

Електронната микроскопия в изследванията на съвременните материали

АКАДЕМИЧНА ЛЕКЦИЯ

НА ПРОФ. Д-Р ДАНИЕЛА КАРАШАНОВА,

ИОМТ – БАН

11 АПРИЛ 2023 г.

Съдържание

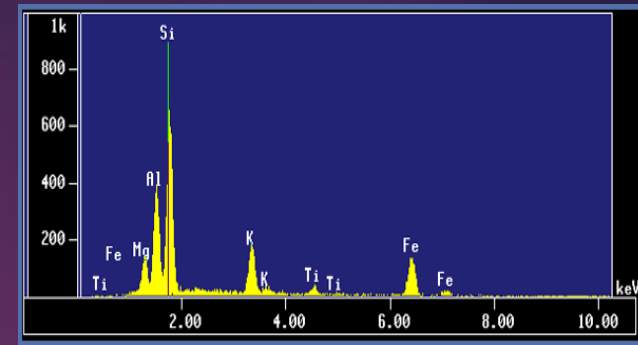
- Същност на метода и какво ни дава той
- Исторически предпоставки за възникването му
- Функции и устройство на трансмисионния електронен микроскоп
- Примери от публикациите по конкурса
- Пример от научната литература
- Бъдещи изследвания

Същност на метода

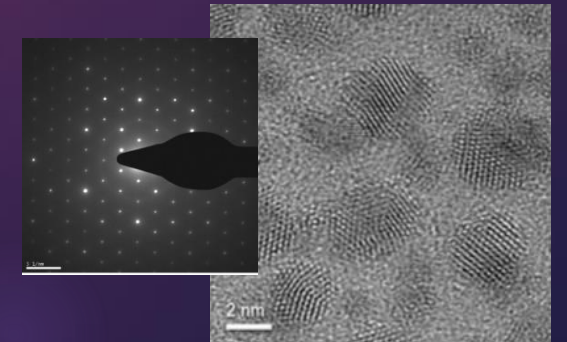
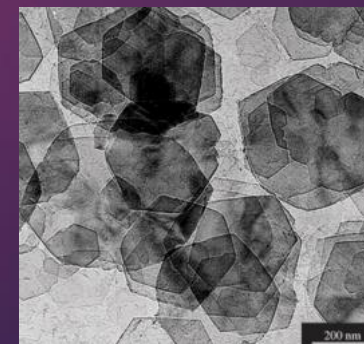
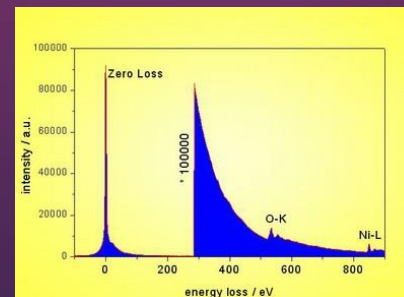
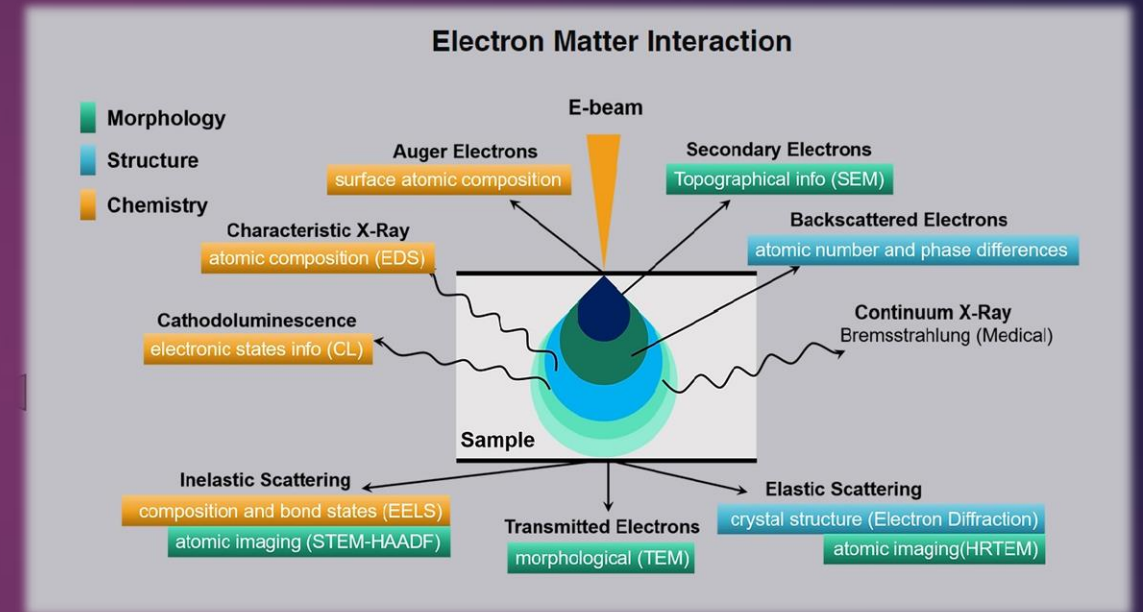
Посредством взаимодействието на сноп високо-енергетични електрони с кондензираната материя, при което се генерира голям набор от вторични сигнали, може:

- да се получи и регистрира морфологията на частиците в изследваните материали;
- да се определи микроструктурата и фазовия им състав;
- да се събере аналитична информация за химичния състав и валентното състояние на елементите в изследваните образци;

<https://www.luolangli.com/microscopy>



3



Исторически поглед

1933 – появява се първият трансмисионен електронен микроскоп с увеличение, по-голямо от това на оптически микроскоп (около 12 000x), благодарение на десетилетия усилия в групата на немския учен Max Knoll и неговите сътрудници, между които е и Ernst Ruska



Първият ТЕМ е изложен в музея в гр. Мюнхен, Германия

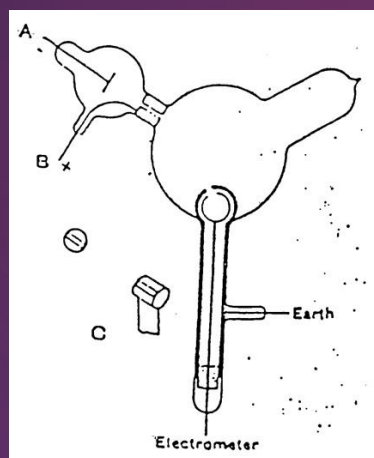
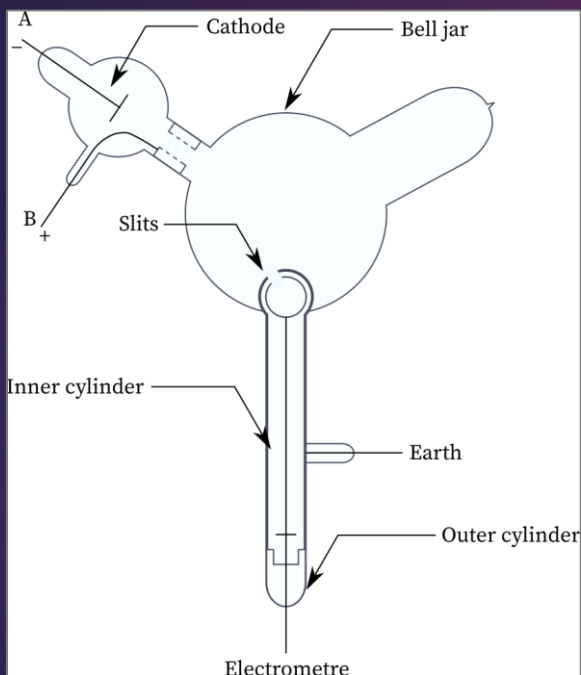
[CC BY-SA 3.0](#)

File:Ernst Ruska Electron Microscope - Deutsches Museum - Munich-edit.jpg

Основни предпоставки

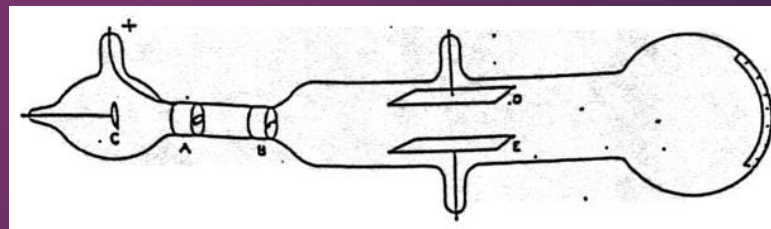
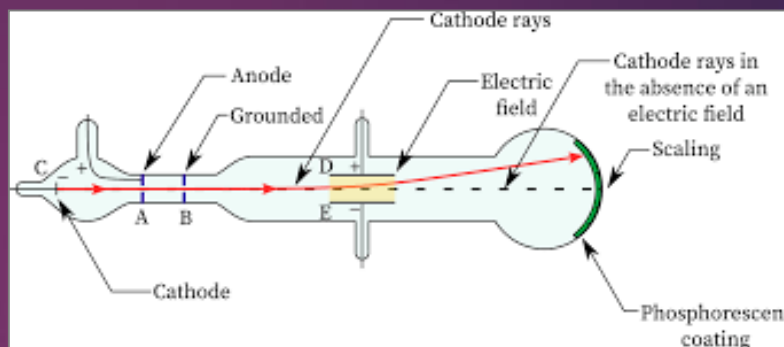
5

- откриването на електроните от J.J.Thomson (*Sir Joseph John Thomson*) през 1897 г. в експерименти с катодни лъчи (Crookes–Hittorf tube experiments)



Апаратът, с който Томсън доказва отрицателния заряд на катодните лъчи.

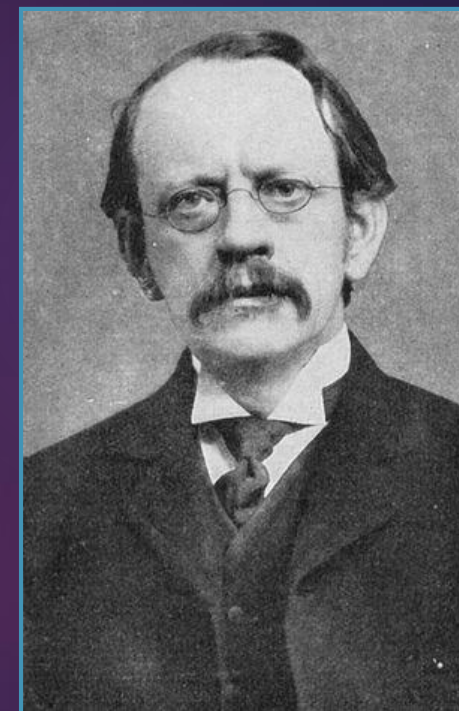
Вторите изображения са от експерименталните дневници на Томсън от 1897 г.



Апаратът, с който Томсън показва, че катодните лъчи могат да бъдат отклонявани с електрично поле и дава възможност за определяне на съотношението на техния заряд към масата им.

$$e/m = 2dF/B^2L^2$$

$$e/m = -1.7588 \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$$



Нобелова награда по физика през 1906 г.

<https://chemistrygod.com/cathode-ray-tube-experiments>

Franklin, Allan and Slobodan Perovic, "Experiment in Physics", The Stanford Encyclopedia of Philosophy (Summer 2021 Edition), Edward N. Zalta (ed.), URL = <<https://plato.stanford.edu/archives/sum2021/entries/physics-experiment/>>.

- Предложената от *Louis De Broglie* през 1924 г. хипотеза за вълновата природа на електроните, които са считани до момента само за заредени частици

(*L. Broglie "La nouvelle dynamique des quanta", Électrons et Photons: Rapports et Discussions du Cinquième Conseil de Physique (1928) Solvay.*)

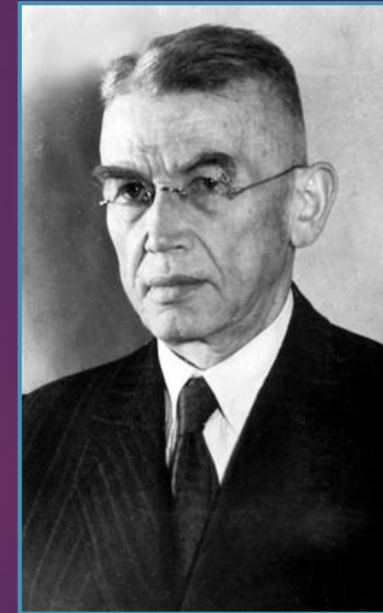
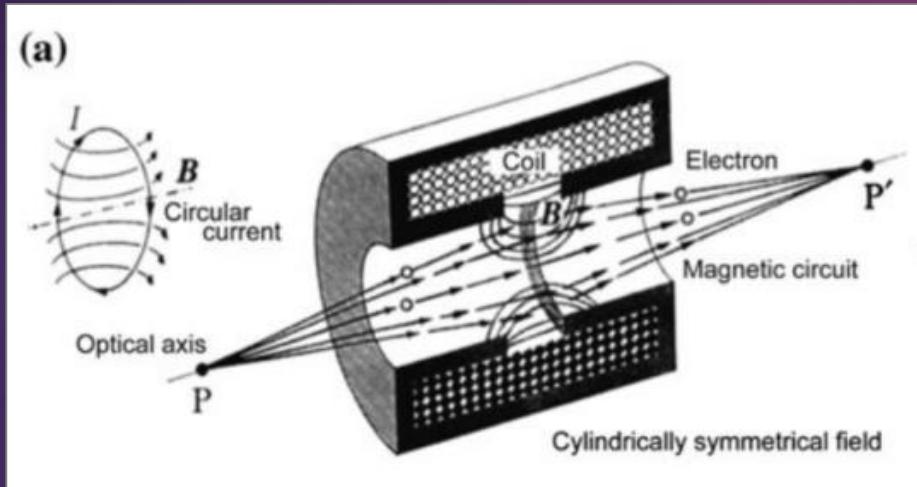


Този хипотеза е пример за корпускулярно-вълновия дуализъм в природата и ще стане сърцевината на квантовомеханичната теория.

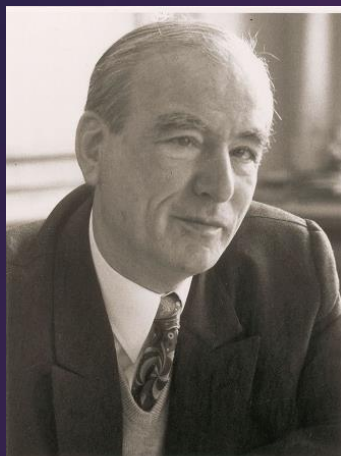
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\gamma m v} = \frac{h}{m v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

Нобелова награда по
физика през 1929 г.

- Изобретяването на електромагнитната леща през 1926 г. от немският инженер *Hans Busch*. Той е един от създателите на електронната оптика и поставя теоретичните основи за създаването на електронния микроскоп.



Патент за електронна
микроскопия през 1928 г.



Ernst Ruska

Нобелова награда по физика през 1986 г.

Получена от *Ernst Ruska*, заедно със създателите на сканиращия тунелен микроскоп (STM) *Heinrich Rohrer* и *Gerd Binnig*

https://www.icollector.com/Ernst-Ruska_i20871160#

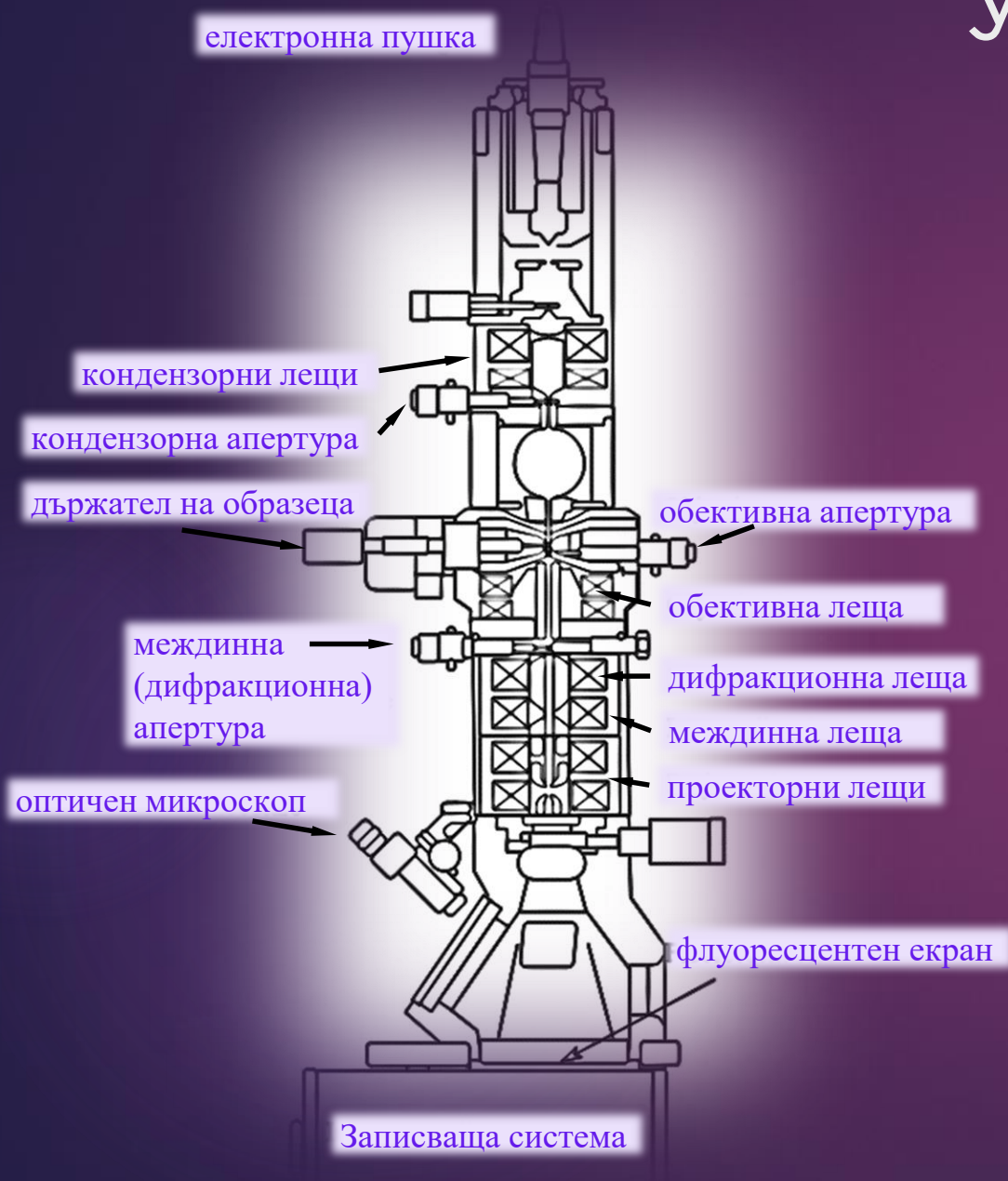
В същата 1986 г. *Kim Eric Drexler* формулира за първи път понятието „нанотехнология“ в книгата си *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*.



- Оттогава до днес трансмисионните микроскопи непрекъснато са усъвършенствани – както по отношение на елементите и параметрите им, така и по отношение на аналитичните функции, които имат.
- Създадени са нов тип катоди – с ефект на полето (FEG), коректори на аберациите, високоефективни детектори (HAADF STEM), и спектроскопски техники с висока разделителна способност.
- Нови, свръхбързи видео камери, *in-situ* експерименти – (microfluidic devices), томографи и мн. др.

Устройство на ТЕМ

9



- Принципът на действие на трансмисионния електронен микроскоп – същият като на оптичния трансмисионен микроскоп.

- Единствената съществена разлика е природата на използваната радиация и произтичащите от това конструктивни особености.



Transmission Electron Microscopy.mp4

Production : Physics Reimagined group (LPS, CNRS Universite Paris-Sud) with funding of Labex PALM.

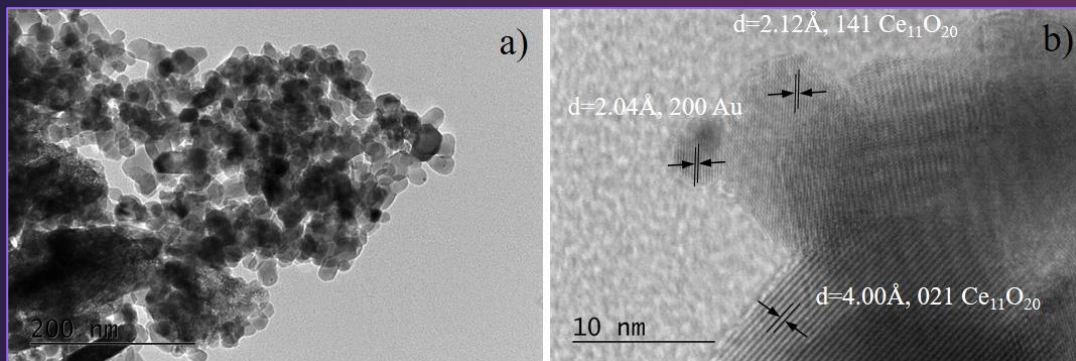
Тема 1: Трансмисионна електронна микроскопия на иновативни каталитични материали

1. нанесени метални катализатори
2. оксиди върху порьозни подложки

1. нанесени метални катализатори

11

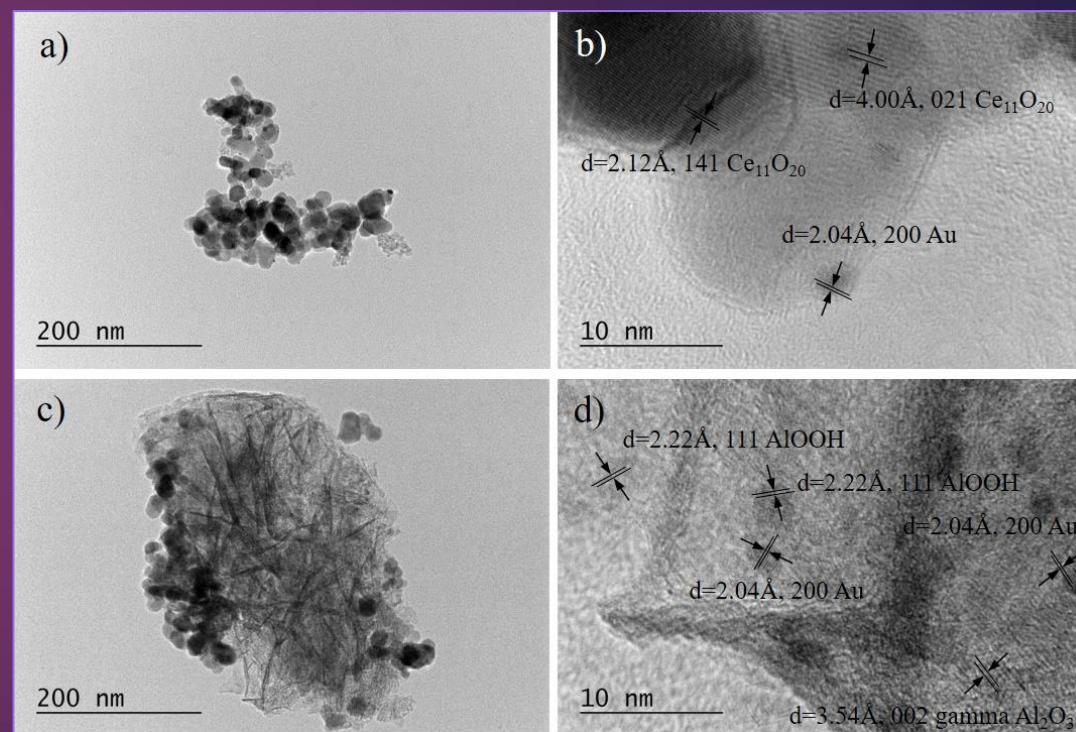
1.1 Роля на подложката при Au катализатор за окисление на формалдехид ($\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)



Au (3 wt%)/70%Co₂O₃-30%CeO₂

- Доказано е наличието на нанодисперсно злато, невидимо за XRD.
- Установен е нестехиометричен Ce₁₁O₂₀, който е междинна фаза при редукцията на CeO₂ → Ce₂O₃. Златото се разполага именно върху тази фаза.
- Установена е и фазата на Co₃O₄, но златото не се свързва с нея.

Au (3 wt%)/Co-Ce/Al ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$) – повишаване на хидроксилните групи на повърхността на носителя и намаляване на цената му

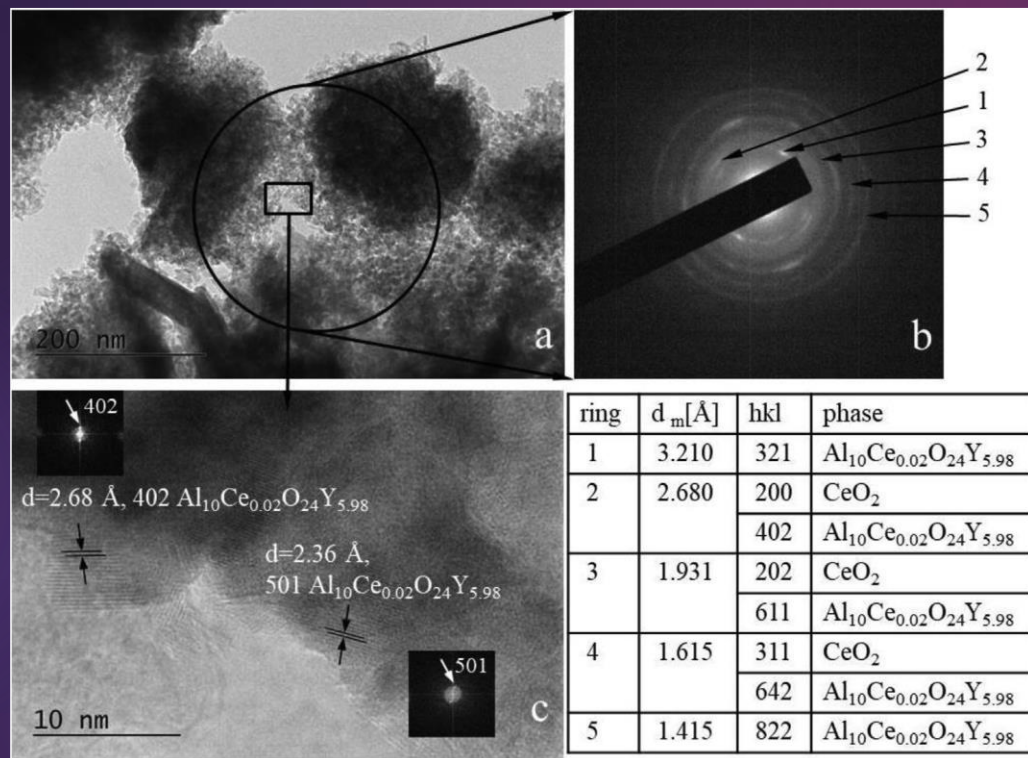


- Установено е, че освен върху фазата на Ce₁₁O₂₀, златото се свързва успешно и с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH.

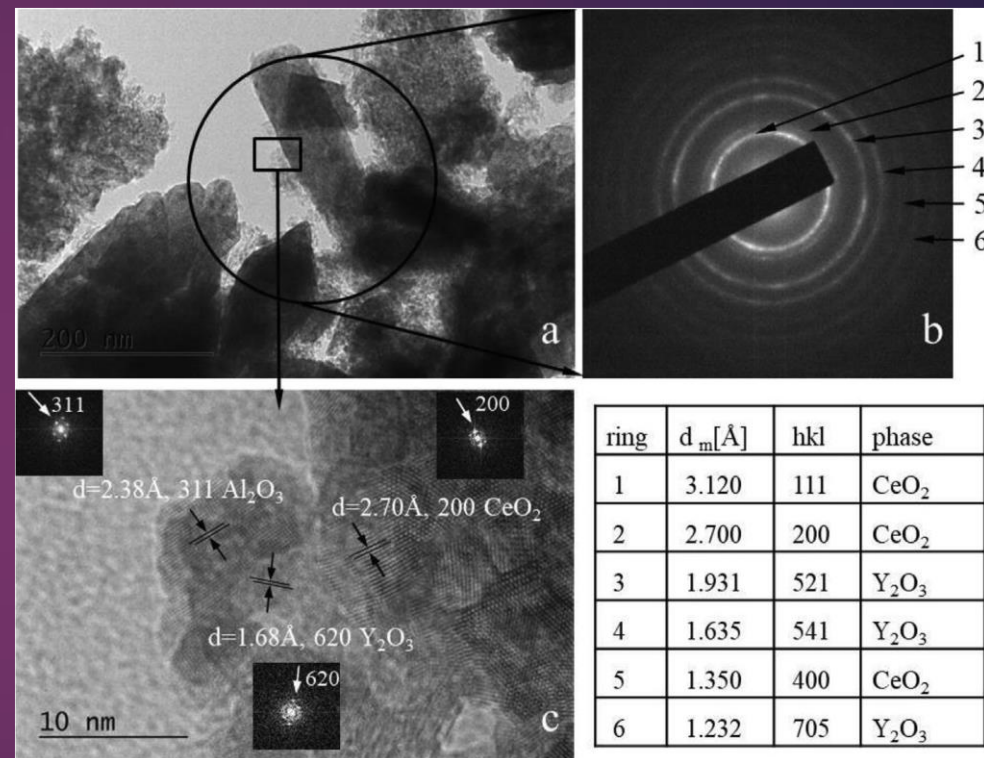
нанесени метални катализатори

1.2 Роля на метода за приготвяне на подложката при Cu катализатор (3 wt% Cu/дотиран с γ CeO_2 и γ - Al_2O_3) за реакция на отнемване вода – газ за производството на чист водород ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)

импрегниране



механохимия

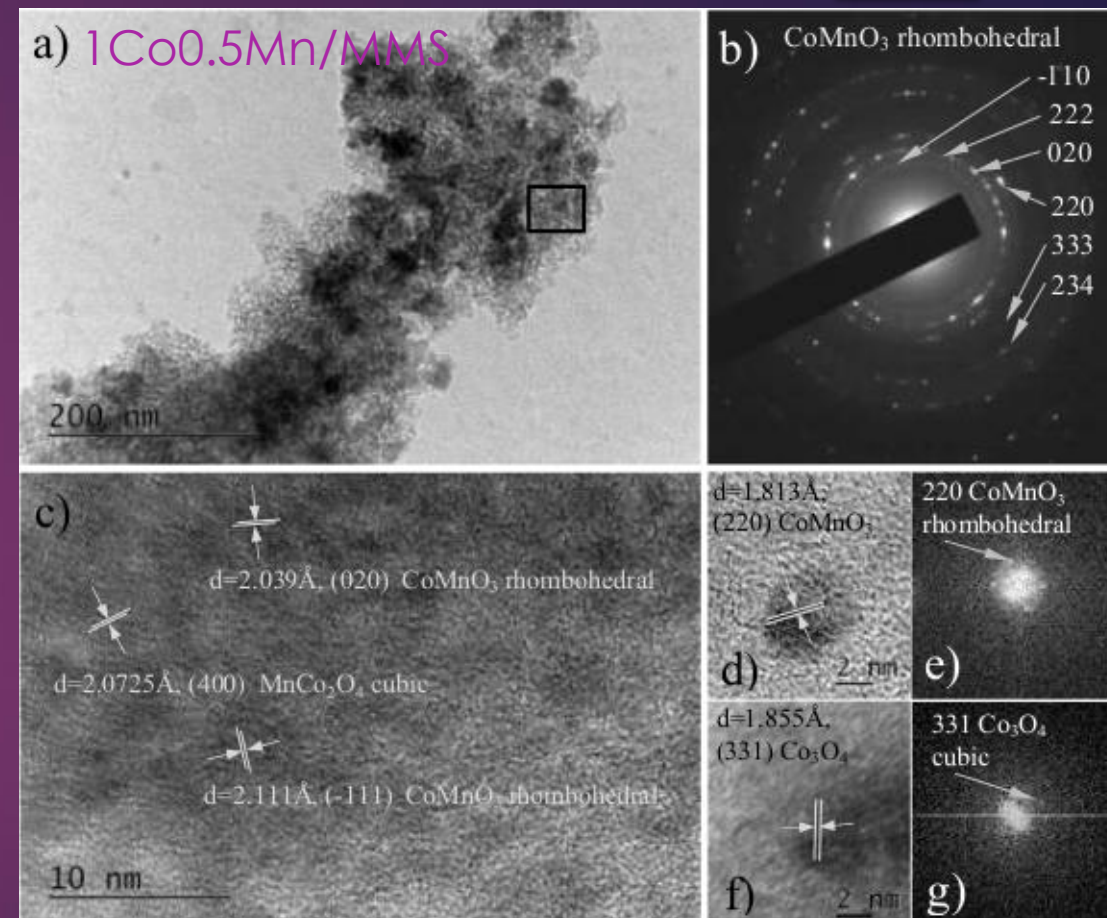
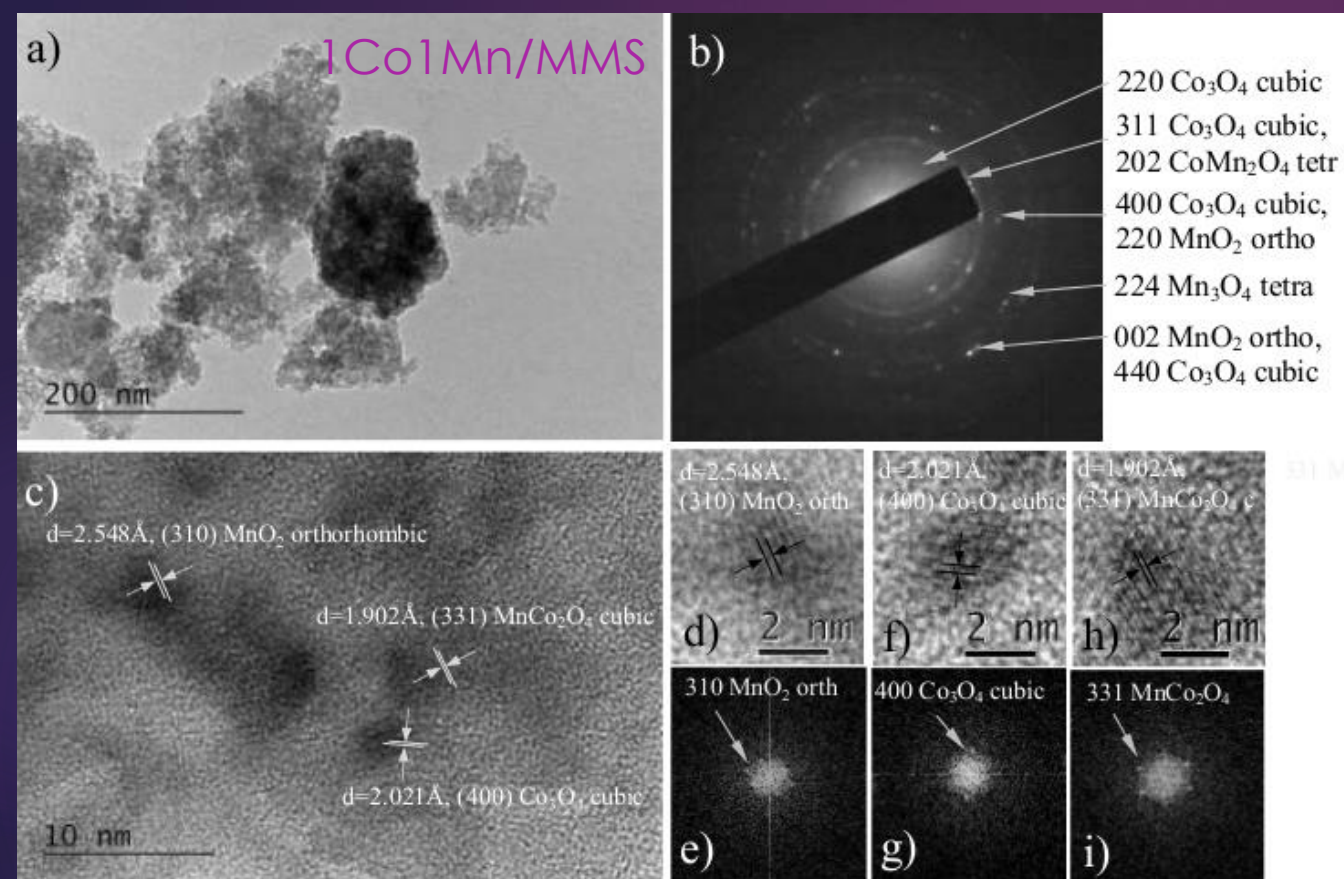


- Дотирането с Y зависи от метода на приготвяне на подложката.
- В случая на импрегниране се формира сложна многокомпонентна фаза: $\text{Al}_{10}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_{24}\text{Y}_{5.98}$, която препятства взаимодействието на CuO и CeO_2 и в следствие води до ниската каталитична активност на катализатора.

2. Оксиди върху порьозни подложки

13

2.1 Co-Mn катализатори с подложка от макро-мезопорьозен силициев диоксид (MMC),
тествани при окисление на CO и n-hexane (C_6H_{14})



- Подложката е приложена за първи път в реакция на окисление.
- Високата каталитична активност е свързана с Co^{3+} йони на повърхността на катализатора, а те са в най-голямо количество в присъствието на Co_3O_4 .
- Наличието на стабилни смесени оксиди $Mn_xCo_{3-x}O_4$ се обяснява с близките йонни радиуси на кобалта и мангана. Те обясняват намалената активност на тези катализатори в сравнение с чисто кобалтовите.

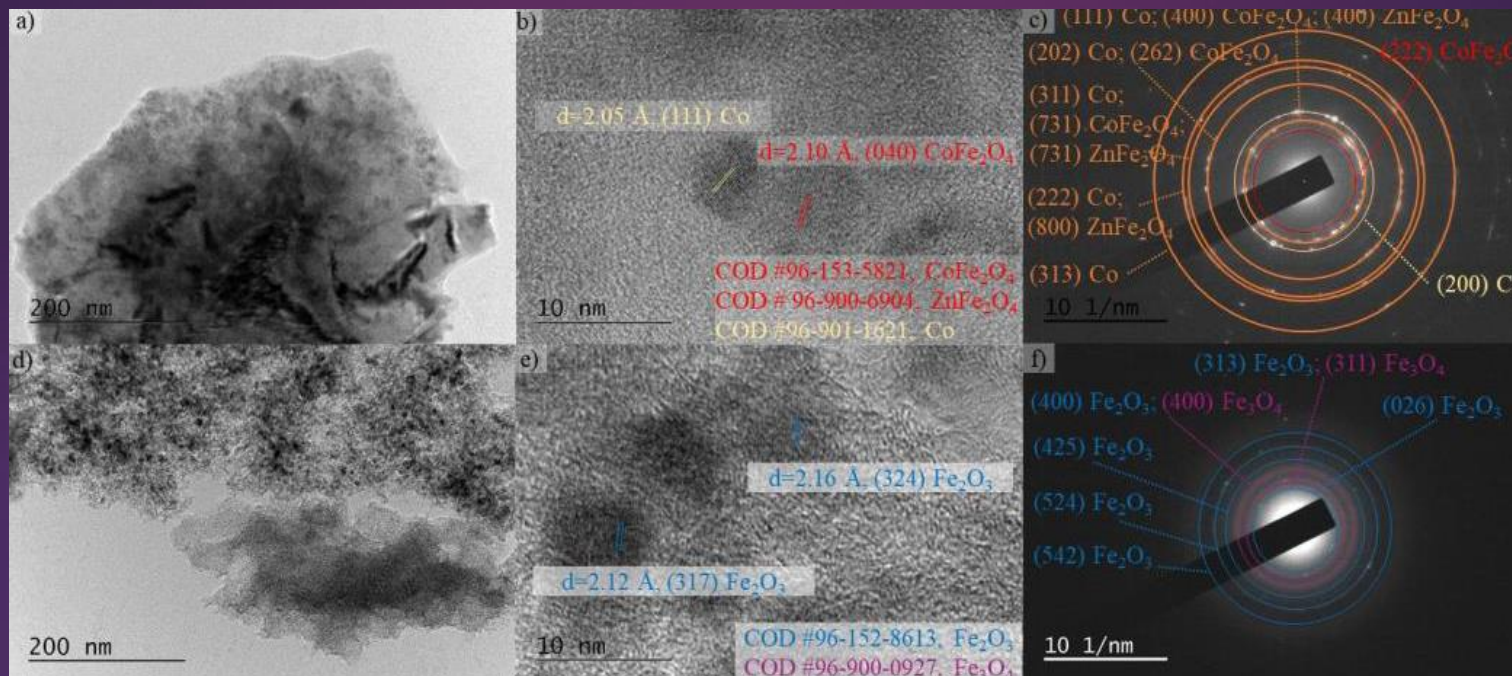
S. Todorova, J.L. Blin, A. Naydenov, B. Lebeau, D. Karashanova, H. Kolev, P. Gaudin, R. Velinov, L. Vidal, L. Michelin, L. Josien, D. Filkova, I. Ivanova, A. Dotzeva, K. Tenchev, "Co-Mn oxides supported on hierarchical macro-mesoporous silica for CO and VOCs oxidation", Catalysis Today 361 (2021) 94–101.

Оксиди върху порьозни подложки

14

2.2 Смесени Co-Zn-феритни катализатори върху подложки от каменовъглен катран и фурфурал в съотношения 40:60 и 60:40 за реакция на разлагане на метанол и получаване на водород.

Co₅Zn₅/ACF40



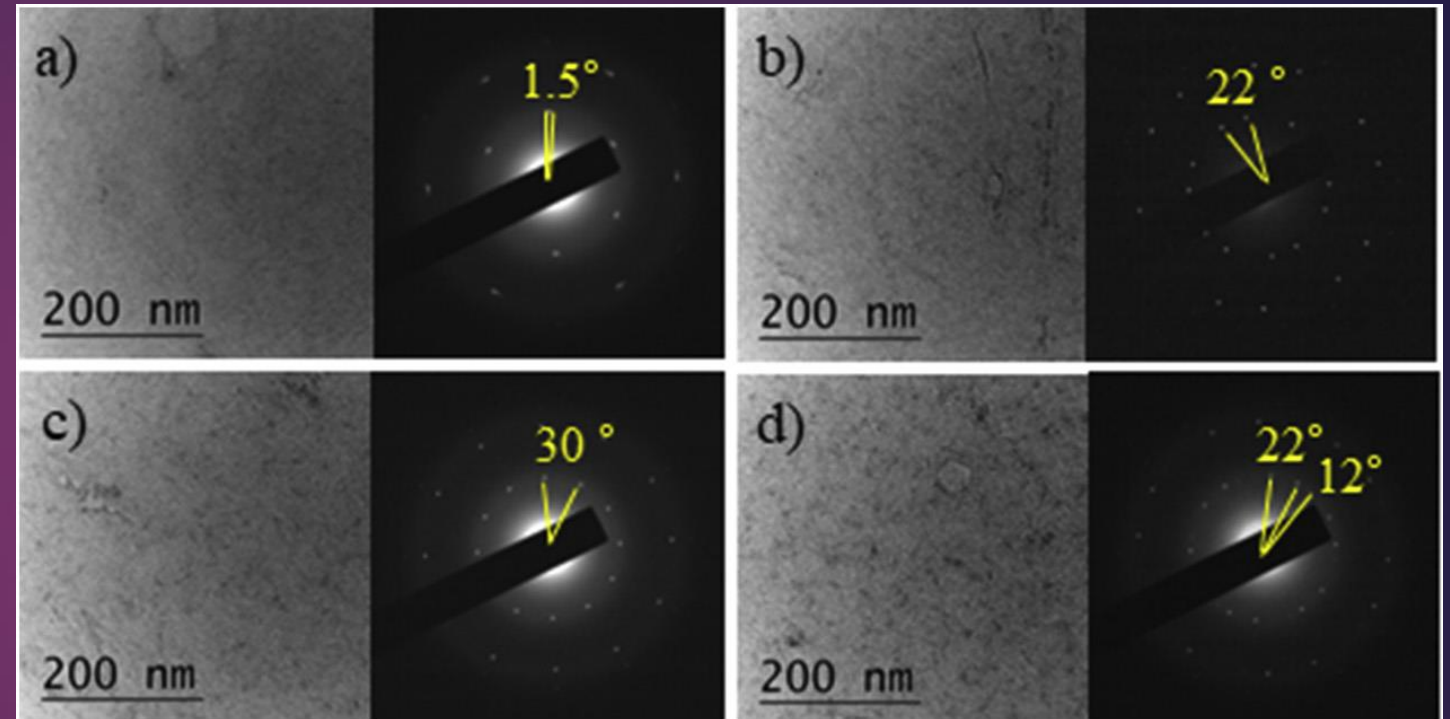
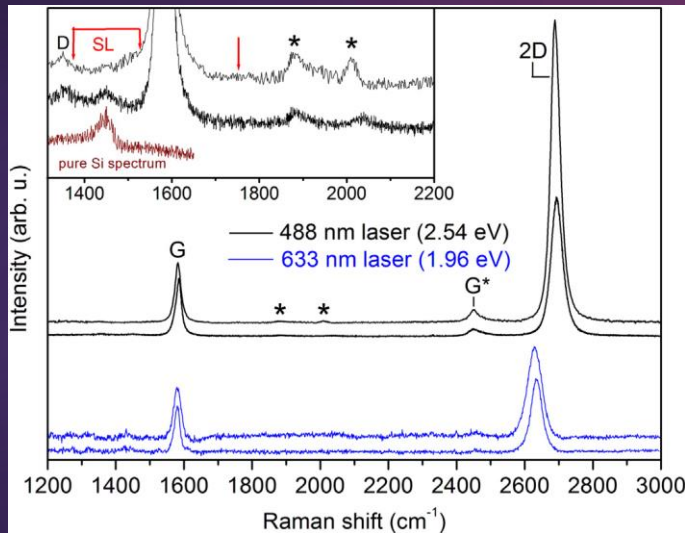
- BF TEM разкрива морфологията на отделните компоненти на катализатора. Подложката, изградена от леки елементи, предимно въглерод е лесно отличима от феритните частици, заради ниския си електронен контраст. Тя притежава силно развита повърхност.
- Високият електронен контраст на феритните частици дава възможност да се установи сферичната им форма и индивидуален размер в интервала 5 – 10 нм. Наблюдавано е и образуване на агрегати от феритни частици, чиито размери са по-големи от 20 нм.
- Добрата кристалност на феритите позволява да се регистрира поликристална дифракционна картина, която разкрива богатия фазов състав на катализатора, с наличие на Co, хематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , и кубични шпинелни ферити CoFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 .
- най-висока степен на конверсия на метанола – над 90% се постига при 670 – 690°C с чистия кобалтов ферит върху двата типа подложки от въглеродна пяна

T. Tsoncheva, R.Ivanova, N.Velinov, D.Kovacheva, I.Spasoova, D. Karashanova, N. Petrov, „Design and Catalytic Behaviour of Hosted in Activated Carbon Foam $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites”, Symmetry, Article Number 1532, DOI 10.3390/sym13081532.

Тема 2: Трансмисионна електронна микроскопия на графенови и тънкослойни системи

15

1. Получаване на двуслоен графен по метода на химично отлагане от парова фаза (CVD)



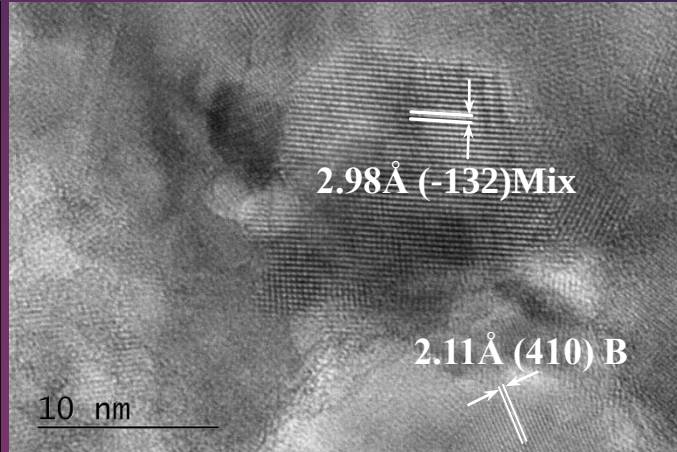
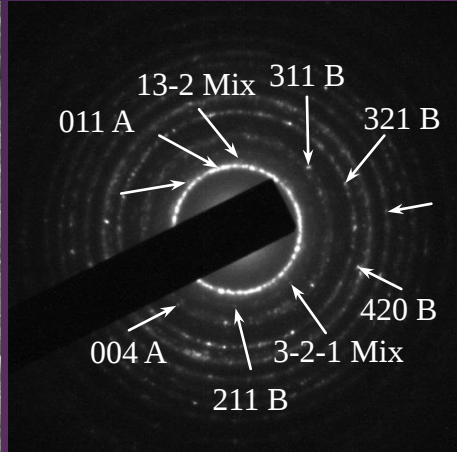
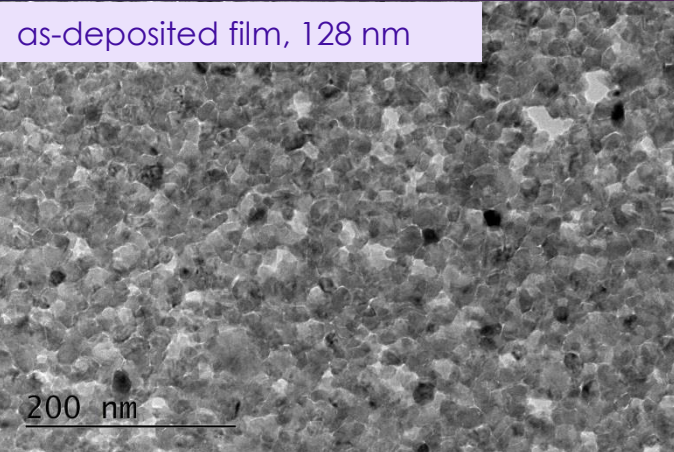
- дифракционните картини, генерирани от отделните образци се състоят от рефлексии, групирани в хексагонални мотиви, отговарящи по форма и стойности на междуплоскостните разстояния на тези на графен.
- наблюдават се по два хексагона, завъртяни един спрямо друг на определен ъгъл, което доказва еднозначно, първо, че графенът е двуслоен, и второ, че е от т. нар. тип „twisted graphene”.
- С електронната дифракция са установени образци, в които се измерват два ъгъла на завъртане на хексагоните от рефлексии в дифракционните картини, което е доказателство за изграждане и на трети слой в системата от графенови равнини.

В подкрепа на резултатите от Рамановата спектроскопия, ТЕМ изследванията визуализират отложените при различни експериментални условия графенови слоеве и е представена тяхната морфология.

2. Тънки слоеве от Ti:C, получени чрез магнетронно разпрашване едновременно на мишена от TiO₂ и въглерод

16

as-deposited film, 128 nm



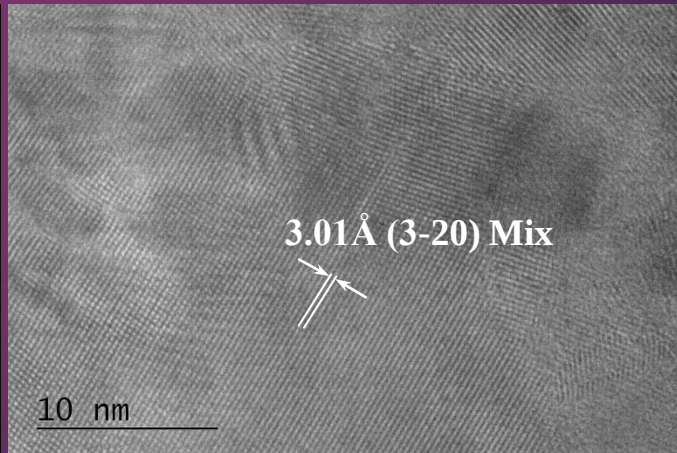
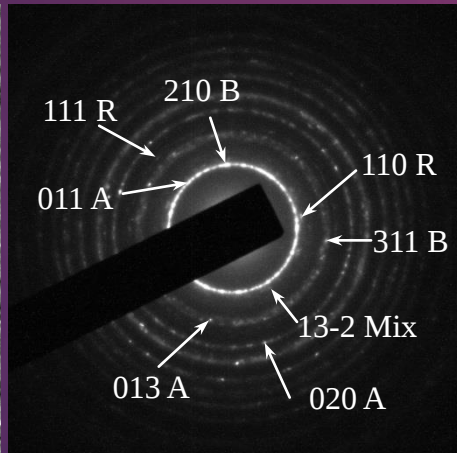
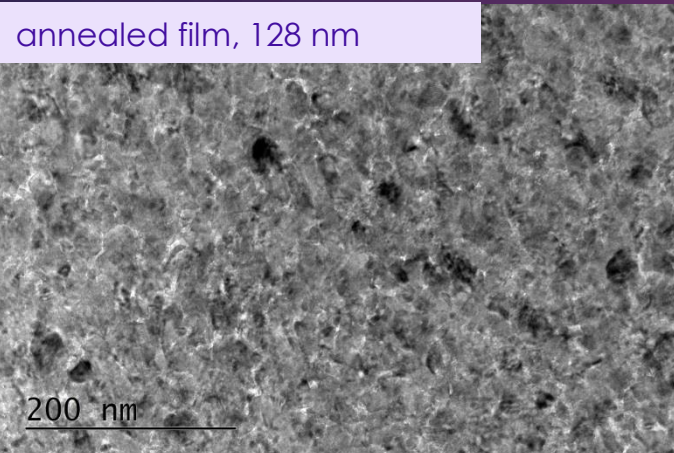
A – Anatase 96-720-6076
Tetragonal $a=3.785$, $c=9.5196$
S.G. I41/amd

B - Brookite 96-900-4138
Orthorhombic $a=9.174$, $b=5.449$,
 $c=5.138$ S.G. Pbca

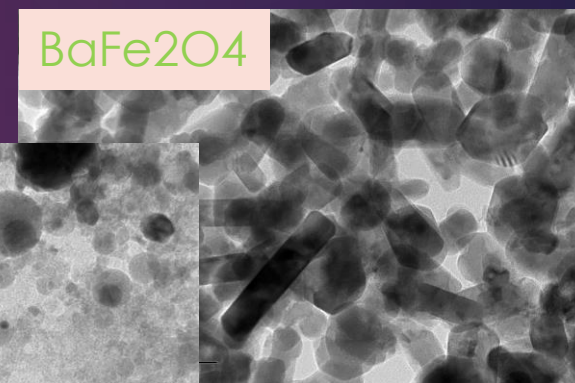
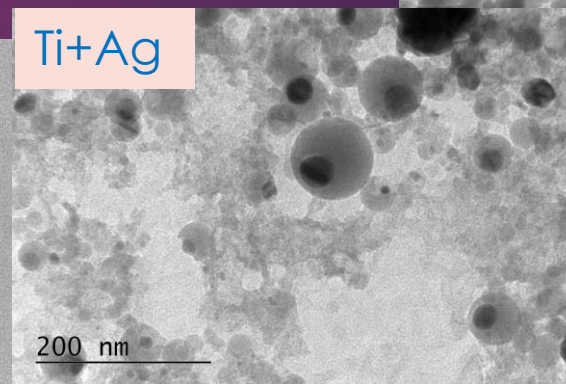
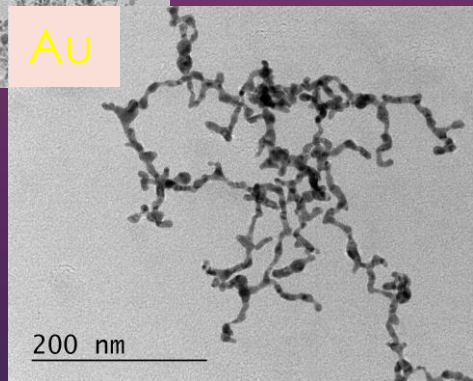
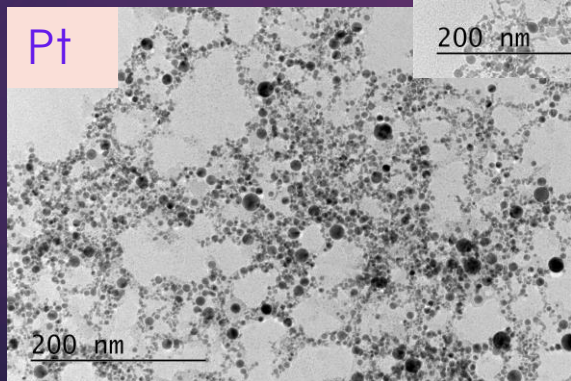
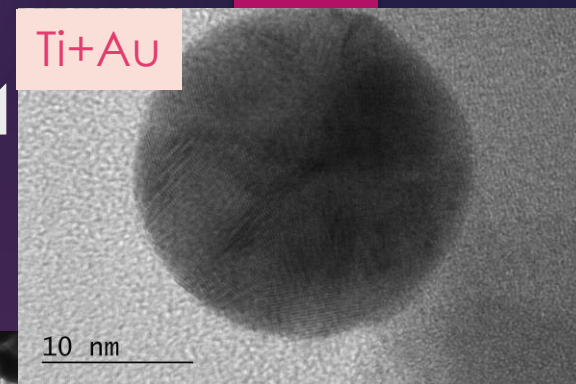
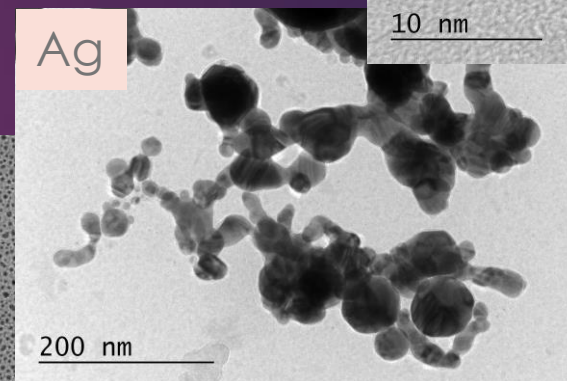
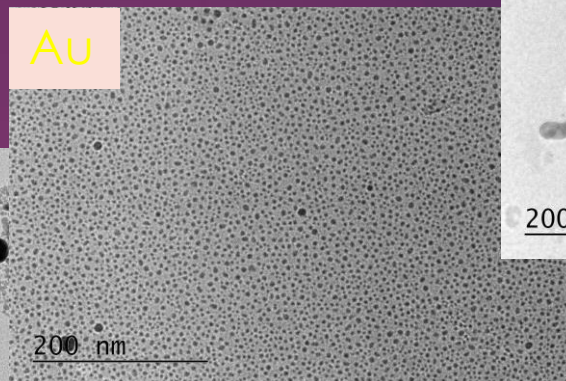
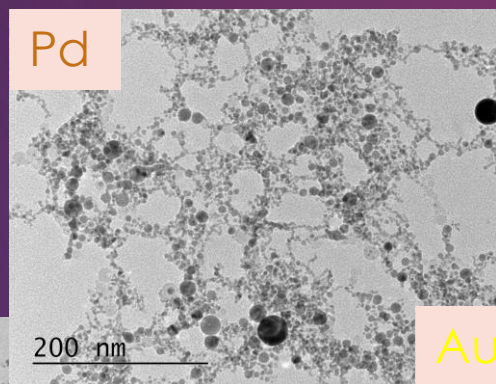
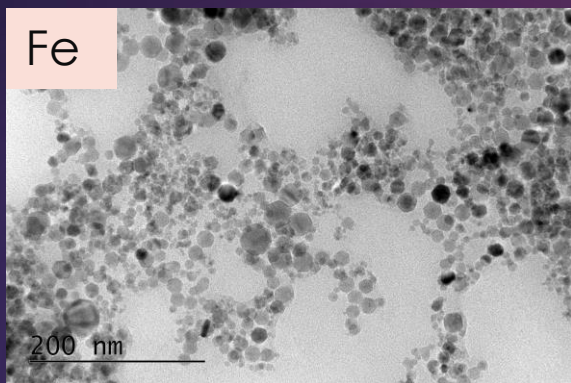
R - Rutile 96-900-7532
Tetragonal $a=4.5941$ $c=2.9589$
S.G. P42/mnm

Mix – C₂₀O₁₄Ti₃ 96-900-7871
Triclinic $a=9.361$ $b=11.852$
 $c=15.791$, $\alpha=108.54$ $\beta=96.54$
 $\gamma=106.07$ S.G. P-1

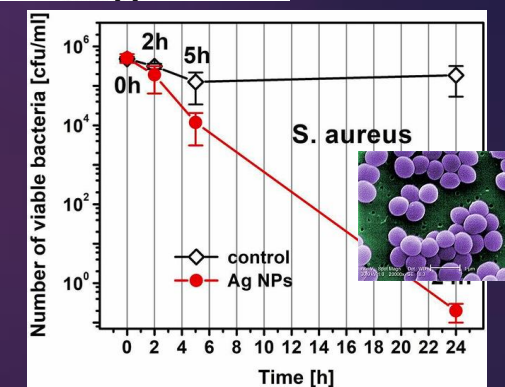
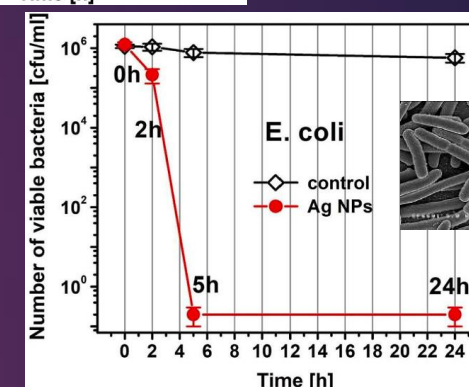
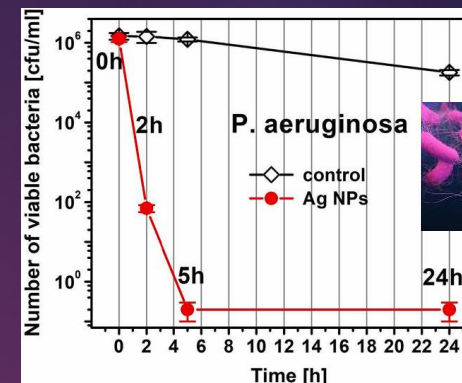
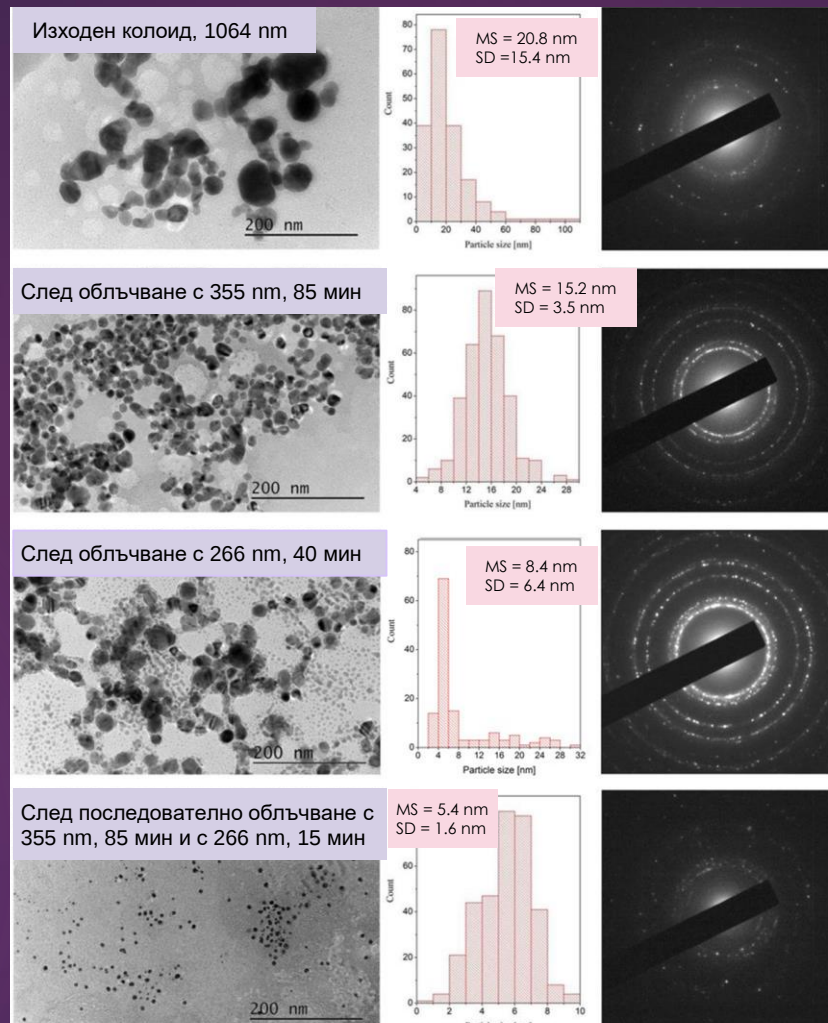
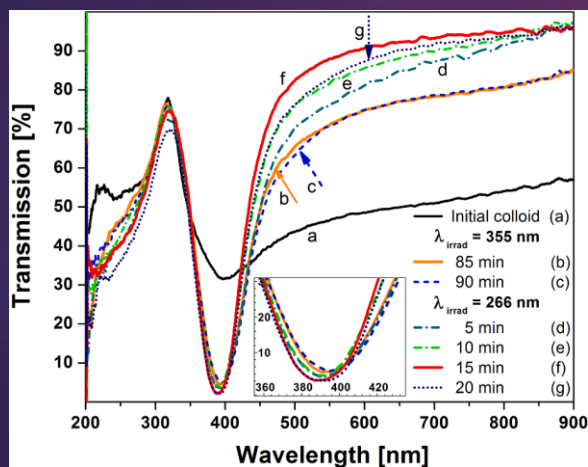
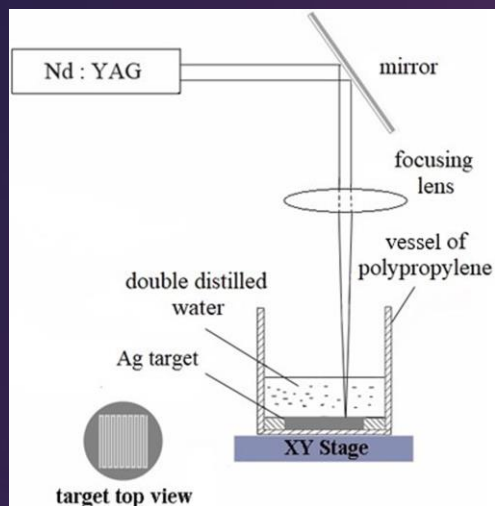
annealed film, 128 nm



Тема 3: Трансмисионна електронна микроскопия на метални и композитни наночастици, получени чрез лазерна аблация в различни среди



Колоид от Ag наночастици за приложение в офталмологията



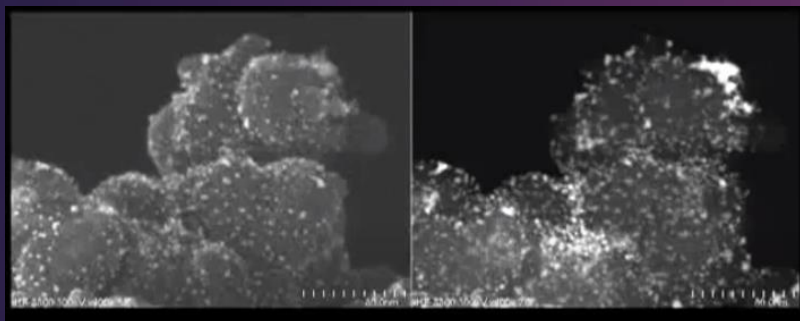
18

A.S. Nikolov, N.E. Stankova, **D.B. Karashanova**, N.N. Nedyalkov, E.L. Pavlov, K.Tz. Koev, Hr. Najdenski, V. Kussovski, L.A. Avramov, C. Ristoscu, M. Badiceanu, I.N. Mihailescu, "Synergistic effect in two-phase laser procedure for production of silver nanoparticles colloids applicable in ophthalmology", Optics and Laser Technology 138 (2021) 106850

Патент: Анастас Николов, Надя Станкова, Лъчезар Аврамов, Красимир Цонев, Николай Недялков, Емил Павлов, **Даниела Карашанова**, „Метод за получаване на свръхфини монодисперсни наночастици с лазерни импулси“, защитен номер 112999, 21.11.2022.

Катализатор Pt/C, работещ в кислородна атмосфера

19

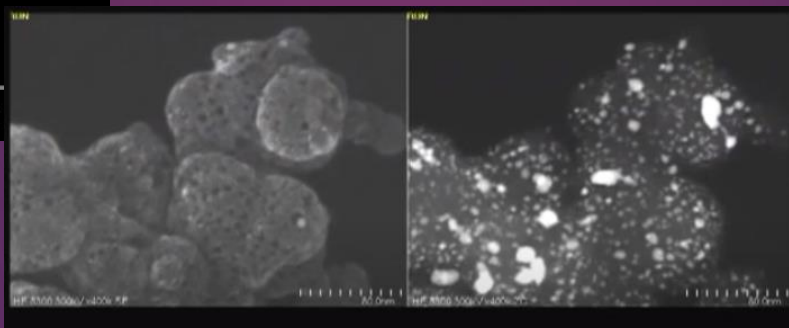


В ляво на всеки кадър: SEM изображение,

В дясно: изображение от тъмно-полевия детектор (ADF-STEM)

Температура на образца: 200°C

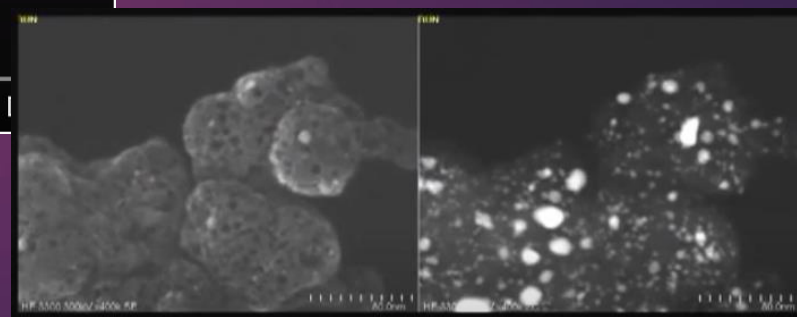
Налягане в камерата с образца: 10Pa



30 sec.



След подаване на въздух в камерата на образца, започва реакция между Pt наночастици и подложката. В резултат се оформят пори на повърхността на подложката и наночастиците потъват в обема.



57 sec.



Hitachi High-Tech GlobalTV

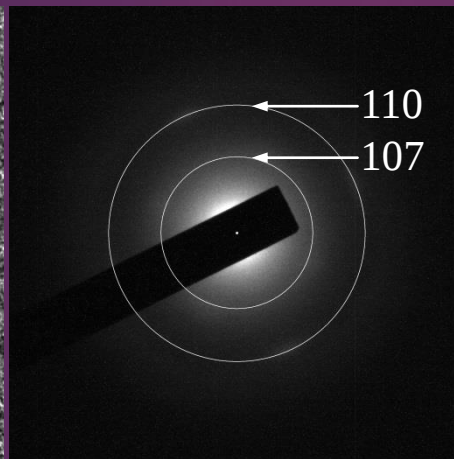
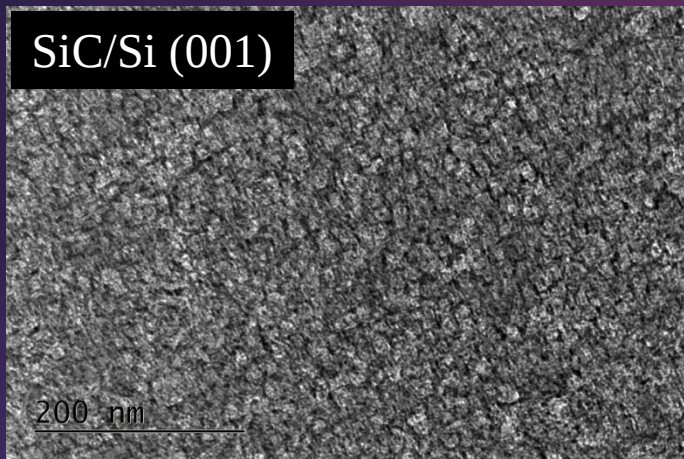


300 kV in situ SEMSTEM observation of PtC catalysts using a Hitachi HF-3300 microscope.mp4

Продължаване на сътрудничеството с Лаборатория „Мултифункционални материали“ на Институт по електроника – БАН с ръководител доц. д-р Теодор Миленов в рамките на проект КП-06-Н58-2 от 16.11.2021 г.

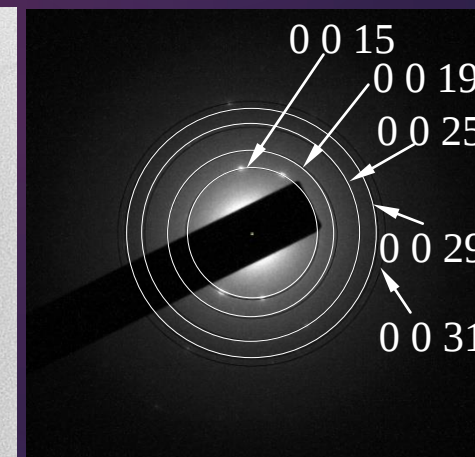
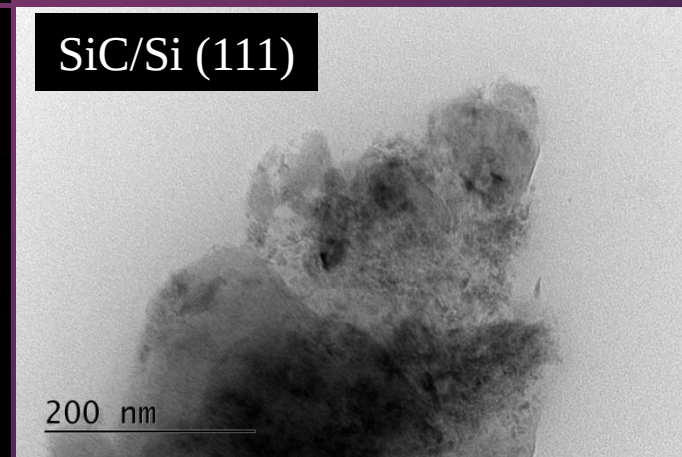
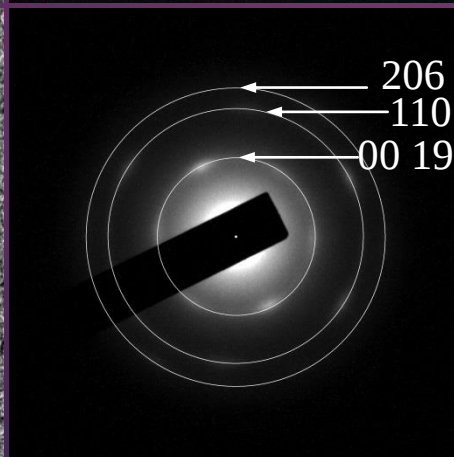
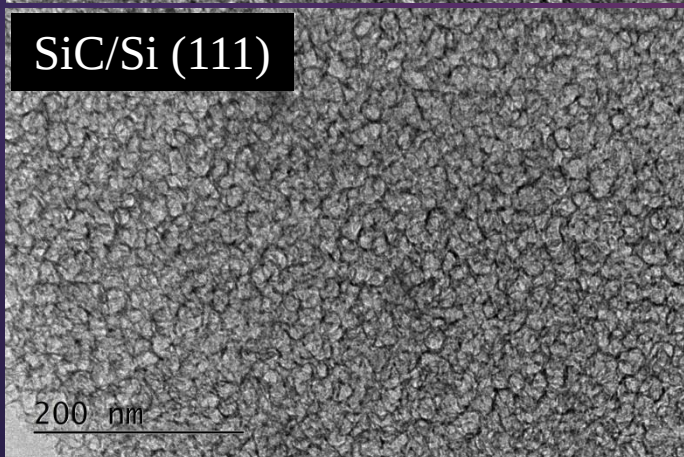
20

Получаване на слоеве от SiC чрез отлагане на въглерод от парова фаза (CVD) върху силициева подложка



SiC trigonal, $a = 3.07300 \text{ \AA}$ $c = 47.75299 \text{ \AA}$, COD #96-153-8516

НОВИ РЕЗУЛТАТИ



непулсиращ режим

пулсиращ режим

Електронната микроскопия – трансмисионна и сканираща, е съвременен метод за анализ на материалите, който позволява визуализация на тяхната морфология с атомна резолюция, определяне на микроструктурата и фазовия им състав в рамките на наноразмерни области и обекти

и успешно се съчетава в съвременните апарати с различни други спектроскопски техники за определяне на химичен състав, валентно състояние на елементите, ширина на забранената зона и др. характеристики на кондензираната материя.

Благодаря на всичките си съавтори за
ползотворните изследвания, доверието и
подкрепата!

Благодаря на Научното жури по конкурса за
положителната оценка!

Благодаря за вниманието и интереса!