и скорост на електрона

- ▶ След комбиниране на двете уравнения, може да се пресметне дължината на вълната на електрона при дадена енергия:

$$p = m_0 v = (2m_0 eV)^{1/2}$$
$$\lambda = h / (2m_0 eV)^{1/2} (\approx 1.22 / V^{1/2} \text{ nm})$$

- ▶ Най-общо казано, от това уравнение може да се пресметне, че при ускоряващо напрежение 100 keV, дължината на вълната е под 4 pm, – 0.004 nm, което е далече по-малко от атомните диаметри, и то без да се отчитат релативистичните ефекти.

История

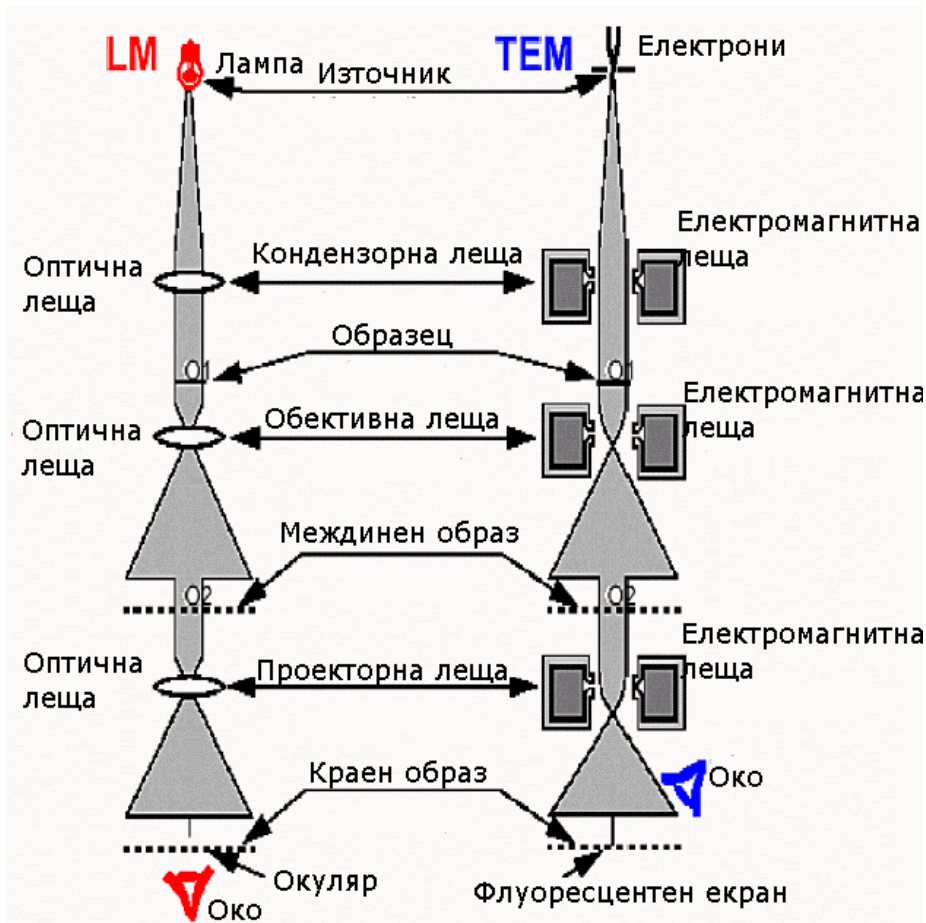
- ▶ През 1927 г. две изследователски групи (Davisson и Germer и Thomson и Reid) независимо провеждат експерименти, свързани с дифракцията на електроните, с което демонстрират вълновия характер на електроните.
- ▶ През 1932 г. Макс Нол и Ернст Руска предлагат идеята за електронен микроскоп. В статията си те демонстрират изображения, получени от инструмент, в който са поставили електромагнитни лещи, разработени от тях.



Първият ТЕМ в музея в гр. Мюнхен

- ▶ През 1939 г. е произведен и първият ТЕМ на фирмата Siemens от Ернст Руска и Бодо фон Бориес.
- ▶ През 1986 г. Ернст Руска получава Нобелова награда по физика.

Устройство и принцип на работа на TEM



Източник на електрони:

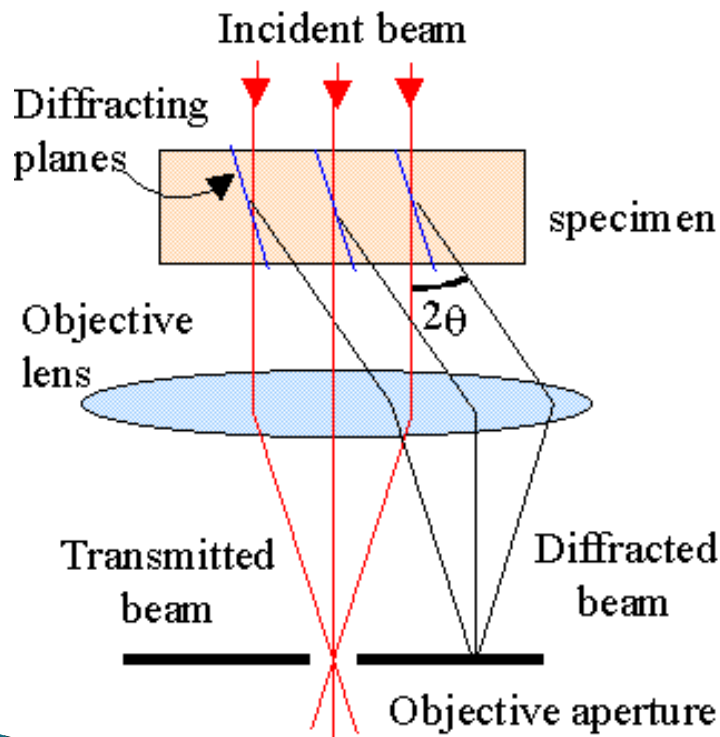
- Нажежаема W жичка – при прилагане на високо напрежение на катода, електроните получават достатъчно енергия под формата на топлина, преодоляват отделителната работа и го напускат

- Кристал от LaB_6 – също е от типа на термичните източници. Отделителната му работа е по-ниска от тази на волфрамовата жичка

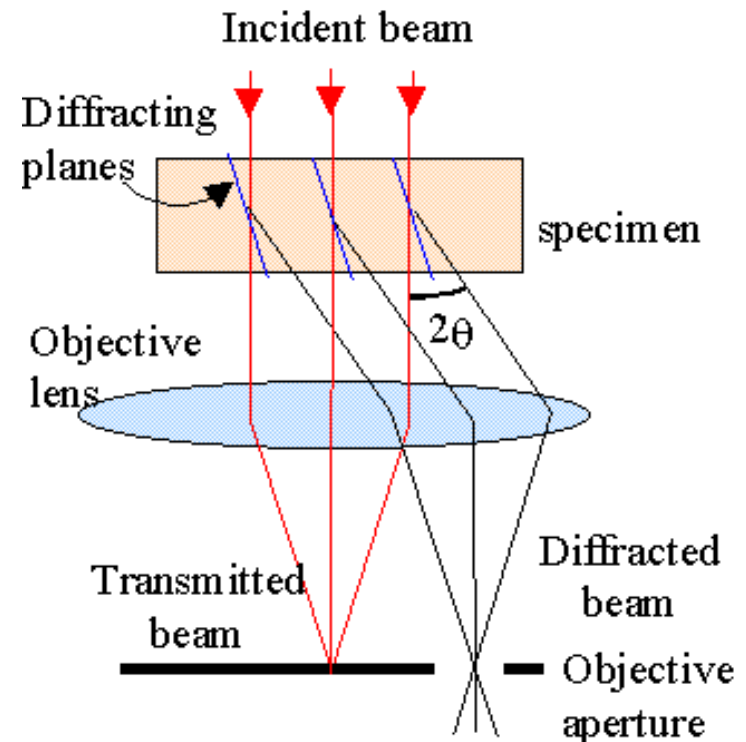
- Пушка с полеви ефект: от W монокристал (студен катод) или W и ZrO_2 като покритие – екстрахирането на електроните става под действие на много силно електрично поле, приложено в непосредствена близост до острието на катода; тунелен ефект

Режими на работа и информация от ТЕМ-анализа

- Светлополева и тъмнополева (Bright Field (BF)/Dark Field (DF)) трансмисионна електронна микроскопия – дават информация за размера и морфологията на обекта, може да се открият области с различна структура, дефекти, междузърнови граници и фази



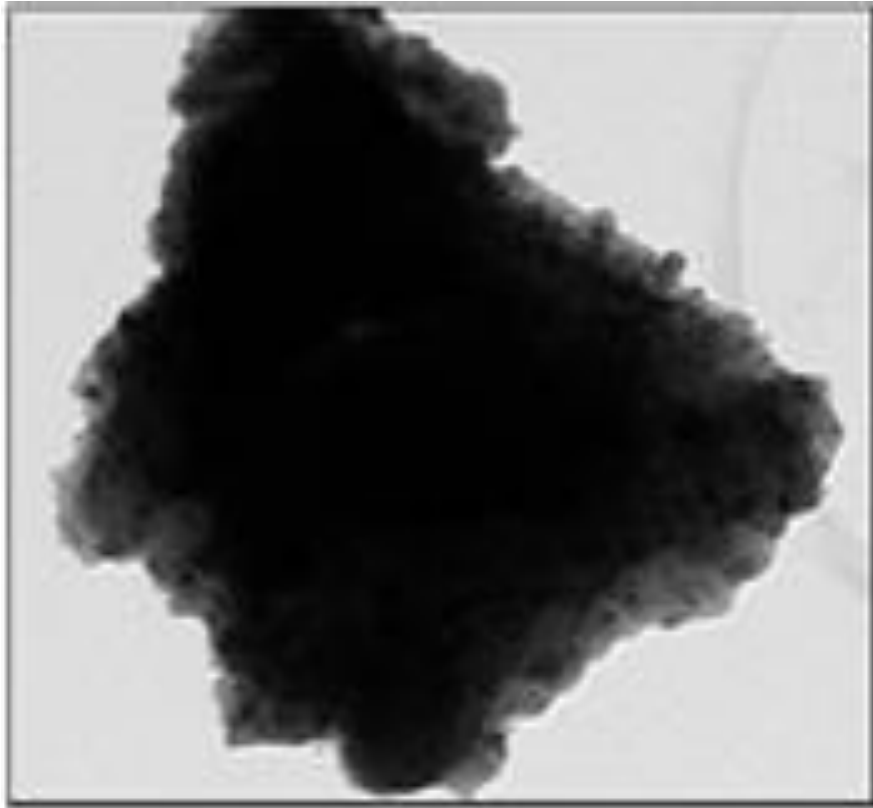
Bright Field Imaging



Off-axis Dark Field

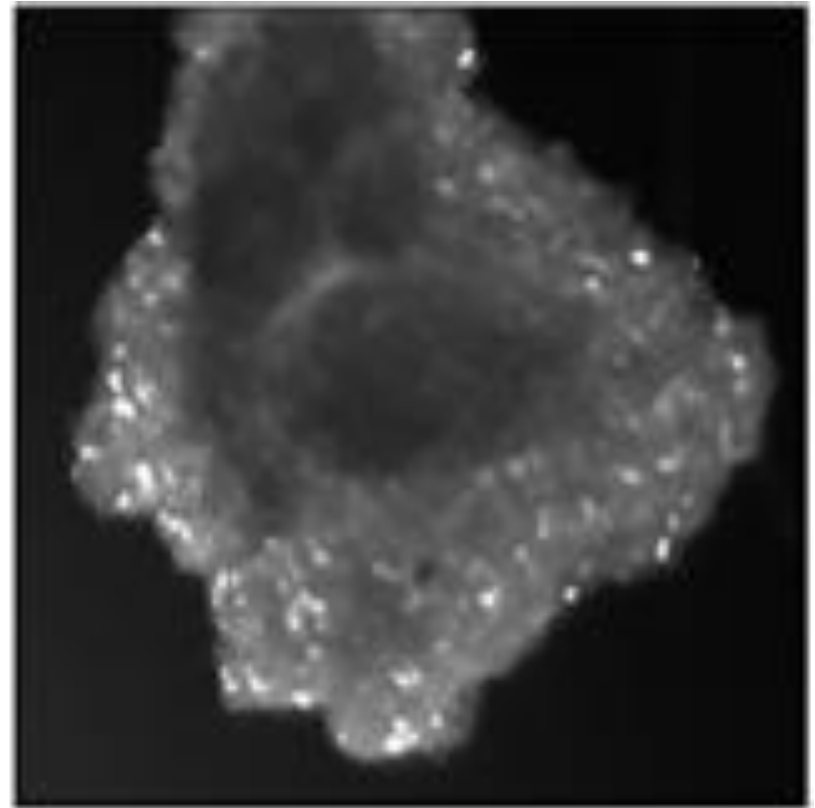
Режими на работа и информация от TEM-анализа

BF-TEM



Al-Cu-Al₂O₃ – нанокомпозит

DF-TEM

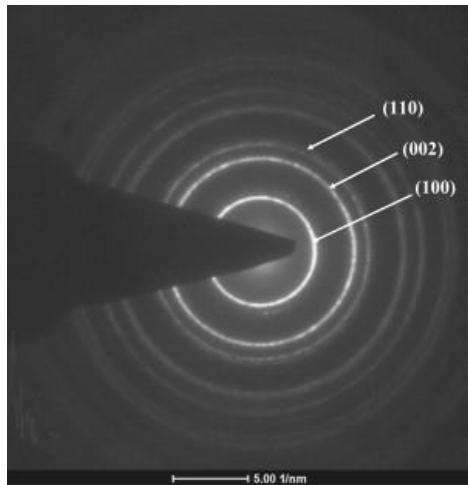


Светлите точки отговарят на Al₂O₃

Режими на работа и информация от TEM-анализа

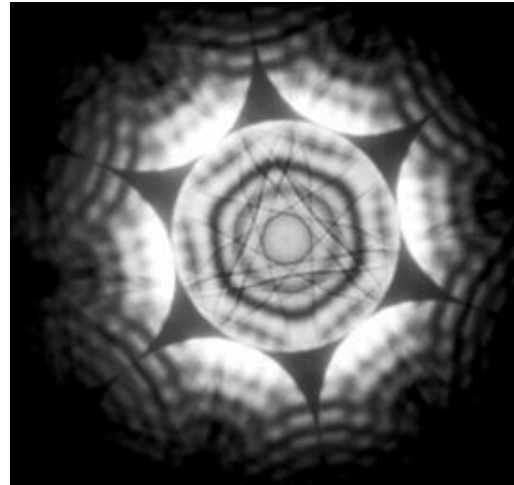
- ▶ Електронна дифракция – три дифракционни режима – SAED, CBED, NBD – прилагат се за получаване на кристалографска информация като параметри на решетката, кристална симетрия и ориентация

SAED



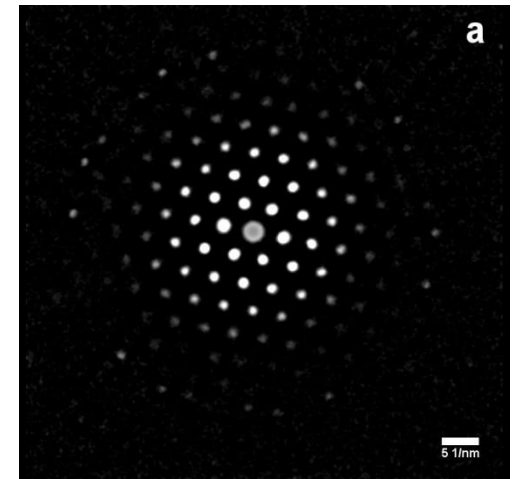
Selected Area Electron Diffraction
Електронна дифракция от избрана област

CBED



Convergent Beam Electron Diffraction
Електронна дифракция в сходящ сноп

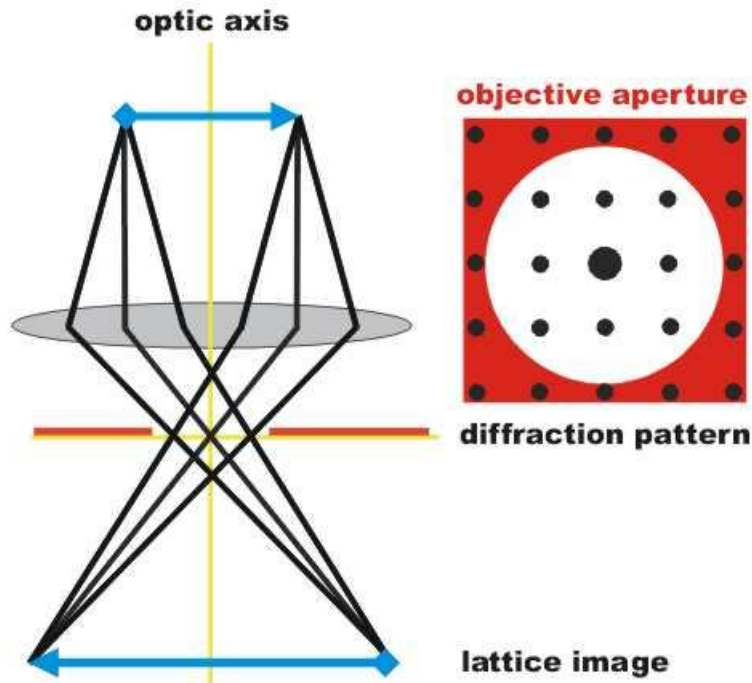
NBD



Nano beam diffraction
Дифракция със силно свит сноп – нано

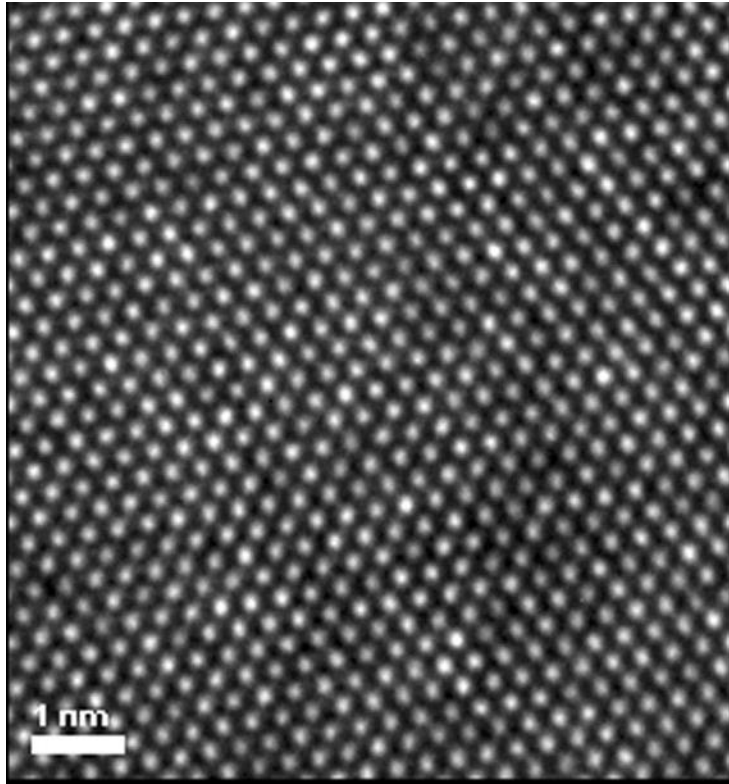
Режими на работа и информация от TEM-анализа

- ▶ TEM с висока разделителна способност (HRTEM) – позволява получаването на изображения с много висока разделителна способност, които директно могат да бъдат свързани със структурата; визуализация на дефекти и интерфейси и междуплоскостни разстояния

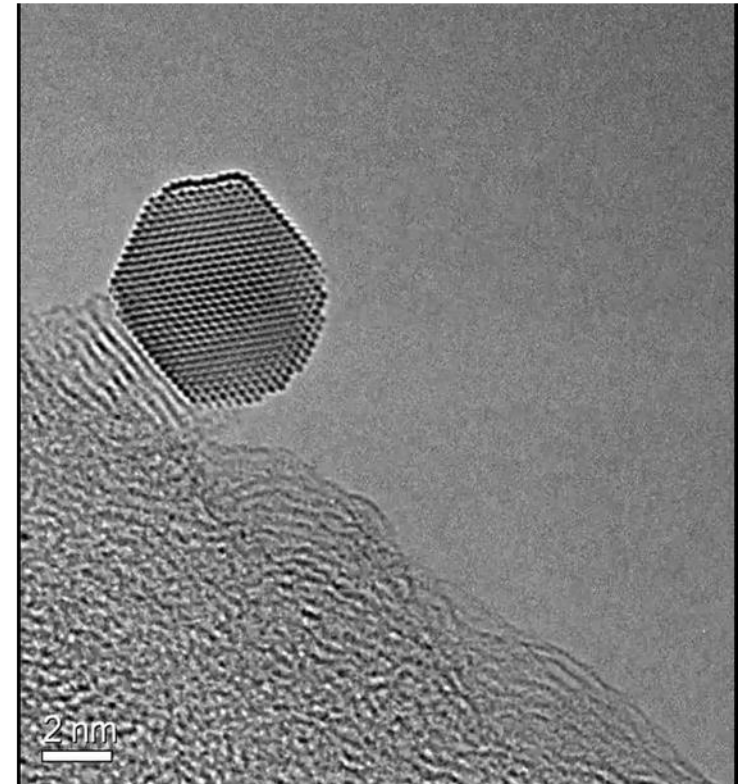


- Използва се широка обективна бленда
- Фазите и интензитетите на дифрактиралите и преминалите лъчи се комбинират, за да се получи фазов контраст

Режими на работа и информация от TEM-анализа

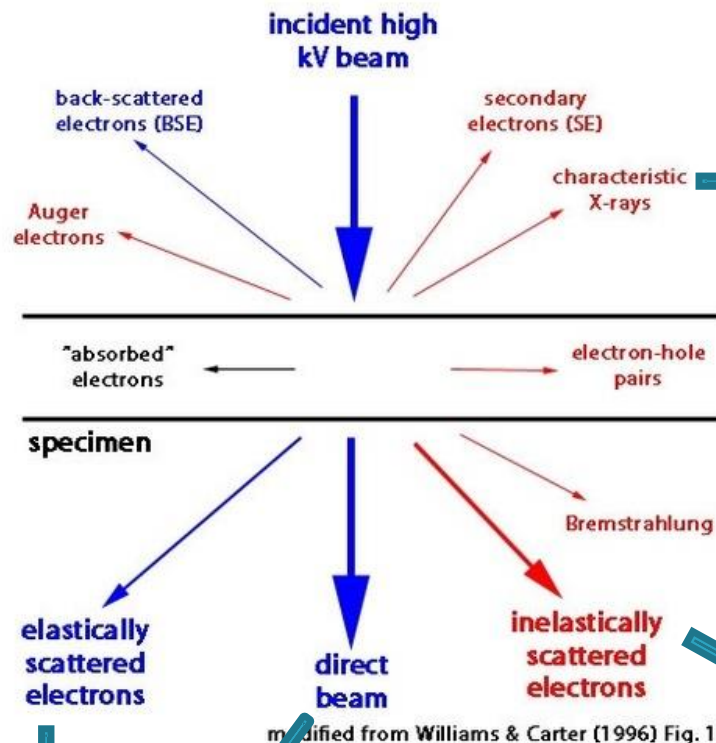


HRTEM Si [110]



HRTEM Pt NP

Режими на работа и информация от TEM-анализа



EDS – дава информация за елементния състав на образца

Тъмнополева TEM (DF-TEM)
Електронна дифракция (SAED, CBED, NBD)

Светло полева TEM (BF-TEM)

Електронна спектроскопия при загуба на енергия (EELS)

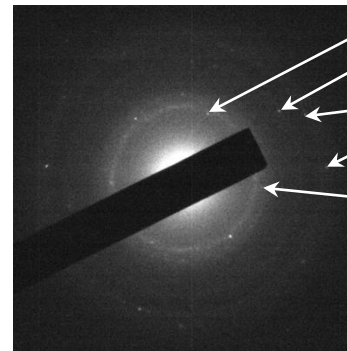
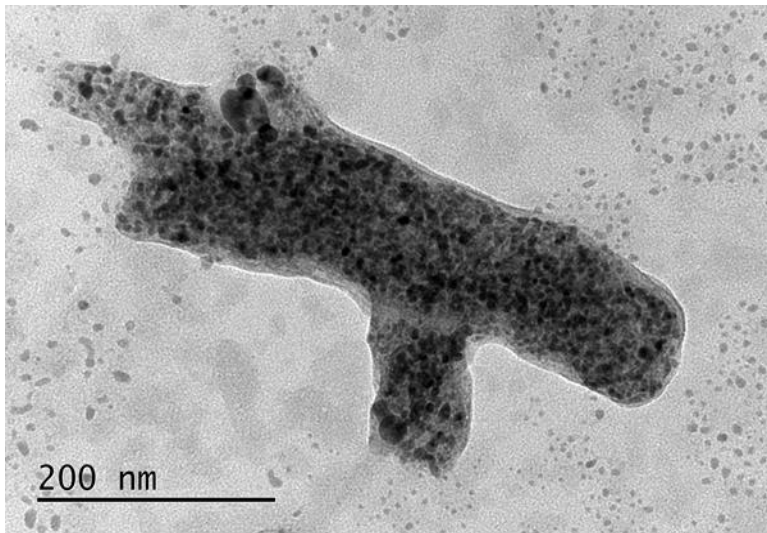
ТЕМ с висока разделителна способност (HRTEM)

ТЕМ анализ на оксидни материали

- ▶ Наноматериалите на базата на метални оксиди са изключително важен клас материали от научна и технологична гледна точка
- ▶ Те показват голямо разнообразие от функционални свойства, които от своя страна зависят силно от тяхната морфология, кристална структура, фазов състав, дотиране и др. определящи техните оптични, сензорни, каталитични, електрични др. свойства. Тези свойства до голяма степен зависят и от метода за получаване на оксидните материали
- ▶ С помощта на Трансмисионния електронен микроскоп е определена морфологията, микроструктурата и фазовия състав на някои оксидни материали за да се обяснят някои от техните свойства и потенциалните им приложения

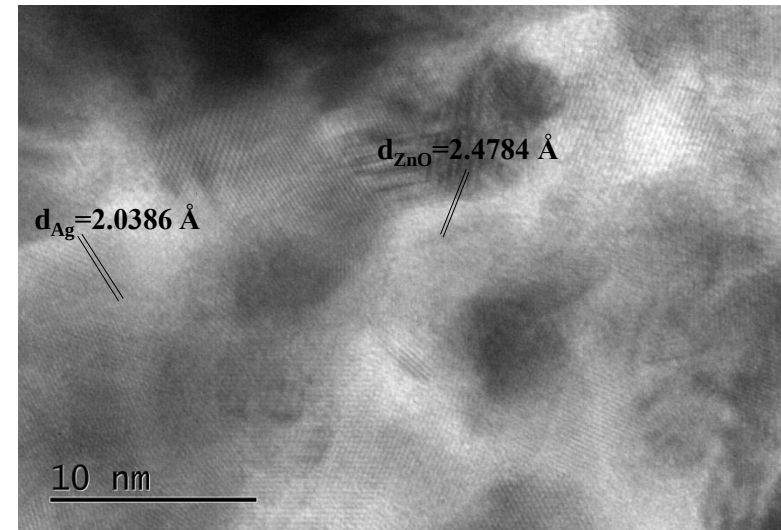
ТЕМ анализ на оксидни материали

- Цинков оксид, дотиран със сребро е получен чрез лазерно отлагане и последващо отгряване с наносекундни импулси на Ag/ZnO мишена. С промяна на концентрацията на среброто в мишената и с нарастване на броя на лазерните импулси, с които се отгрява слоя, се променят съответно морфологията и структурата на филмите



Ag (111)
Ag (220)
Ag (311)
Ag (222)
Ag (200)

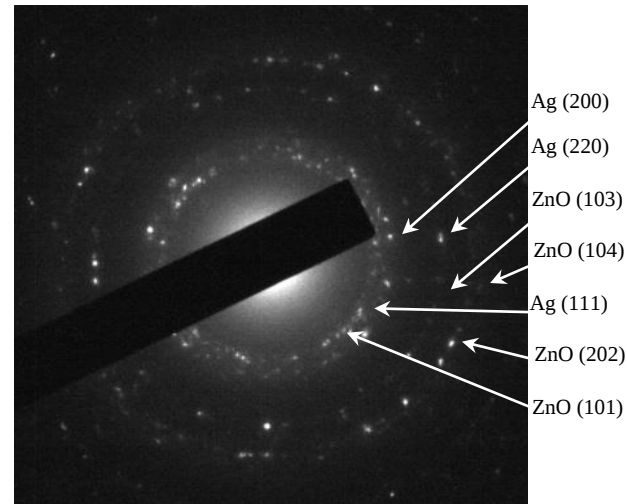
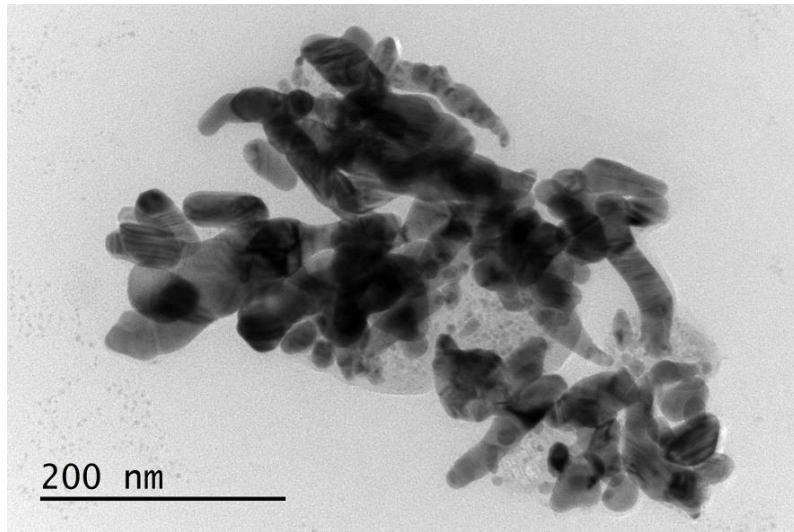
HRTEM



ТЕМ микрография на Ag/ZnO без отгряване

d [Å]	hkl	PDF
2.3540	(111)	Ag 87-0720
2.0386	(200)	Ag 87-0720
1.4415	(220)	Ag 87-0720
1.2293	(311)	Ag 87-0720
1.1770	(222)	Ag 87-0720

ТЕМ анализ на оксидни материали

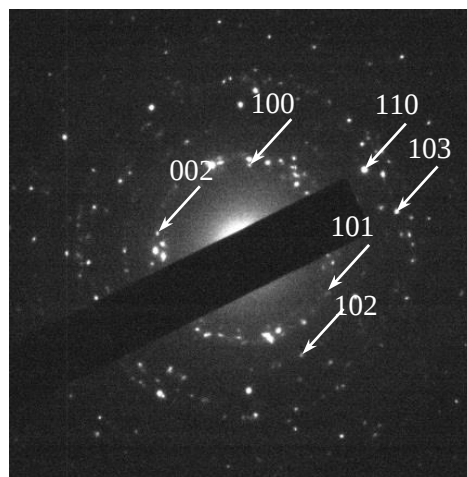
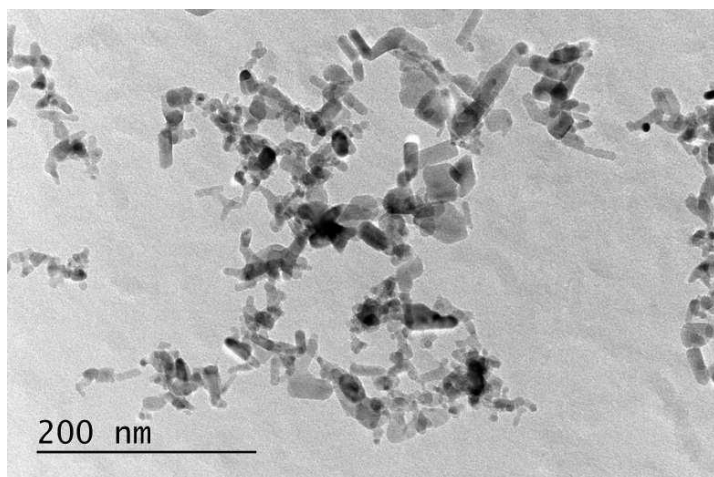


ТЕМ микрография и електронна дифракция на Ag/ZnO след отгряване

d [Å]	hkl	PDF/Phase
2.3540	111	Ag-cubic 87-0720
2.0386	200	Ag-cubic 87-0720
1.4415	220	Ag-cubic 87-0720
2.4722	101	ZnO 89-1397
1.4789	103	ZnO 89-1397
1.1828	104	ZnO 89-1397
1.2392	202	ZnO 89-1397

ТЕМ анализ на оксидни материали

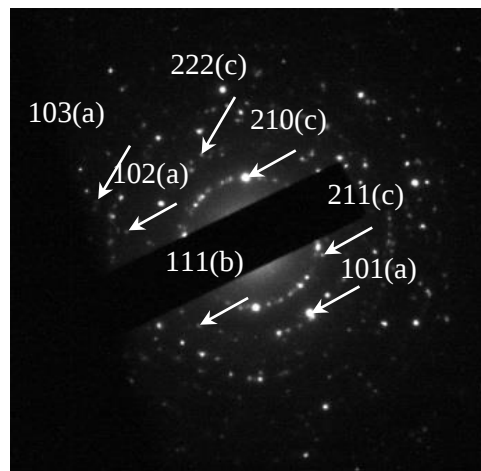
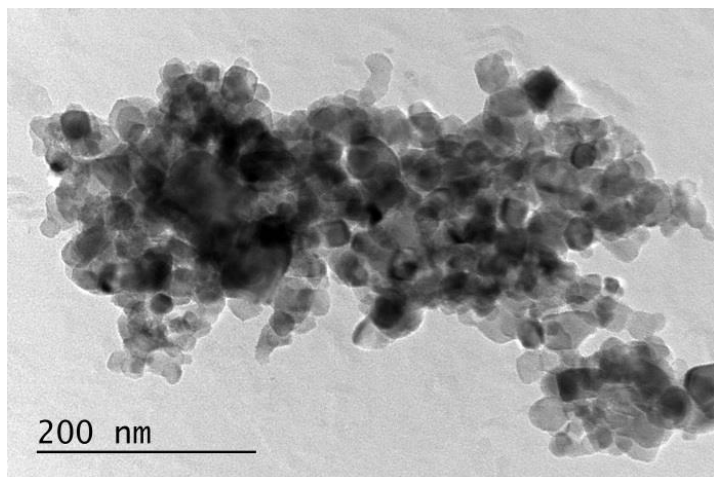
- Цинковият оксид ZnO–недотиран и дотиран със злато, както и оксиди като TiO_2 , SnO_2 , MoO_3 , намират приложение като чувствителен елемент към различни редукционни газове и пари на органични разтворители, като ацетон, етанол, въглероден оксид и амоняк



ТЕМ микрография и електронна дифракция на ZnO

d [Å]	hkl	PDF
2.8171	100	ZnO 89-1397
2.6065	002	ZnO 89-1397
2.4784	101	ZnO 89-1397
1.9132	102	ZnO 89-1397
1.6265	110	ZnO 89-1397
1.4789	103	ZnO 89-1397

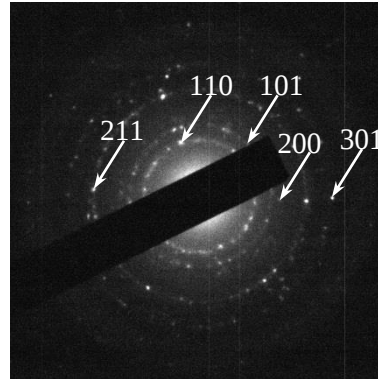
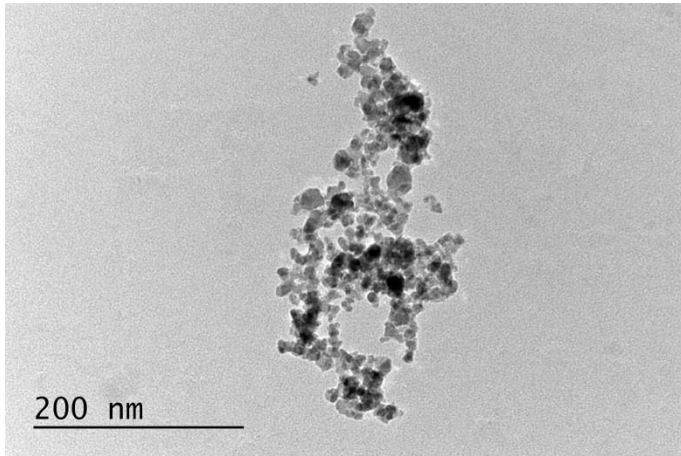
ТЕМ анализ на оксидни материали



ТЕМ микрография и електронна дифракция на ZnO_Au

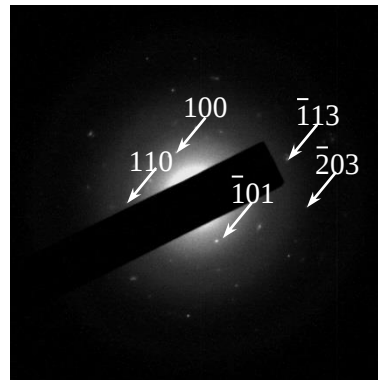
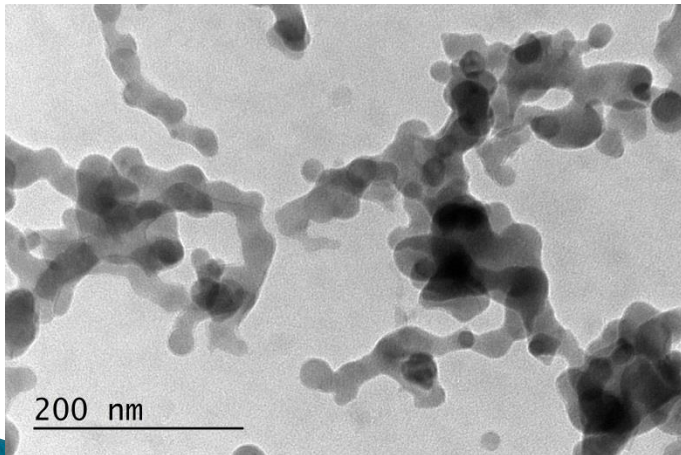
d [Å]	hkl	PDF
3.531	210	AuZn ₃ 50-1336 (c)
3.2236	211	AuZn ₃ 50-1336 (c)
2.4722	101	ZnO 89-1397 (a)
2.355	111	Au 04-0784 (b)
2.2788	222	AuZn ₃ 50-1336 (c)
1.9132	102	ZnO 89-1397 (a)
1.4789	103	ZnO 89-1397 (a)

ТЕМ анализ на оксидни материали



d [Å]	hkl	PDF
3.3498	110	SnO ₂ 88-0287
2.6439	101	SnO ₂ 88-0287
2.3686	200	SnO ₂ 88-0287
1.7642	211	SnO ₂ 88-0287
1.4149	301	SnO ₂ 88-0287

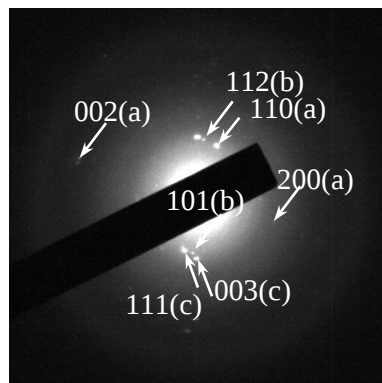
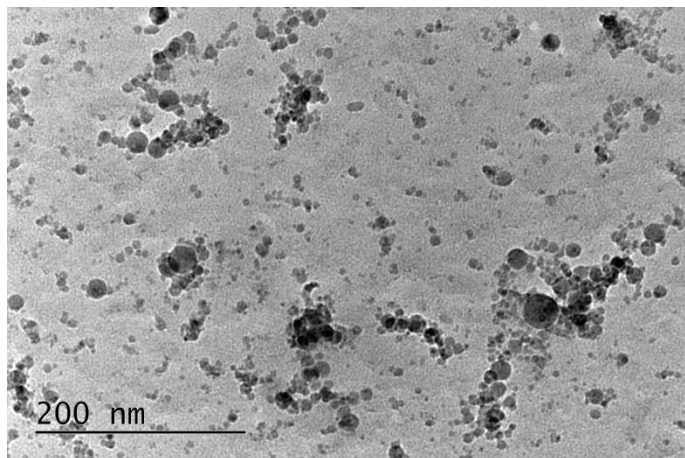
ТЕМ микрография и електронна дифракция на SnO₂



d [Å]	hkl	PDF
3.8406	100	MoO ₃ 85-2405
3.7559	-101	MoO ₃ 85-2405
2.6597	110	MoO ₃ 85-2405
1.9001	-113	MoO ₃ 85-2405
1.6833	-203	MoO ₃ 85-2405

ТЕМ микрография и електронна дифракция на MoO₃

ТЕМ анализ на оксидни материали



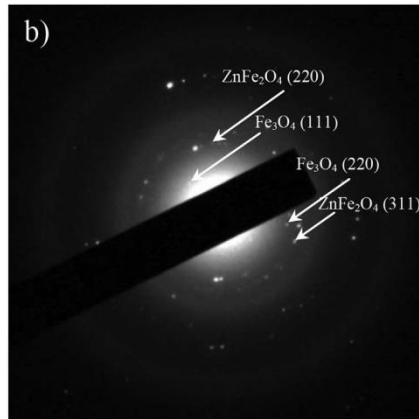
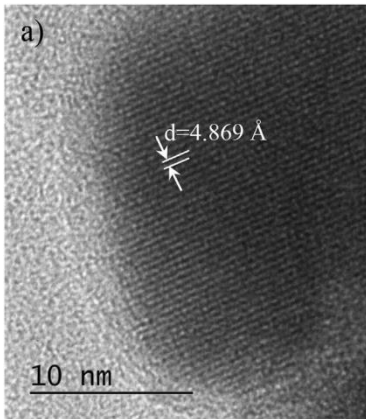
ТЕМ микрография и електронна дифракция на TiO_2

d [Å]	hkl	PDF
3.264	110	Rutile 76-1940
2.308	200	Rutile 76-1940
1.488	002	Rutile 76-1940
3.514	101	Anatase 84-1286
2.3305	112	Anatase 84-1286
3.3048	111	Ti_3O_5 82-1138
3.1451	003	Ti_3O_5 82-1138

ТЕМ анализ на оксидни материали

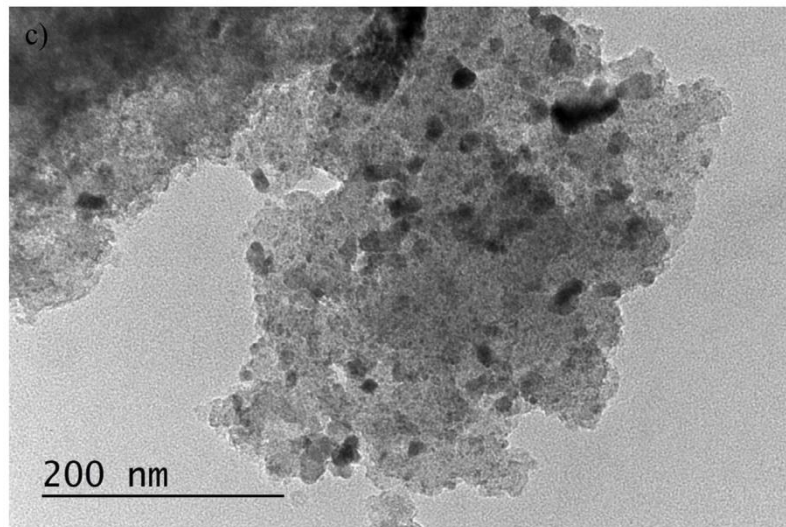
- Оксидите на преходните метали (Fe, Cu, Zn, Ni и др.) представляват обещаващи твърди катализатори заради тяхната ниска цена и атрактивни окислително–редукционни свойства.
- Подходящ подход за получаване и стабилизиране на наноразмерни метални оксидни частици е тяхното отлагане върху различни порести подложки, като например активиран въглерод.
- Изследвани са шпинелни оксиди (ферити и смесени ферити) като катализатори за разлагането на метанол и производството на водород. Като подложка е използван активиран въглерод, получен от костилките на праскови от южна България, третиран при различни температури. Някои от подложките са обработени и с азотна киселина.
- Целта е да се разработи интелигентна схема за пълно оползотворяване на биомасата за производство на чиста енергия.
- Методите на Трансмисионната електронна микроскопия и Електронна дифракция са използвани за да се установи наличието на шпинелните и други фази, тяхната морфология и структура, за да може да се получи по-ясна картина за механизма на процеса на разлагане на метанола и производството на водород

ТЕМ анализ на оксидни материали



Фази на магнетит Fe_3O_4 – cubic и на цинков ферит ZnFe_2O_4 – cubic

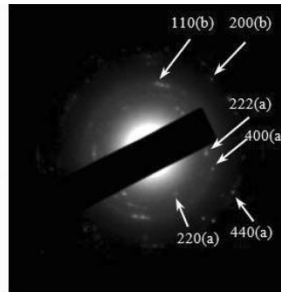
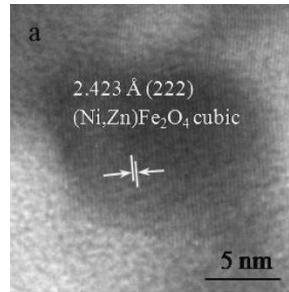
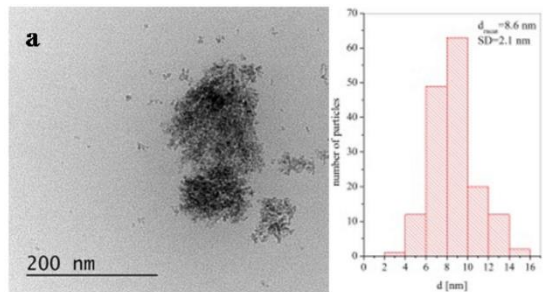
Не е открита фазата на ZnO



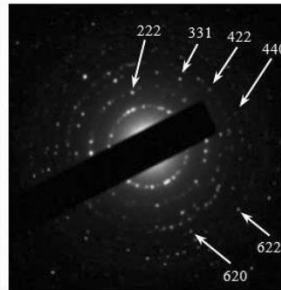
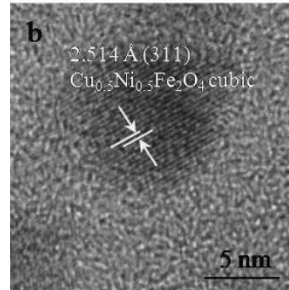
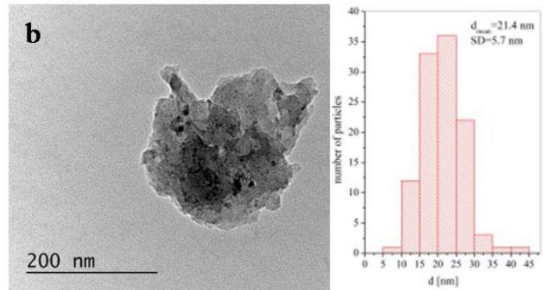
Сферични частици, сред матрицата от активиран въглерод

Разпределението на частиците по размер показва присъствието на много фино диспергирани феритни частици под 10 nm при всички подложки от активиран въглерод

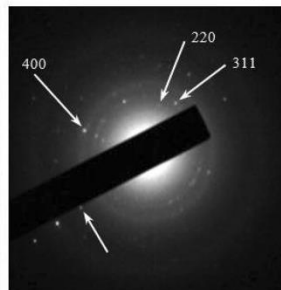
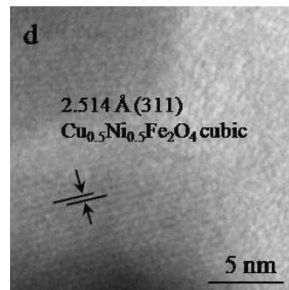
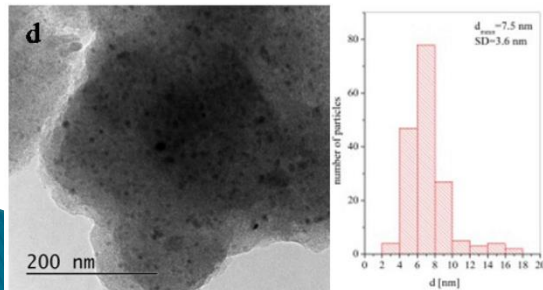
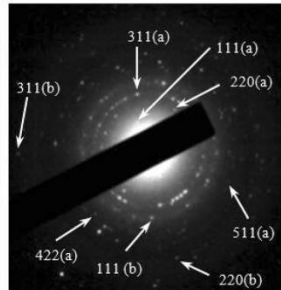
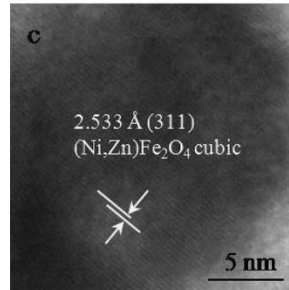
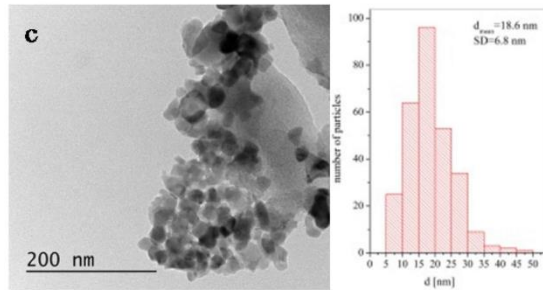
ТЕМ анализ на оксидни материали



(a) (Ni, Zn)Fe₂O₄
(b) Fe phase.

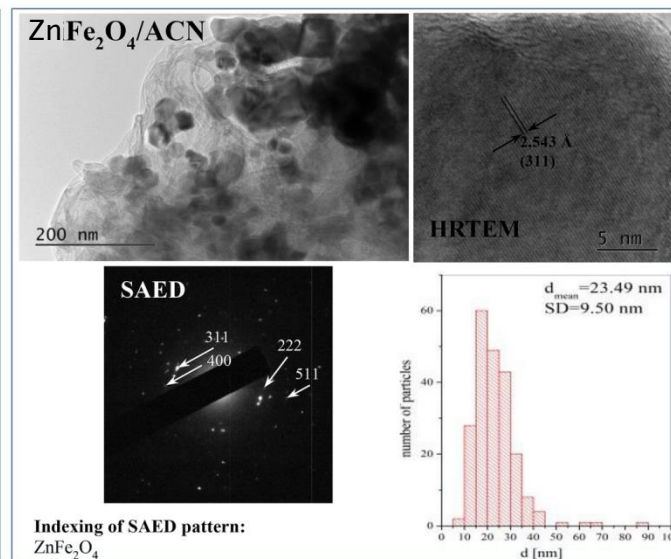
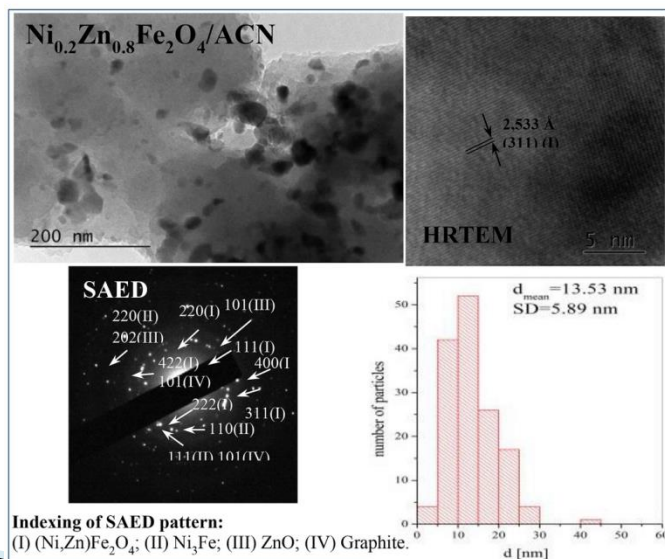
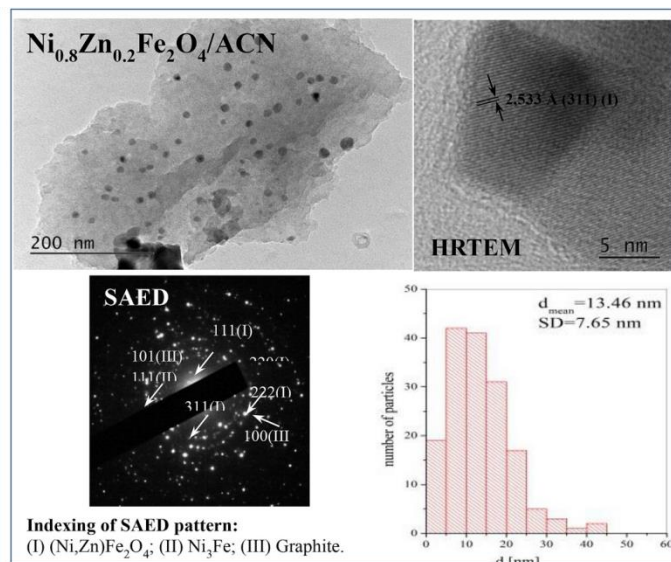
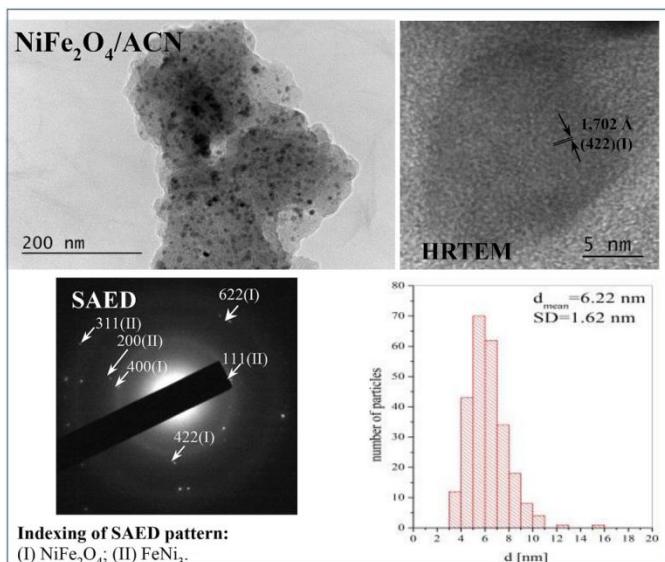


(a) (Ni, Zn)Fe₂O₄
(b) NiFe alloy

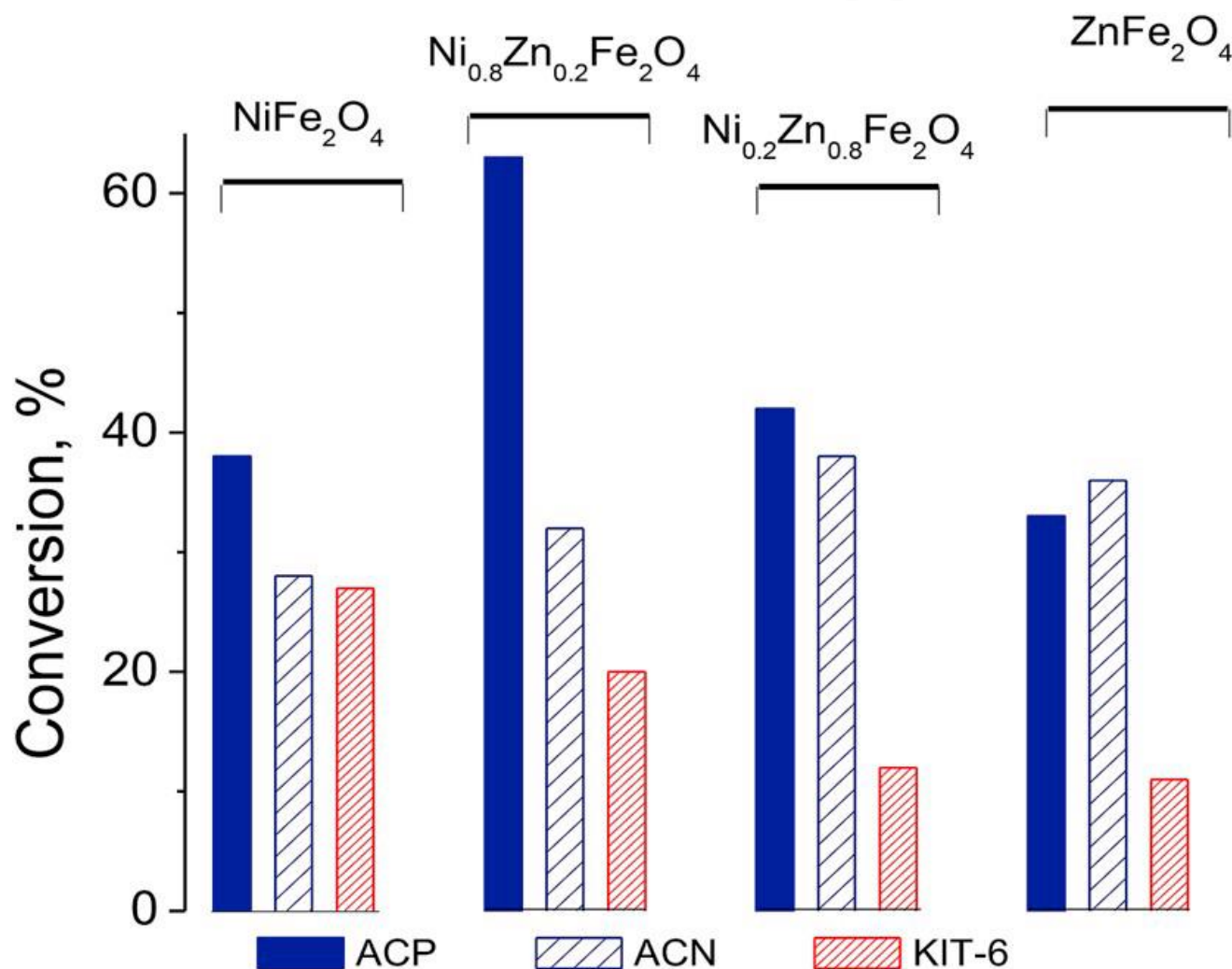


Tsoncheva, T., Spassova, I., Issa, G., Ivanova, R., Kovacheva, D., Paneva, D., Karashanova, D., Velinov, N., Tsintsarski, B., Georgieva, B., Dimitrov, M., Petrov. "N. Ni_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M = Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts for Hydrogen Production". Waste and Biomass Valorization, 11, 5, Springer, 2020

TEM анализ на оксидни материали



ТЕМ анализ на оксидни материали

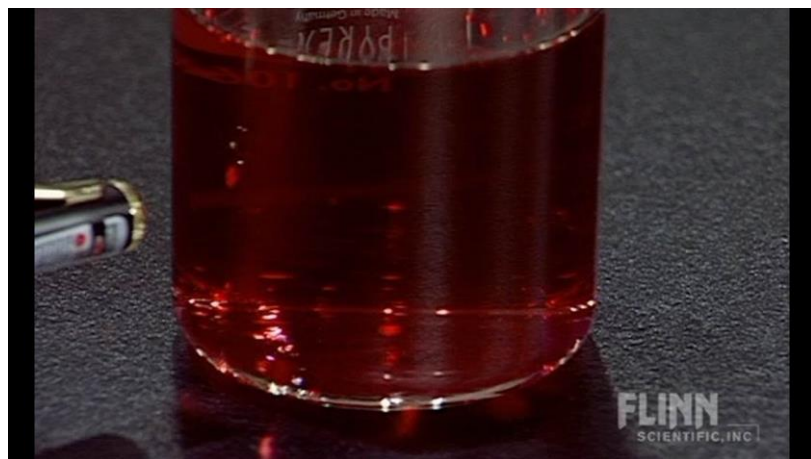


Разлагане на метанола при 630 K при различните модификации

Tanya Tsoncheva, Boiko Tsyntsarski, Radostina Ivanova, Ivanka Spassova, Daniela Kovacheva, Gloria Issa, Daniela Paneva, Daniela Karashanova, Momtchil Dimitrov, Biliana Georgieva, Nikolay Velinov, Ivan Mitov, Nartzislav Petrov. "NixZn1-xFe2O4 modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production". Microporous and Mesoporous Materials, Volume 285, 1 September 2019

В света на златните наночастици

- Първата употреба на златни наночастици е тясно свързана с историята на червеното стъкло. Производството на червено стъкло (непрозрачно) започва с началото на стъктарството в Египет и Месопотамия през 1400–1300 г. пр.н.е.

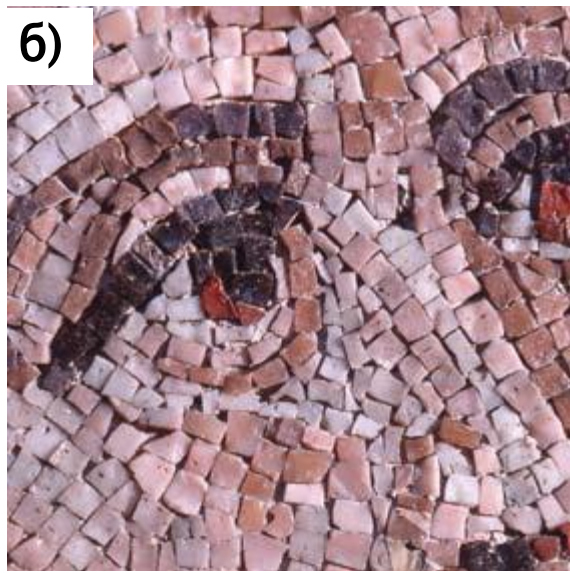
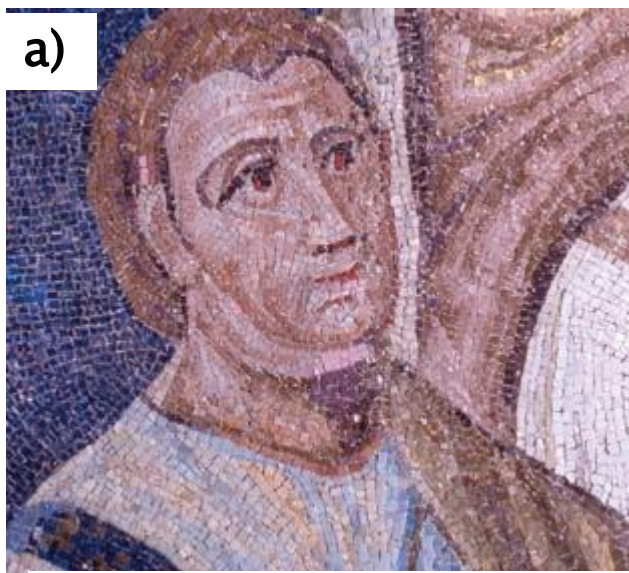


Златно рубинено стъкло (gold ruby glass)

- Червеното стъкло се е произвеждало много рядко, в сравнение с другите цветни стъкла. Смятало се е, че червеният цвят на стъклото произведено в Египет се дължи на медни или на меднооксидни наночастици. Производство на медно червено стъкло обаче е било истинско предизвикателство от технологична гледна точка, защото изисква редуцираща атмосфера.

В света на златните наночастици

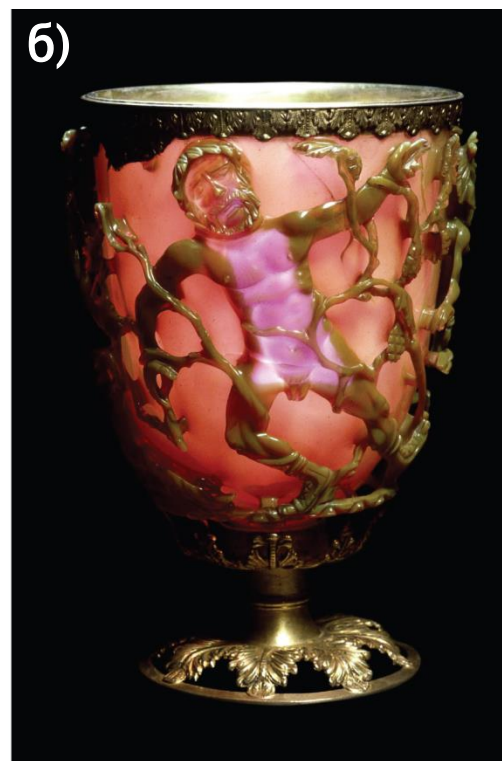
- Скорошно проучване на Verità и Santopadre съобщава за химични анализи на девет тесери от мозайки от стъкло в телесен тон, произлизащи от девет важни църкви в Рим от четвърти до дванадесети век. Всички те разкриват, че телесният цвят се дължи на наличието на 10–30 ppm частици злато или златно–сребърна сплав.



Детайл от мозайката в базиликата Saint Pudenziana в Рим, IV век (а), показва тесера в телесен цвят (б); тесера от златно фолио, показващо характерни рубиненочервени капки на границата стъкло–злато (в);

Photo: M. Verità and P. Santopadre, All rights reserved.

В света на златните наночастици



Чашата на Ликург (Lycurgus cup), късноримски период, **IV век** от н.е., вероятно направен в Рим а) осветена отвън и б) осветена отвътре

Catherine Louis. Chapter 1. "Gold Nanoparticles in the Past: Before the Nanotechnology Era"

Снимка от Британския музей

В света на златните наночастици

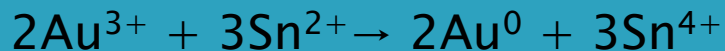
Касиански златен пурпур – XVII век

Касианският пурпур, въведен в разтопената стъклена маса, дава великолепно оцветено рубинено стъкло.

Цветът е кръстен на Андреас Касиус, стъklar от Хамбург, живял през 17 век.



Когато златните съединения се редуцират с калаен хлорид в леко кисели разтвори, се образува интензивно оцветен тъмно червен разтвор.



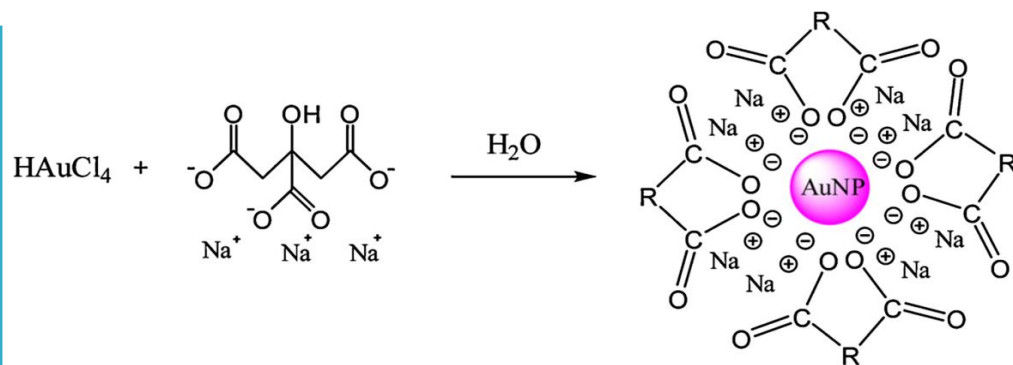
Музейни стъклени предмети, оцветени с касиански пурпур

Habashi, Fathi.. "Purple of Cassius: Nano Gold or Colloidal Gold?" *European Chemical Bulletin* 5 (2016): 416–419.

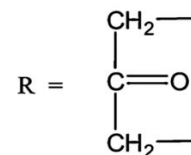
Методи за синтез на златни наночастици

- Метод на Turkevich (1951 г.) – един от най-известните методи за синтез на AuNPs.
 - Разтворът на HAuCl_4 се нагрива докато кипне и след това се добавя тринатриевият цитрат дихидрат бързо към кипящия разтвор при енергично разбъркване.
 - След няколко минути цветът на разтвора се променя от светложълт до виненочервен.

- При този метод се получават сферични AuNPs с размер около 20 nm.
- В тази техника цитратните йони играят двойна роля като стабилизиращи и редуциращи агенти

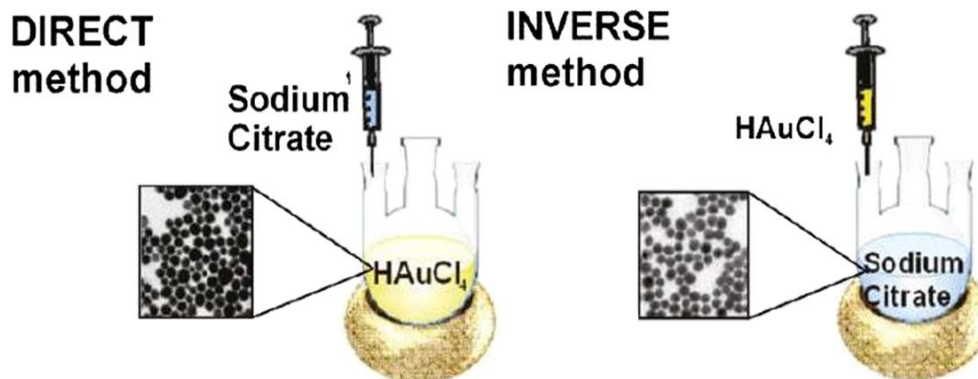


Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J. 1951. Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. Discuss Faraday Soc. 11: 55-75



Методи за получаване на златни наночастици

Модификации на метода на Turkevich



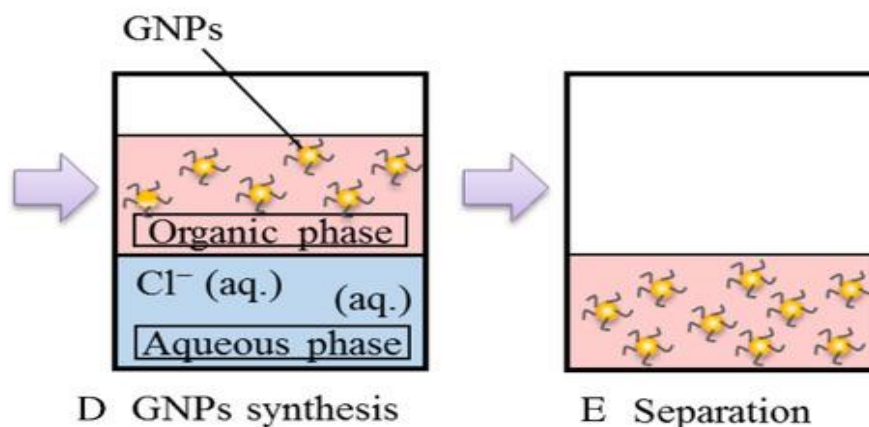
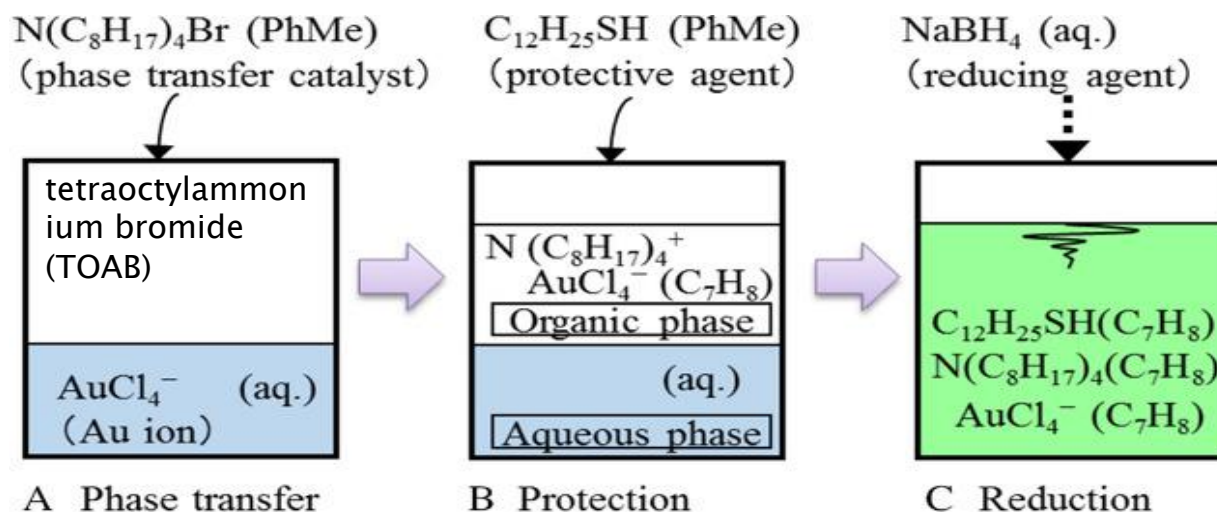
Методът на Туркевич е модифициран от Frens през 1973 г., за да се получат AuNPs с диаметри, вариращи от 15 до 150 nm, чрез контролиране на съотношението тринатриев цитрат/злато.

Roya Herizchi, Elham Abbasi, Morteza Milani & Abolfazl Akbarzadeh (2016) Current methods for synthesis of gold nanoparticles, Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 44:2, 596–602

Frens G. 1973. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. Nature. 241:20–22.

Методи за получаване на златни наночастици

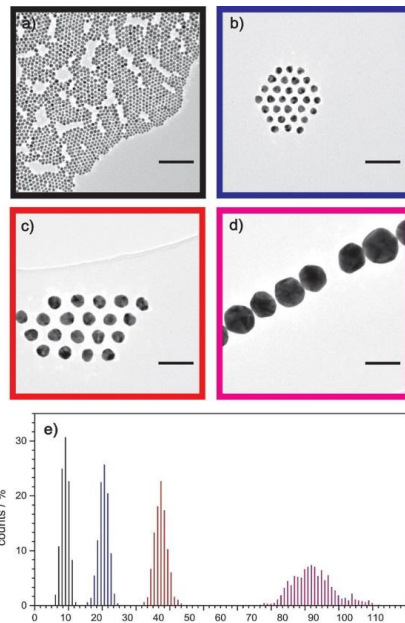
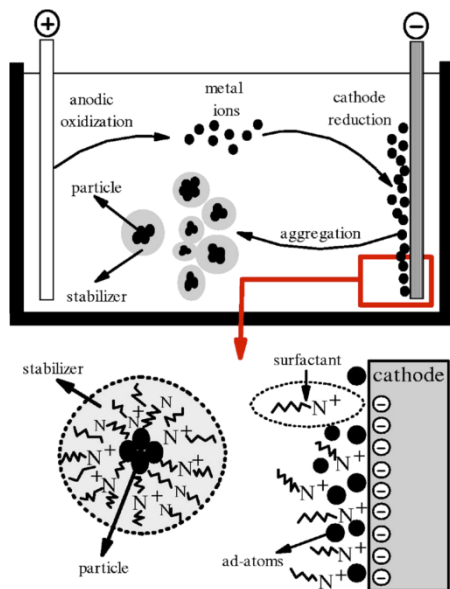
Метод на Brust-Schiffrin



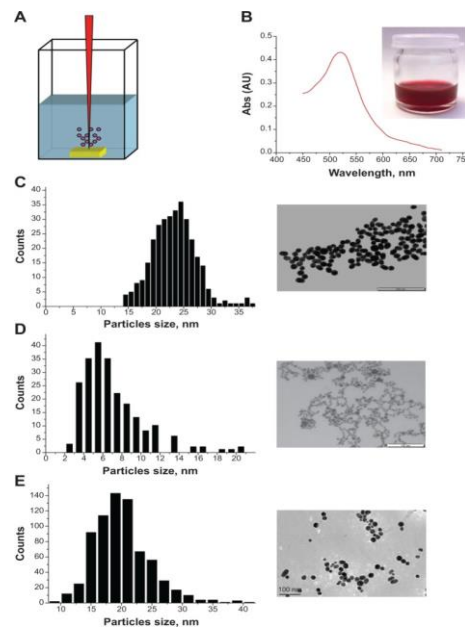
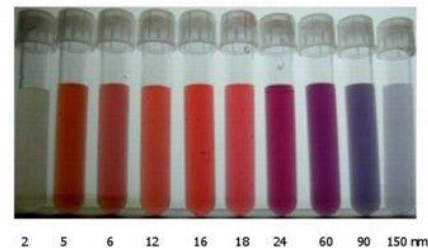
Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ, Whyman RJ. 1994. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. Chem Soc Chem Commun. 7:801-802

Методи за получаване на златни наночастици

- ▶ Електрохимичен метод
- ▶ Метод на растеж на зародиши
- ▶ Физични методи – лазерна аблация
- ▶ Биологични методи – използват се микроорганизми, екстракти от различни части на растенията, ензими и др. Това са т.нар. „зелени“ методи за синтез



Different sizes of colloidal gold particles



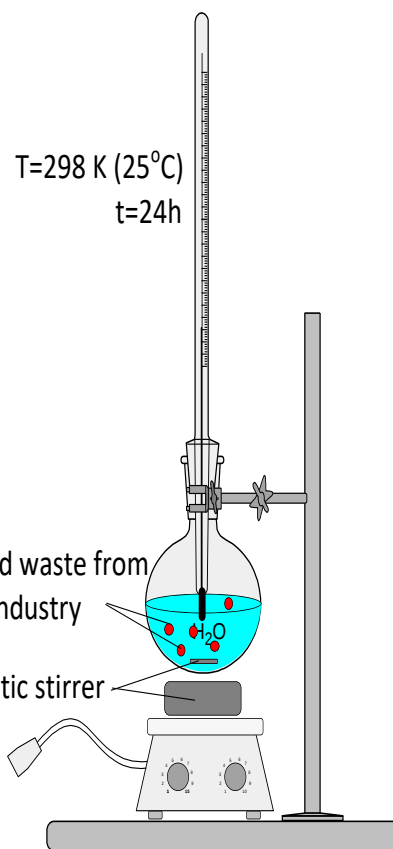
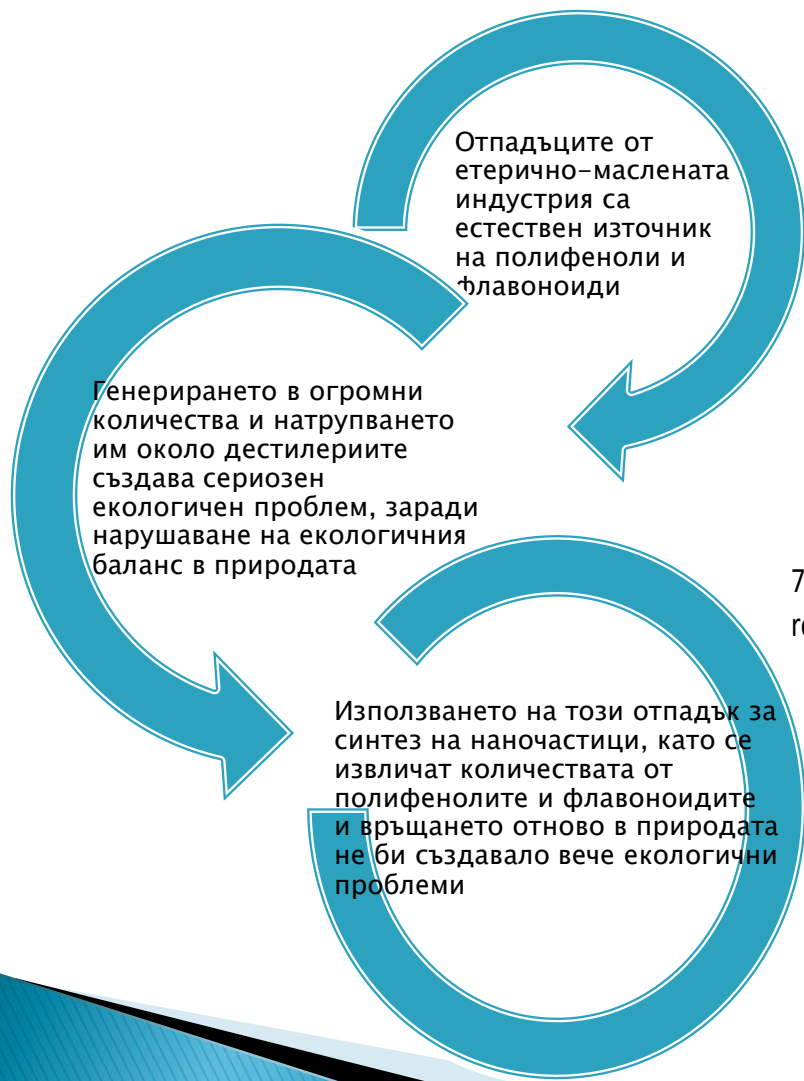
Stanglmair, C., Scheeler, S., & Pacholski, C. (2014). Seeding Growth Approach to Gold Nanoparticles with Diameters Ranging from 10 to 80 Nanometers in Organic Solvent. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 23, 3633-3637. doi:10.1002/ejic.201402467.

Florian Correard,^{1,2} Ksenia Maximova,³ Marie-Anne Estève,^{1,2} Claude Villard,¹ Myriam Roy,⁴ Ahmed Al-Kattan,³ Marc Sentis,³ Marc Gingras,⁴ Andrei V Kabashin,³ Diane Braguer. "Gold nanoparticles prepared by laser ablation in aqueous biocompatible solutions: assessment of safety and biological identity for nanomedicine applications". *Int J Nanomedicine*. 2014; 9: 5415–5430. Академична лекция на доц. д-р Биляна Георгиева

Приложения на златните наночастици



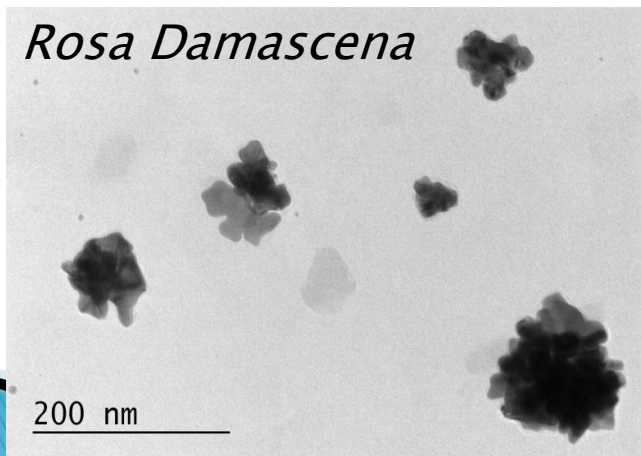
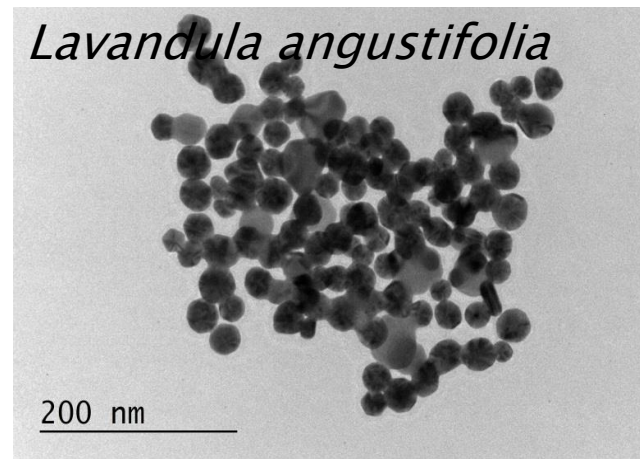
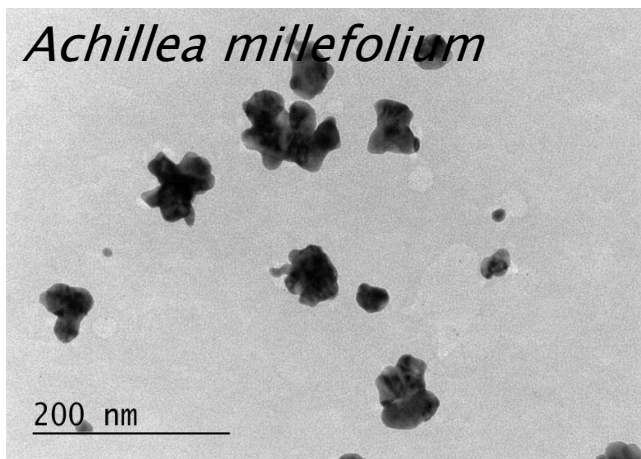
„Зелен“ синтез и ТЕМ анализ на златни наночастици



- Сухият отпадък от цветовете се смесва с дестилирана вода за 24 ч на стайна температура и постоянно разбъркване. Масата се филтрува и сухият остатък се обработва с вода при същите условия.
- HAuCl_4 (хлорзлатна киселина) се използва като изходно вещество за синтез

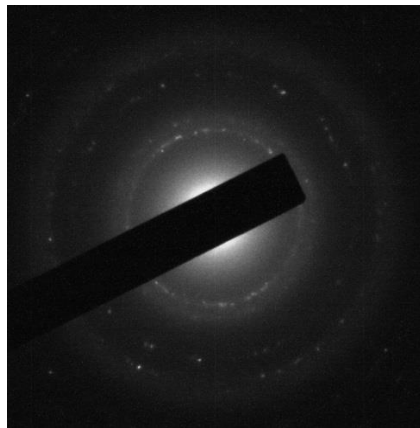
„Зелен“ синтез и TEM анализ на златни наночастици

Au наночастици, получени чрез редукция на HAuCl_4 с воден екстракт от *Achillea millefolium*, *Lavandula angustifolia* и *Rosa Damascena*, както и с пастьоризирана бирена мая



„Зелен“ синтез и TEM анализ на златни наночастици

SAED



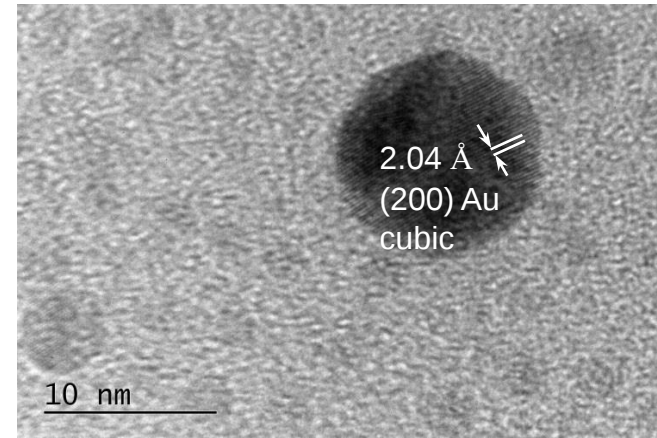
111 Au
cubic

200 Au
cubic

311 Au
cubic

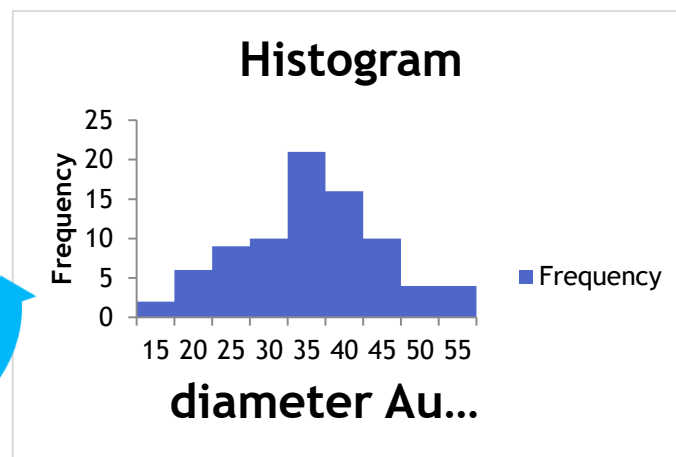
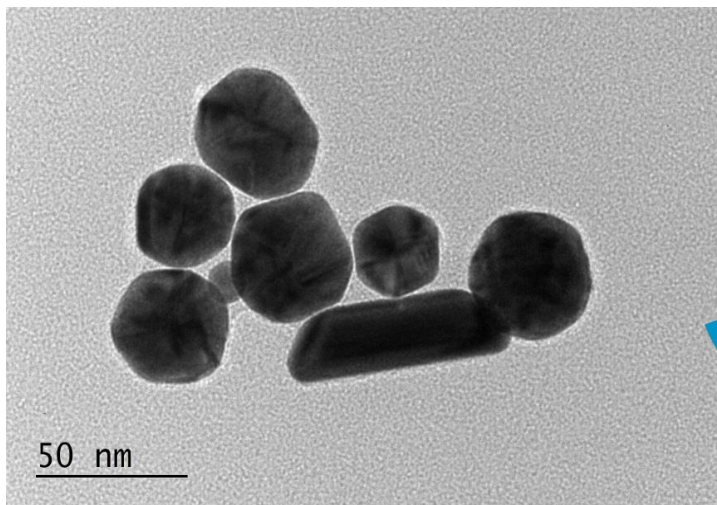
220 Au
cubic

HRTEM

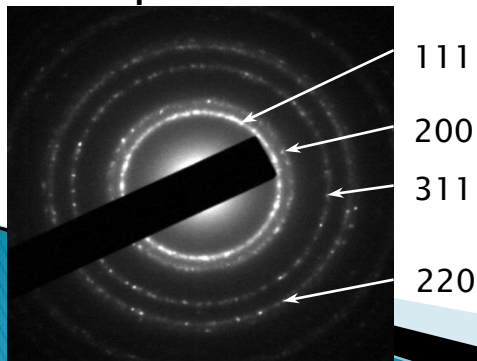


„Зелен“ синтез и ТЕМ анализ на златни наночастици

Au наночастици, получени чрез редукция на HAuCl_4 и екстракт на *Rosa Damascena* с цитратен буфер (натриев цитрат/лимонена киселина pH=3.5)



SAED pattern



No	d, hkl	Au Phase / PDF
1	2.3550, 111	Cubic / 040784
2	2.0390, 200	Cubic / 040784
3	1.4420, 220	Cubic / 040784
4	1.2300, 311	Cubic / 040784

Au cubic, S.G. Fm-
3m, $a=4.078 \text{ \AA}$,
PDF 040784

Поглед в бъдещето...

- Анализ на наноматериалите с Трансмисионния електронен микроскоп
- Охарактеризиране и с други методи и намиране на приложения на Ag и Au-наночастици, получени чрез „зелен“ синтез
- „Зелен“ синтез и на други метални наночастици



Благодаря за вниманието!