



Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η επιστήμη και τεχνολογία η οποία χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων για τον σχηματισμό μεγενθυμένων ειδώλων στερεών.

Η διακριτική ικανότητα χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια είναι πολύ μεγαλύτερη, σε σχέση με την αντίστοιχη του ορατού φωτός.

Ένα μοντέρνο μικροσκόπιο φωτός έχει μέγιστη διακριτική ικανότητα ~ 200 nm.

Το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κατασκευάστηκε στη δεκαετία 1930 !!!

Nobel Prize in Physics 1986: Ernest Ruska (Fritz Hatz Institute of West Berlin, 1930's), Gerd Binnig and Heinrich Rohrer (IBM Zurich Research Laboratory – Design of Scanning Tunneling Microscope).



Ιστορική Αναδρομή

Ιστορικά ο λόγος για τον οποίο επινοήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ήταν η περιορισμένη διακριτική ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων (TEM ~1930).

- **Antoni van Leeuwenhoek, 1673**: Δημιουργία μεγενθυμένων εικόνων από δείγματα πολύ μικρά για το ανθρώπινο μάτι.
- **Robert Hooke, 1677**: Κατασκευή του πρώτου οπτικού μικροσκοπίου.
- **Ernst Abbe, 1870**: Μαθηματική εξίσωση έκφρασης της διακριτικής ικανότητας συναρτήση του μήκους κύματος του φωτός.
- **Sir J.J. Thomson, 1897(Nobel Prize in Physics 1906)**: Ανακάλυψη του ηλεκτρονίου (απέδειξε ότι είναι σωματίο με πολύ μικρή μάζα, έχει αρνητικό φορτίο και η κίνησή του επηρεάζεται από ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο.
- **Prince de Broglie, 1924 (Nobel Prize in Physics 1929)**: Απέδειξε την ύπαρξη της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου και όρισε το μήκος κύματος αυτών.

Κυματική Φύση Ηλεκτρονίου και Μήκος Κύματος

Prince de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$ } P : ορμή ηλεκτρονίου

$P = m_0 v$

$E = qV = eV = \frac{m_0 v^2}{2}$

$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{1/2}}$

Με αύξηση του δυναμικού επιτάχυνσης μειώνεται το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων!!

Σε 100 kV η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι >0.5 της ταχύτητας του φωτός (2.998×10^8 m/s). Στα 1000 kV είναι 2.823×10^8 m/s !!!

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2} \right) \right]^{1/2}}$$



Σύλληψη της Ιδέας.....

- H. Busch, 1926: Δημοσίευση εργασίας με θέμα την κίνηση των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

ΙΔΕΑ: Χρήση μαγνητικού πεδίου ως φακού για την εστίαση ηλεκτρονίων !!!!!

- Max Knoll και Ernst Ruska, 1932 in High Voltage Laboratory at West Berlin (Nobel Prize in Physics 1986 !!!): Κατασκευή πρώτου TEM !!!

- Bodo von Borries and Ruska, 1939: Το πρώτο εμπορικό TEM από την εταιρεία SIEMENS στη Γερμανία.

- Vladimir Zworykin, James Hillier and Gerald Snyder, 1942 from Radio Corporation of America: Κατασκευή του πρώτου SEM !!



Εφαρμογές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

Βιολογία, Ιατρική και Επιστήμη των Υλικών

Βιολογικές Επιστήμες:

- Διάγνωση ασθενειών σε ανθρώπους, ζώα και φυτά. Ανάπτυξη παθολογίας ασθενειών.
- Μελέτη της μορφολογίας μικροοργανισμών, ιστών και κυττάρων.
- Ταυτοποίηση ιών, βακτηρίων, διατόμων.
- Οπτική ταυτοποίηση υποκυτταρικών συστατικών και δομών όπως το DNA, στοιχεία, ενζύμων και πρωτεϊνών.

Επιστήμη των Υλικών:

- Ταυτοποίηση, ανάλυση δομής-φάσεων στερεών, σε ατομικό επίπεδο.
- Ανάλυση κραμάτων και μελέτη ρωγμών.
- Μελέτη διεπιφανειών και μορφολογίας σωματιδίων.
- Στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός χημικής σύστασης.

Βασικά Είδη Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).

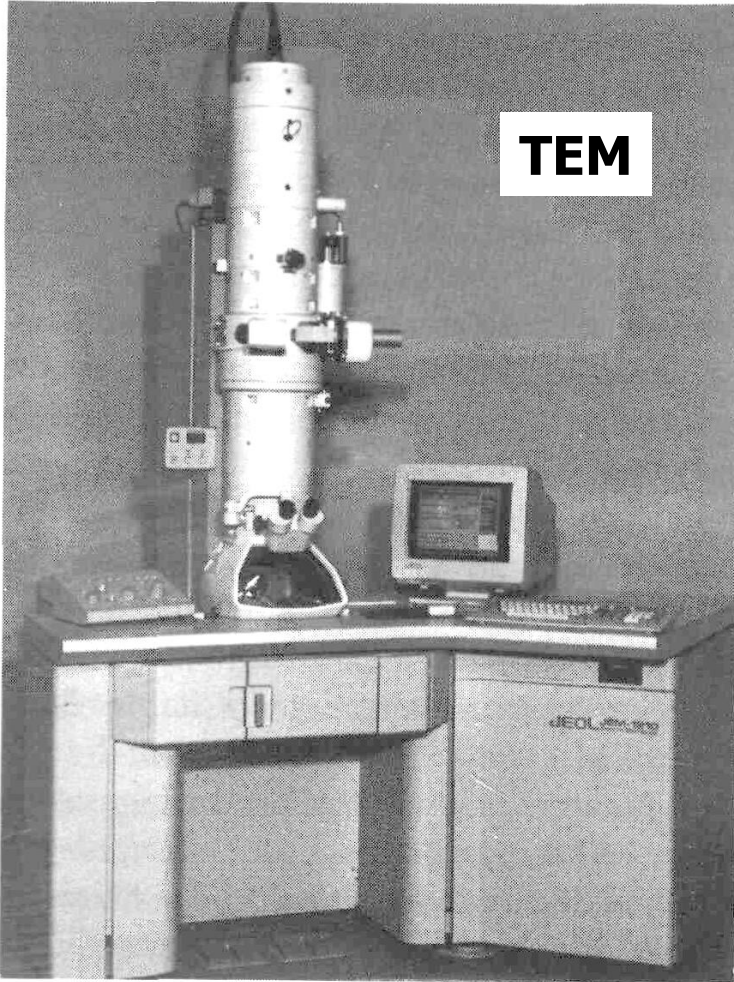
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

TABLE 1.1
Comparison of Selected Characteristics of Light and Electron Microscopes

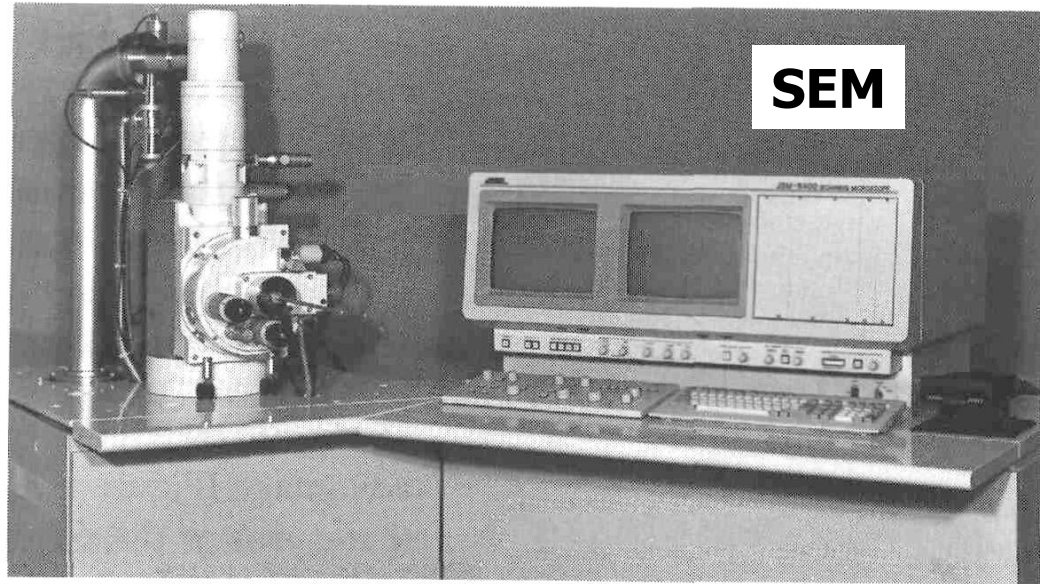
FEATURE	LIGHT MICROSCOPE	TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE	SCANNING ELECTRON MICROSCOPE
General use	Surface morphology and sections (1–40 μm)	Sections (40–150 nm) or small particles on thin membranes	Surface morphology
Source of illumination	Visible light	High-speed electrons	High-speed electrons
Best resolution	ca. 200 nm	ca. 0.2 nm	ca. 3–6 nm
Magnification range	10–1,000 \times	500–500,000 \times	20–150,000 \times
Depth of field	0.002–0.05 nm (N.A. 1.5)	0.004–0.006 mm (N.A. 10^{-3})	0.003–1 mm
Lens type	Glass	Electromagnetic	Electromagnetic
Image ray-formation spot	On eye by lenses	On phosphorescent plate by lenses	On cathode tube by scanning device

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) και Σάρωσης (SEM)

TEM



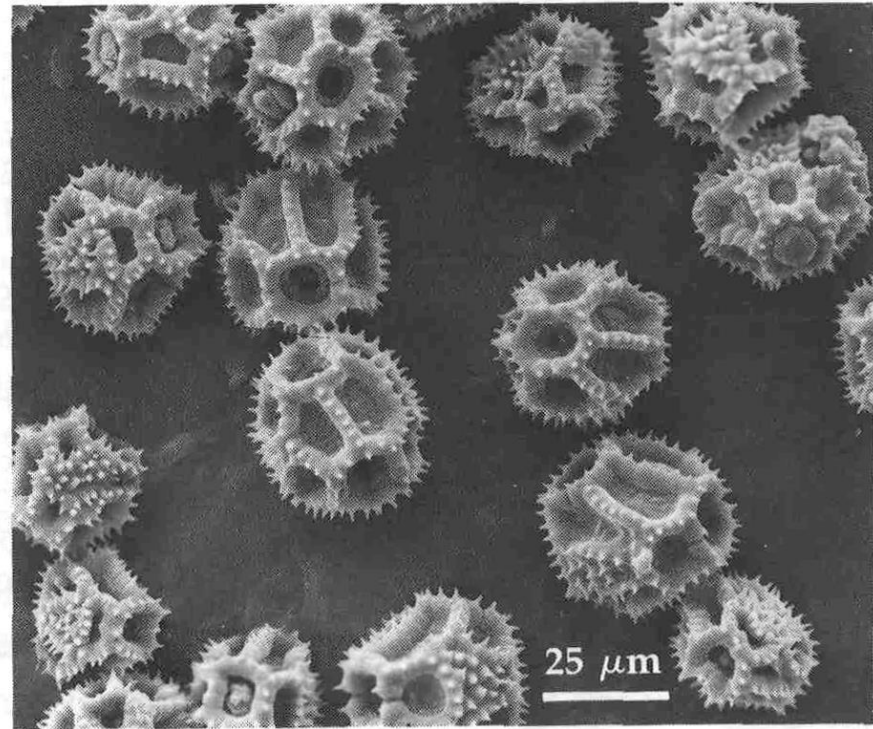
SEM



Examples: Biology



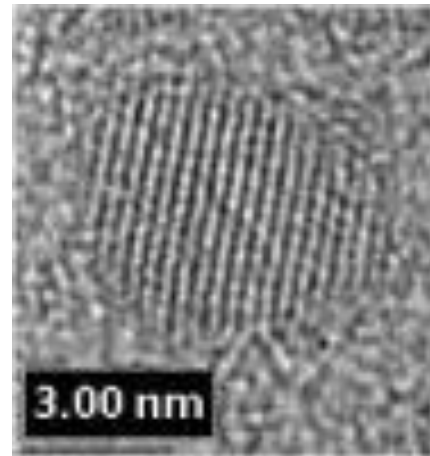
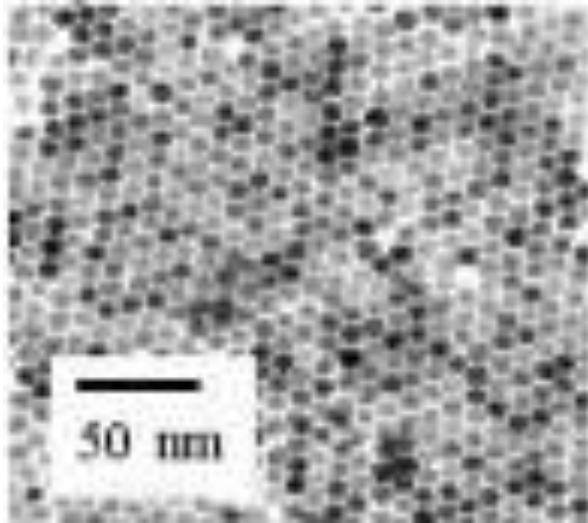
Φωτογραφία TEM: Κύτταρο φυτού.
Διακρίνονται ο χλωροπλάστης © και
τα μιτοχόνδρια (m).



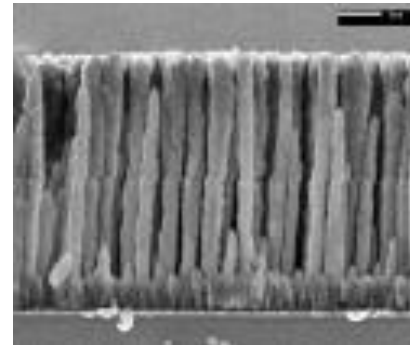
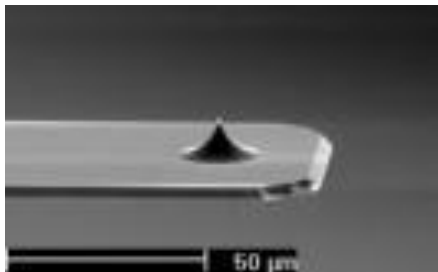
Φωτογραφία SEM: Σπόροι γύρης
λουλουδιών.

Examples: Materials Science

TEM images of CdSe Quantum Dots



SEM images





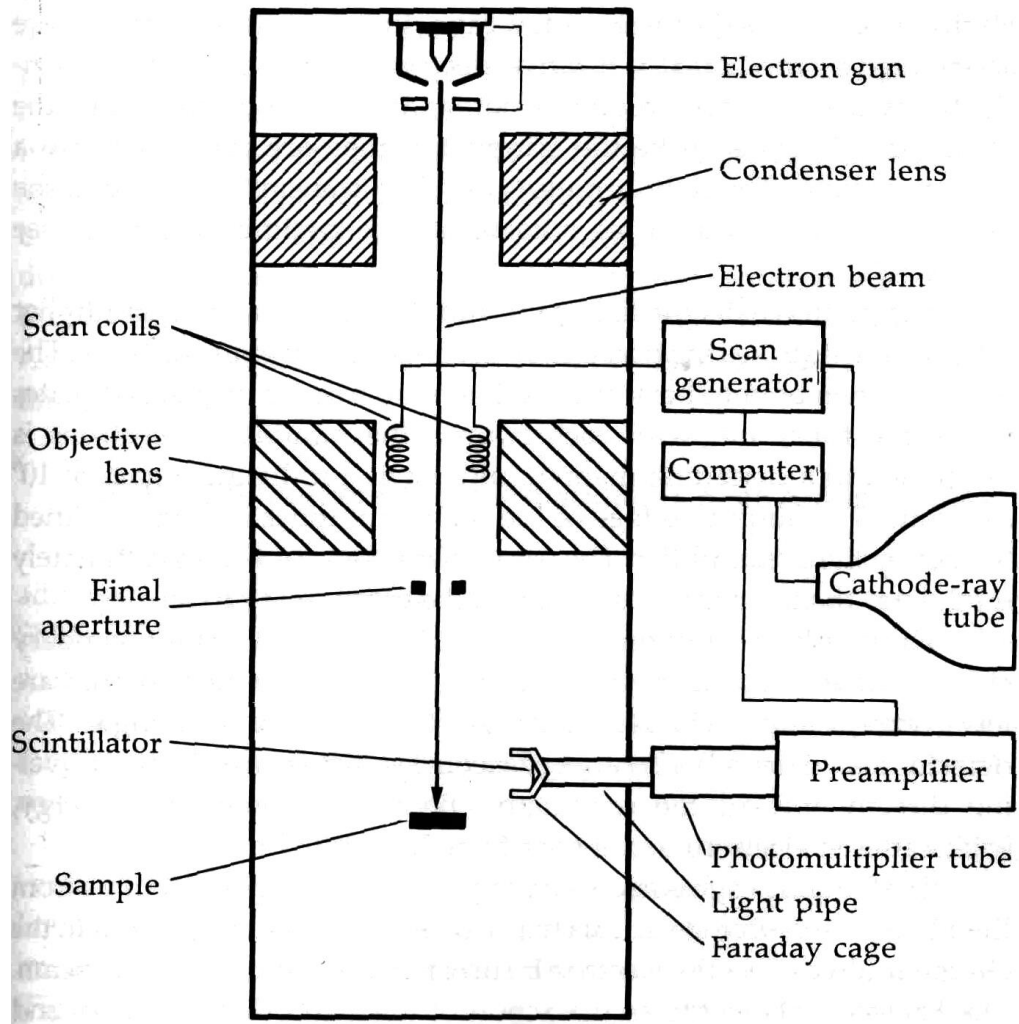
Απαιτήσεις.....

TABLE 1.2

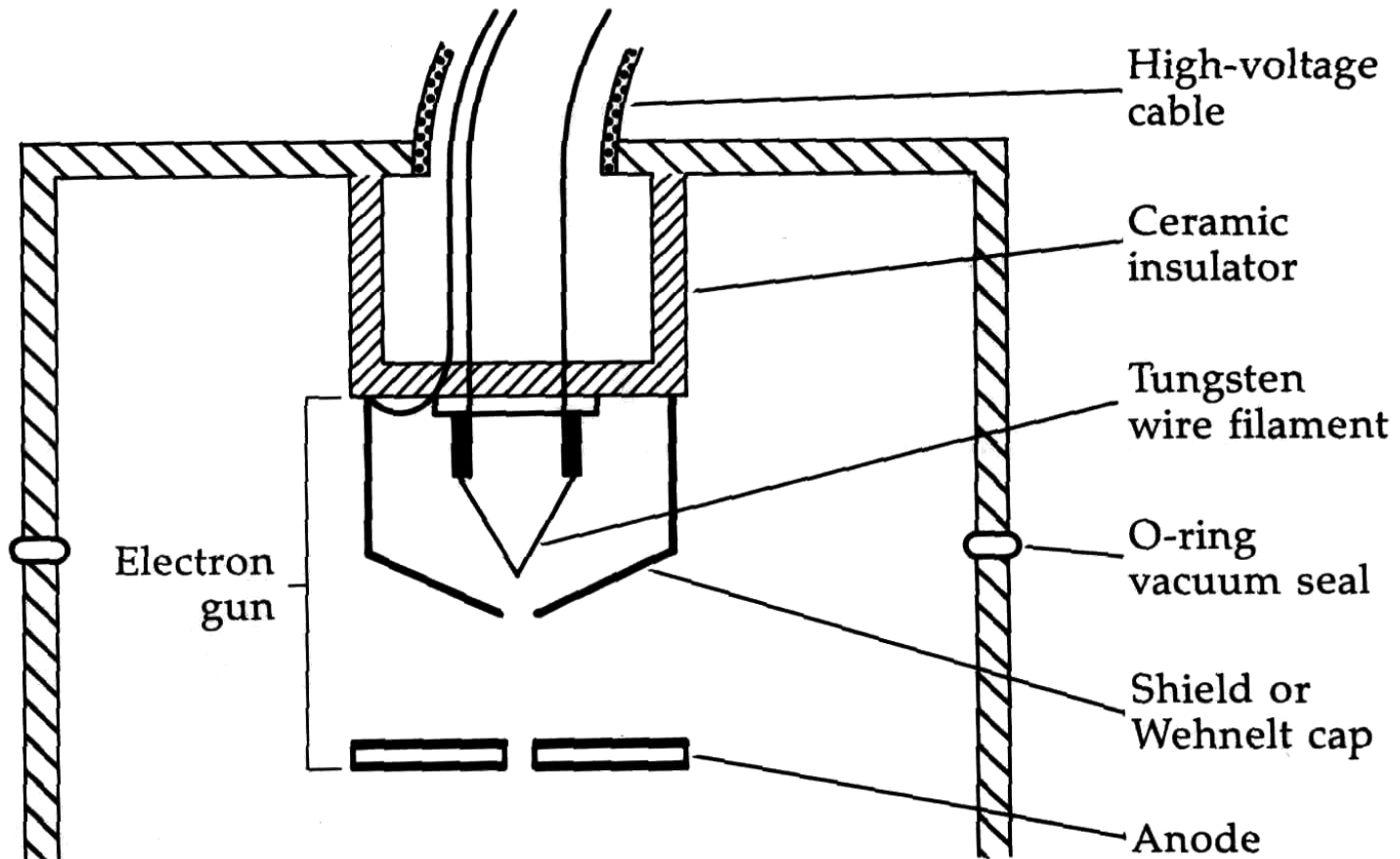
Comparison of the Resolving Power and the Minimum Magnification Required to Image Selected Specimens

SPECIMEN	RESOLVING POWER REQUIRED	MINIMUM MAGNIFICATION RANGE REQUIRED
Bacteria	1–2 μm	1,000–1,500 \times
Viruses	20–60 nm	20,000–80,000 \times
Large atoms	0.1 nm	2,000,000 \times

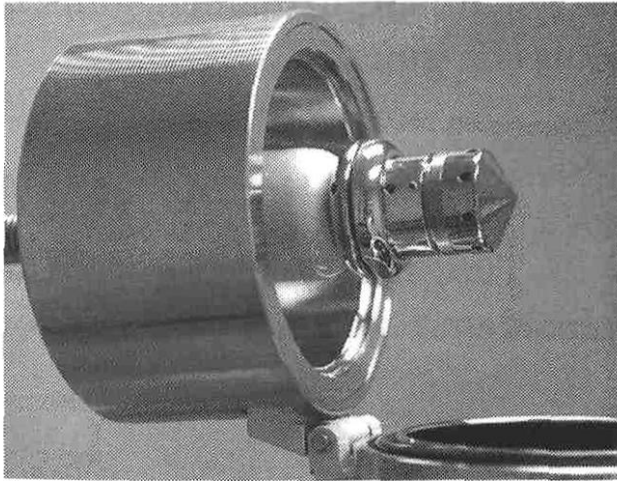
Ανατομία ενός SEM



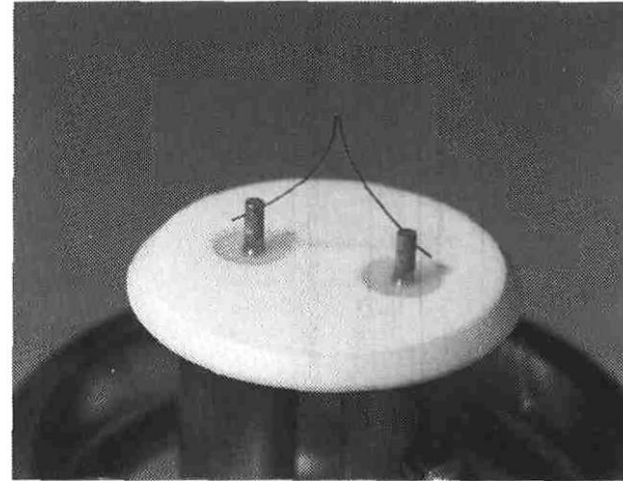
Δημιουργία Δέσμης Ηλεκτρονίων



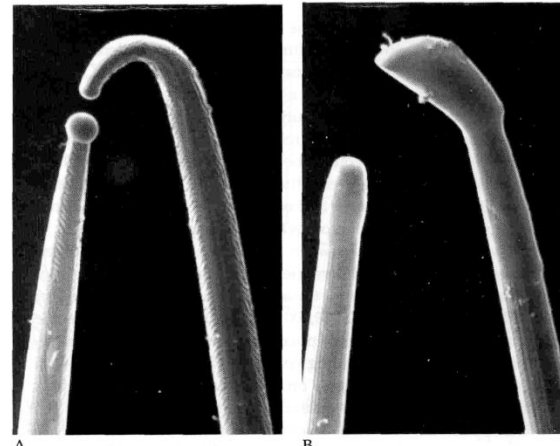
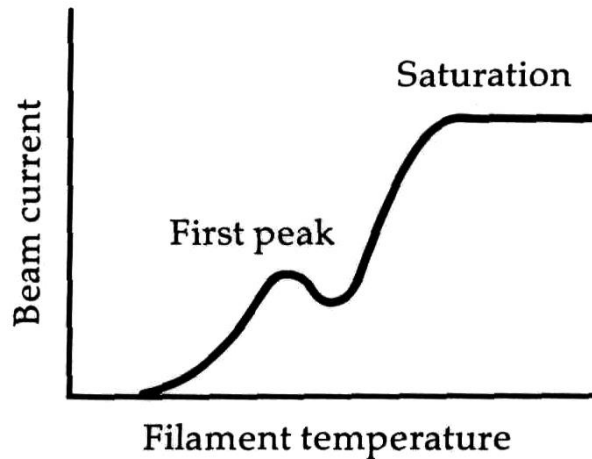
Δημιουργία Δέσμης Ηλεκτρονίων



Wehnelt cup



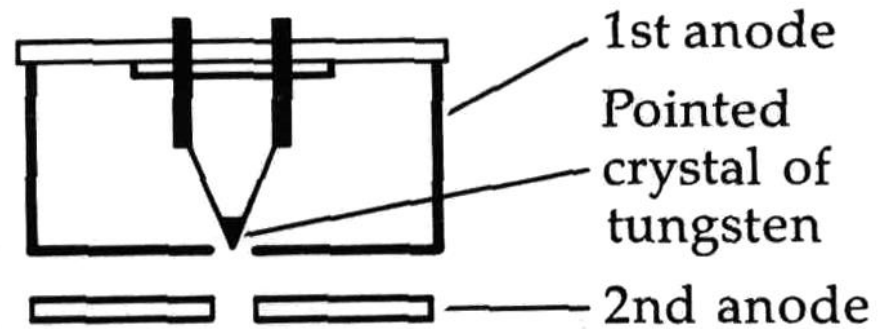
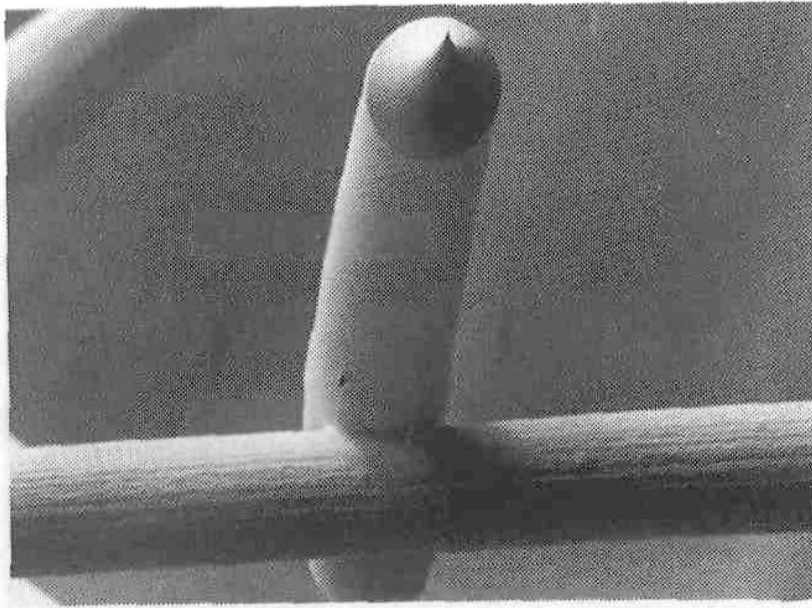
Tungsten-hairpin filament



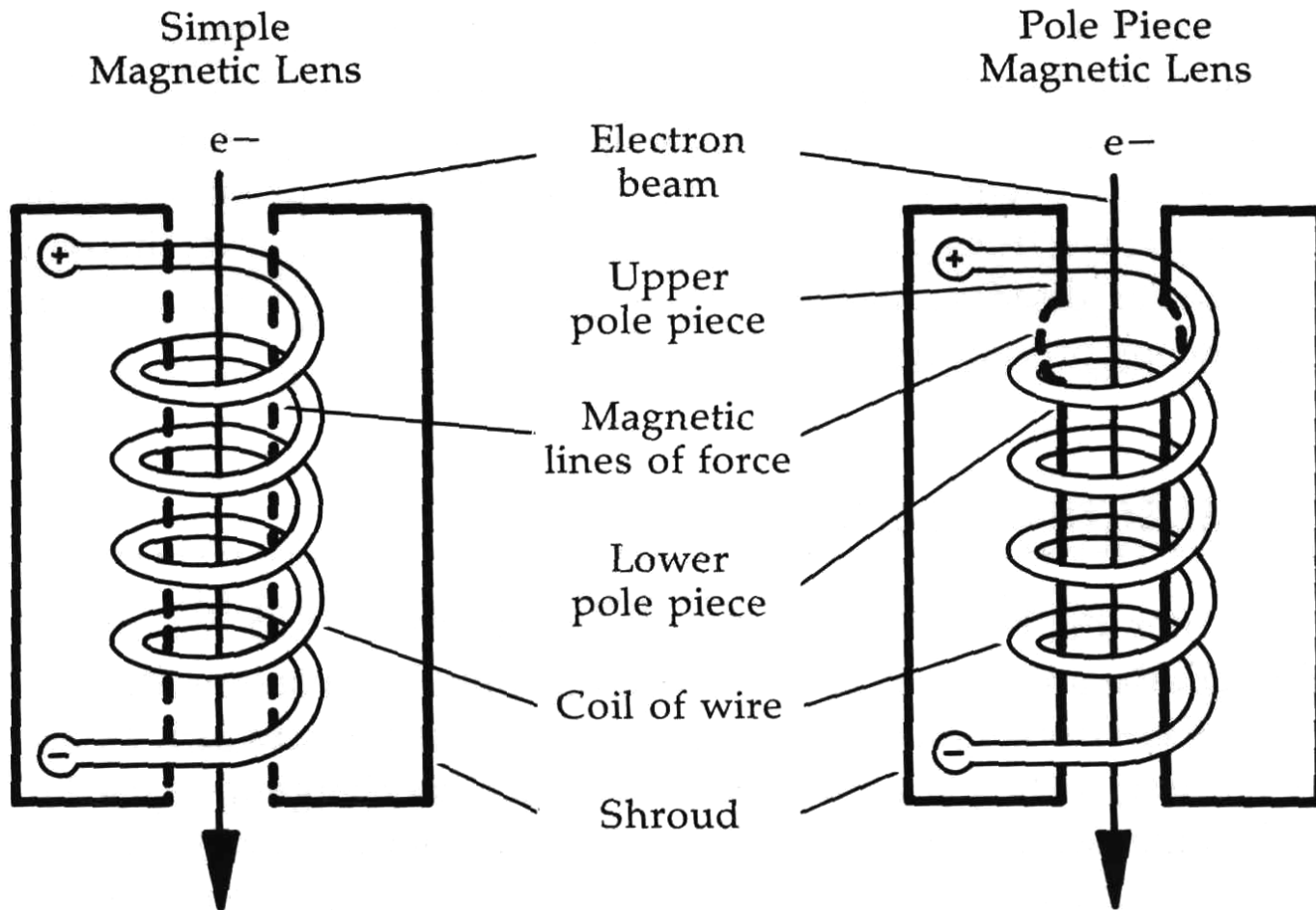
Άλλες Πηγές Ηλεκτρονίων

- LaB_6 : Περισσότερο από δέκα φορές μεγαλύτερη απόδοση από αυτή του W.

Field Emission Guns: Η τελευταία λέξη της τεχνολογίας.

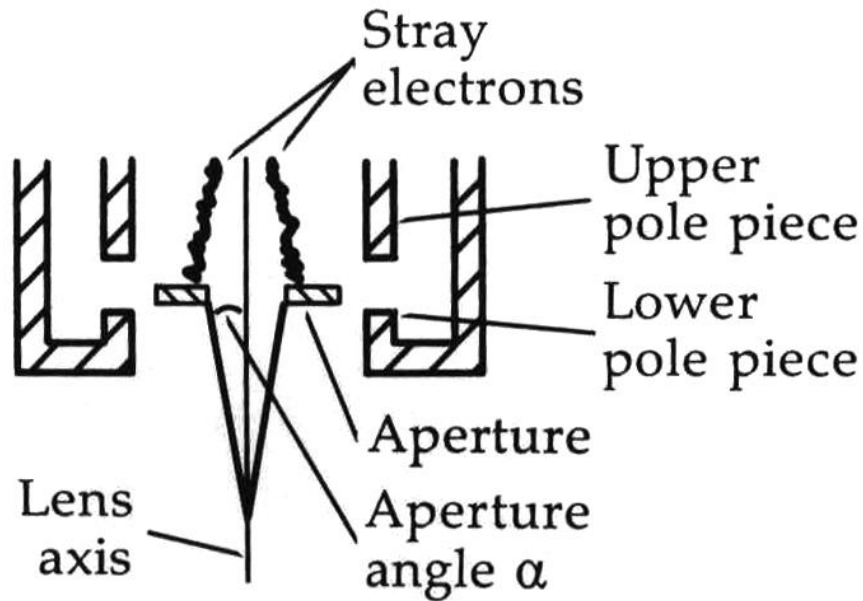


Ηλεκτρομαγνητικοί Φακοί. Εστίαση Ηλεκτρονίων



Ηλεκτρομαγνητικοί Φακοί. Εστίαση Ηλεκτρονίων

Υπάρχουν σε διάφορα σχήματα και μεγέθη.



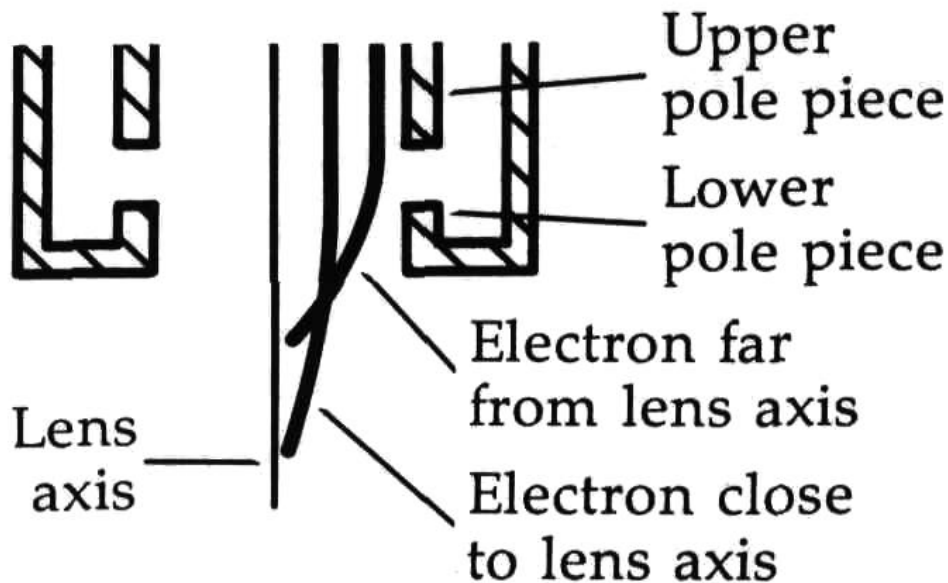
Οι φακοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως:

1. Συμπυκνωτές (Condenser)
2. Αντικειμένου (Objective)
3. Προβολής (Projector)

Ηλεκτρομαγνητικοί Φακοί. Η Καρδιά ενός Μικροσκοπίου !!

Οι ατέλειες των φακών αποτελούν το μεγαλύτερο πρόβλημα και επηρεάζουν την διακριτική ικανότητα.

• **Αστιγματισμός**: ατέλεια στη συμμετρία του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Μπορεί να είναι κατασκευαστική ή λόγω μόλυνσης.



• **Χρωματική παρέκκλιση** (Chromatic aberration): Μη-μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων.

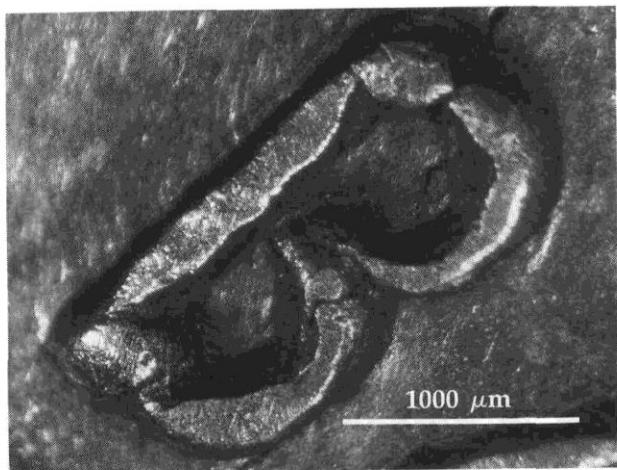
• **Σφαιρική παρέκκλιση** (spherical aberration):

$$d_s = 1/2 C_s a^3$$

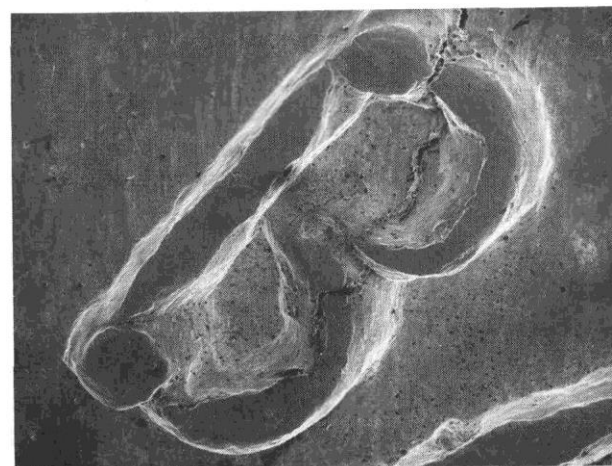
C_s : εξαρτάται από το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων

Είναι αδύνατον να εξαλειφθεί τελείως και αποτελεί τον πιο σημαντικό λόγο που περιορίζει την πραγματική διακριτική ικανότητα (resolution) σε σχέση με την θεωρητικά αναμενόμενη.

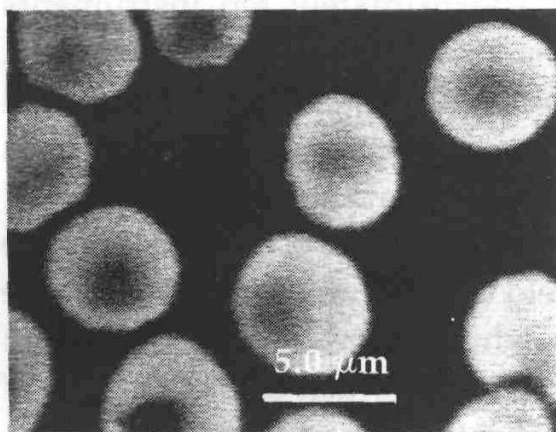
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)



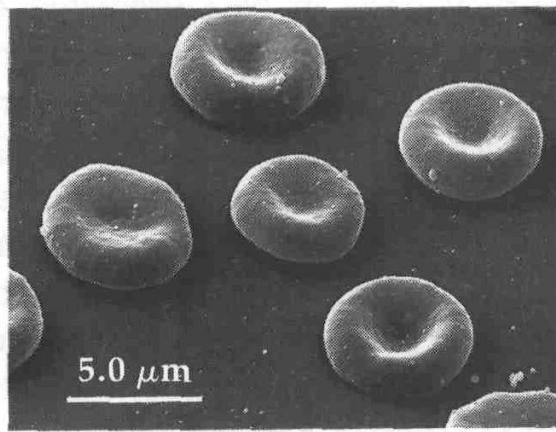
A



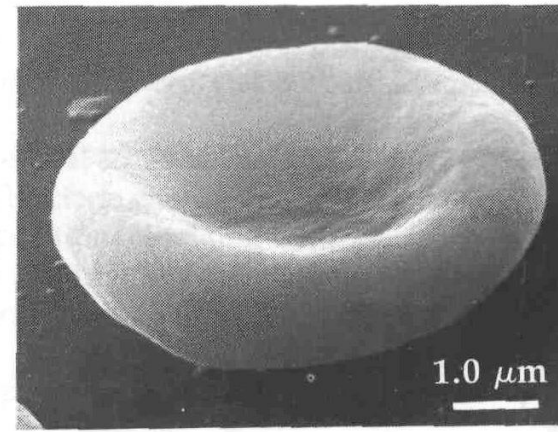
B



A

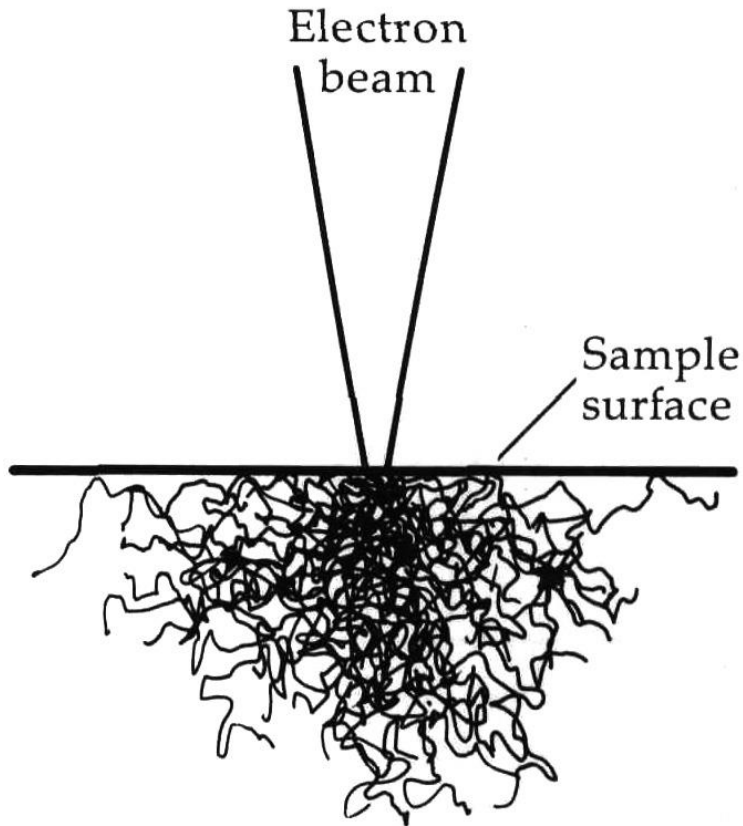


B



C

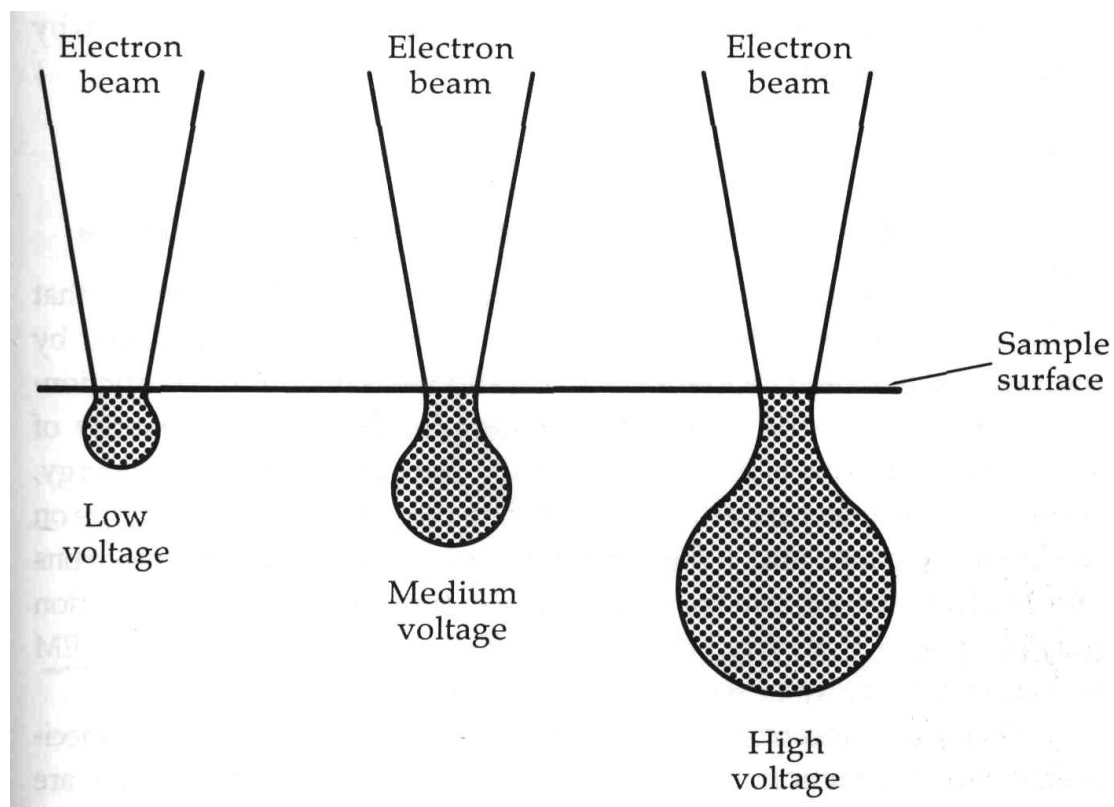
Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίων με την Επιφάνεια Στερεών



Από την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του δείγματος περίπλοκα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα. Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων δευτεροταγών «προϊόντων» όπως ηλεκτρόνια διαφορετικής ενέργειας, ακτίνες-Χ, θερμότητα και φως.

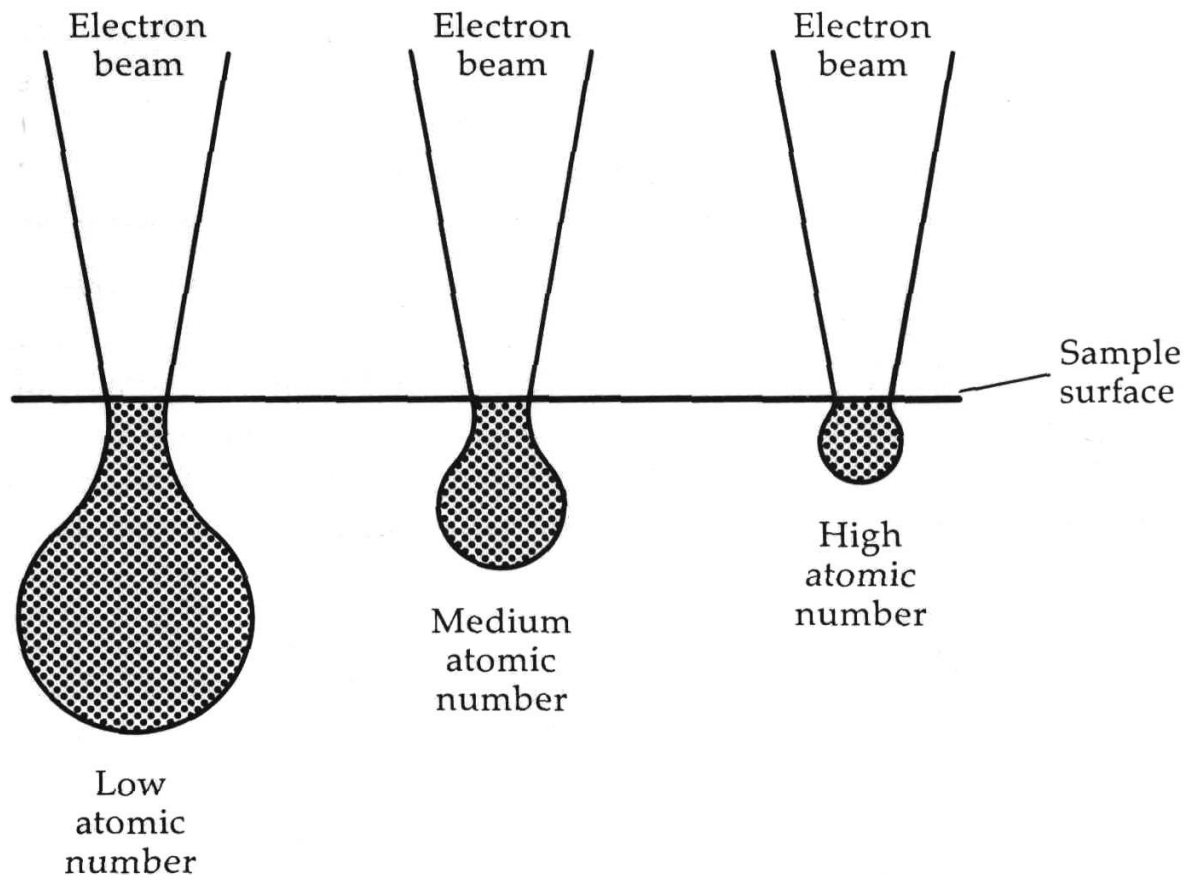
Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίων με την Επιφάνεια Στερεών

Επίδραση του δυναμικού επιτάχυνσης



Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίων με την Επιφάνεια Στερεών

Επίδραση του ατομικού αριθμού





Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίων με την Επιφάνεια Στερεών

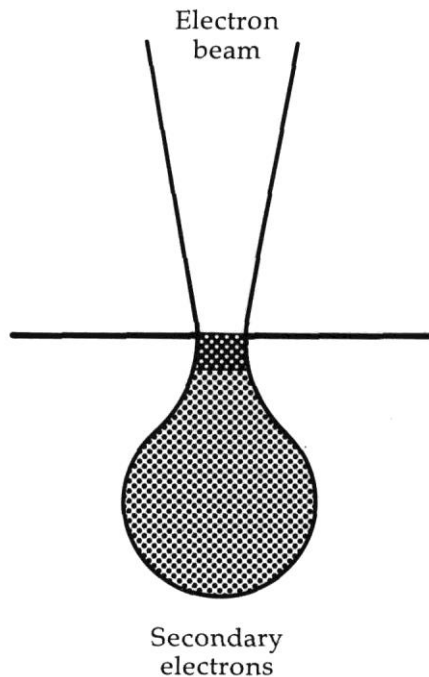
Οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια μπορεί να είναι ελαστικές ή μη-ελαστικές.

Ελαστικές: Μεταξύ ηλεκτρονίων της δέσμης και του πυρήνα των ατόμων. Ως χαρακτηριστικό έχουν μεγάλες γωνίες παρεκτροπής.

Μη-ελαστικές: Μεταξύ ηλεκτρονίων της δέσμης και των τροχιακών ηλεκτρονίων του ατόμου. Ως χαρακτηριστικό έχουν μικρές γωνίες παρεκτροπής και μεγάλη απώλεια ενέργειας.

Δημιουργία Εικόνας στο SEM

Μία από τις πιο σπουδαιές μη-ελαστικές αλληλεπιδράσεις στο SEM είναι αυτή κατά την οποία παράγονται δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (*secondary electrons*). Παράγονται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων της δέσμης και ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων της στοιβάδας αγωγιμότητας των ατόμων του δείγματος.



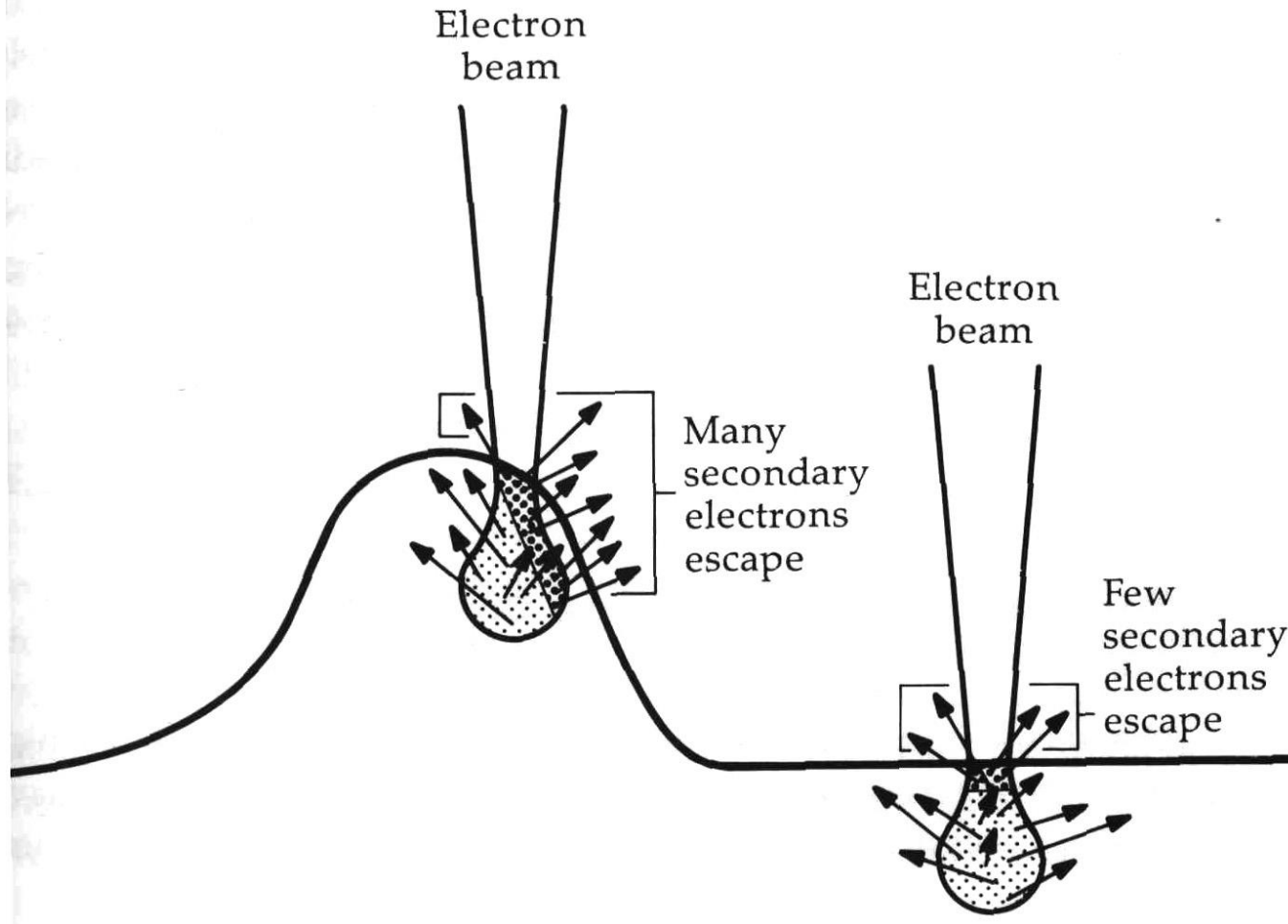
Η εικόνα στο SEM σχηματίζεται από αυτά τα ηλεκτρόνια.

Ενέργεια 3 eV – 5 eV.

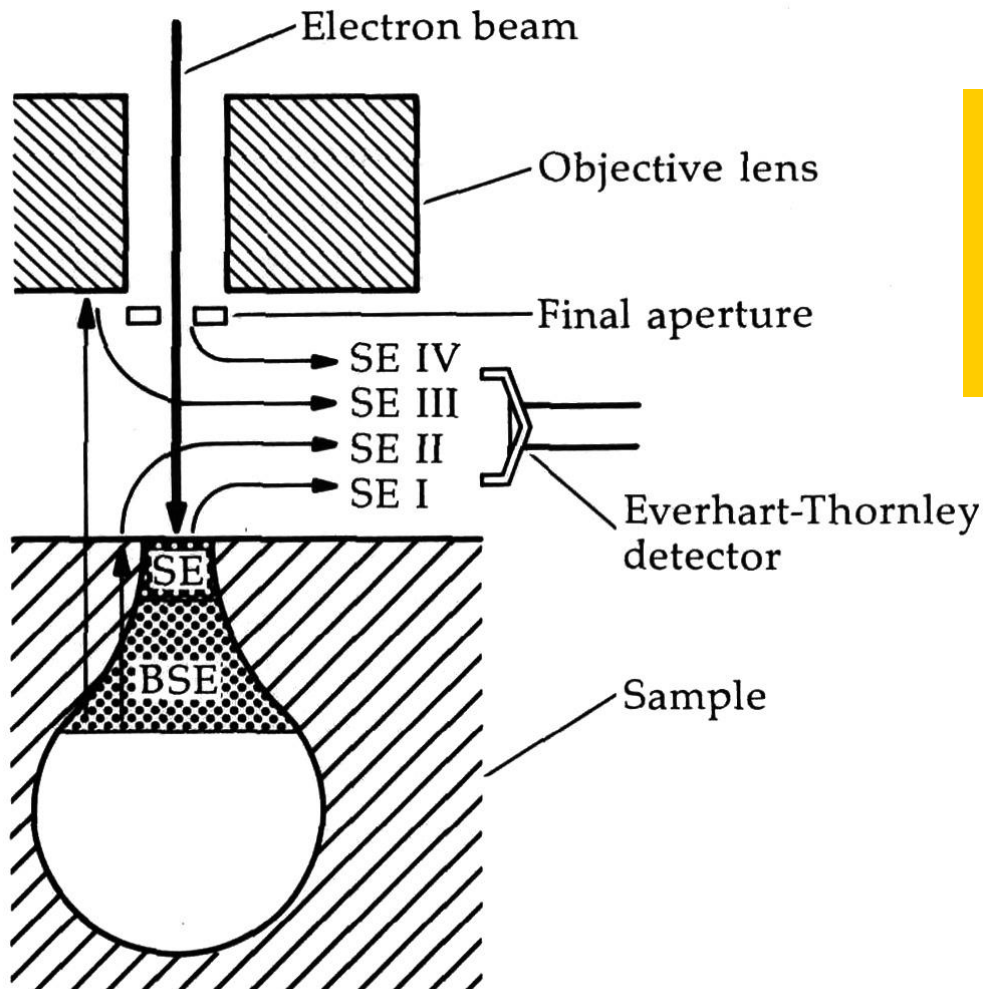
Μόνο το ~1% των S.E. διαφεύγει από την επιφάνεια και σχηματίζει την εικόνα.

Βάθος διαφυγής: Μέταλλα, 5nm – Μονωτές 50 nm

Δημιουργία Εικόνας στο SEM



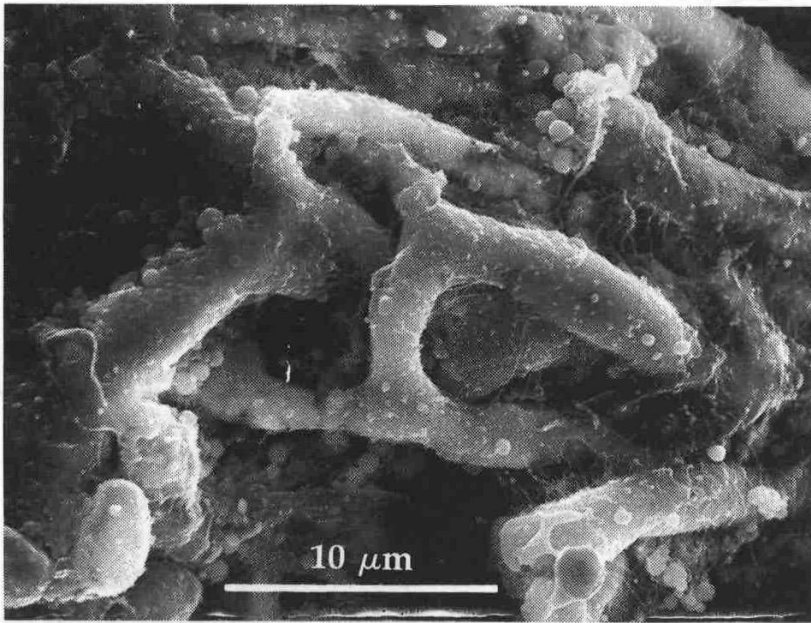
Δημιουργία Εικόνας στο SEM



Συλλογή μόνο των S.E. I ηλεκτρονίων θα δώσει εικόνα με την μεγαλύτερη ανάλυση. Αυτό είναι σχεδόν αδύνατο !!

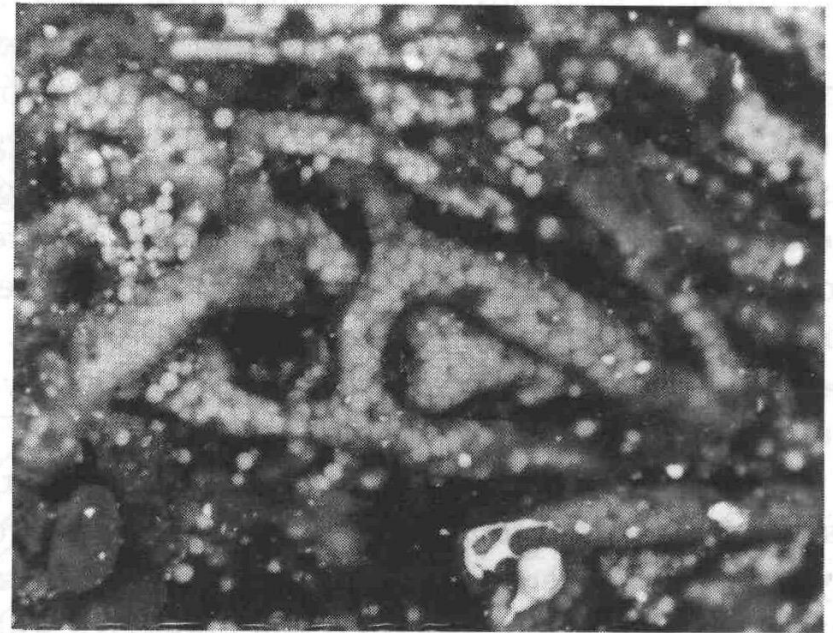
Backscattered Electrons. Εμφανίζουν διαφορές σε Ατομικό Αριθμό

Βιολογικό δείγμα εμποτισμένο με Ag για την εμφάνιση πολυσακχαριτών



A

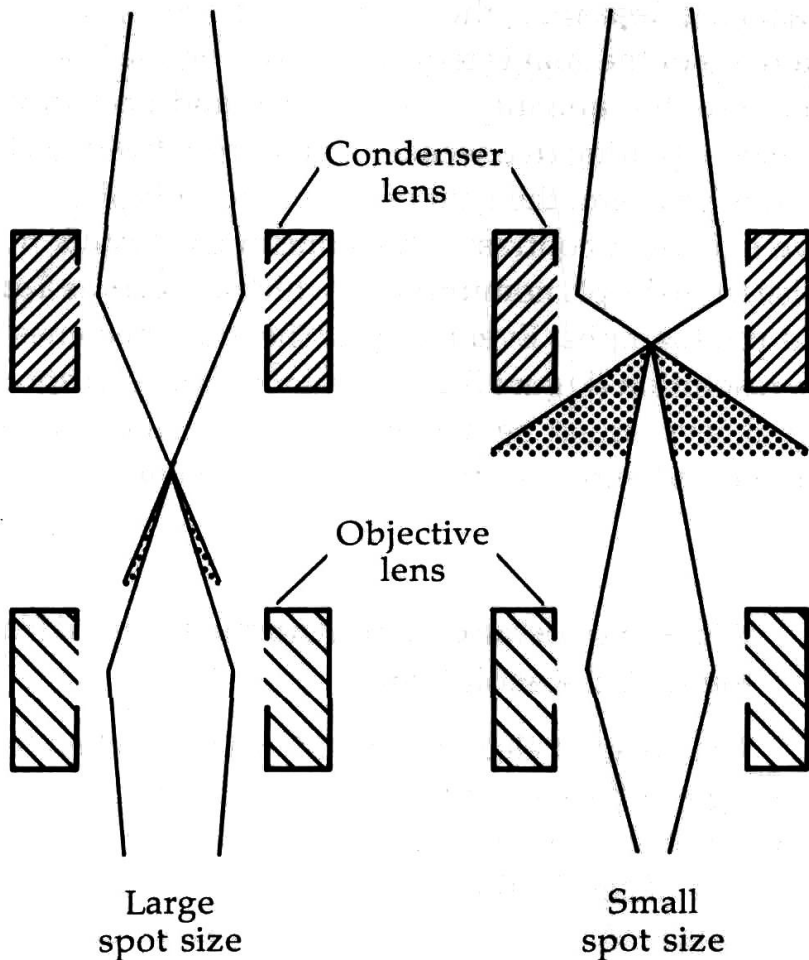
S.E. Εικόνα



B

Backscattered Electrons Εικόνα

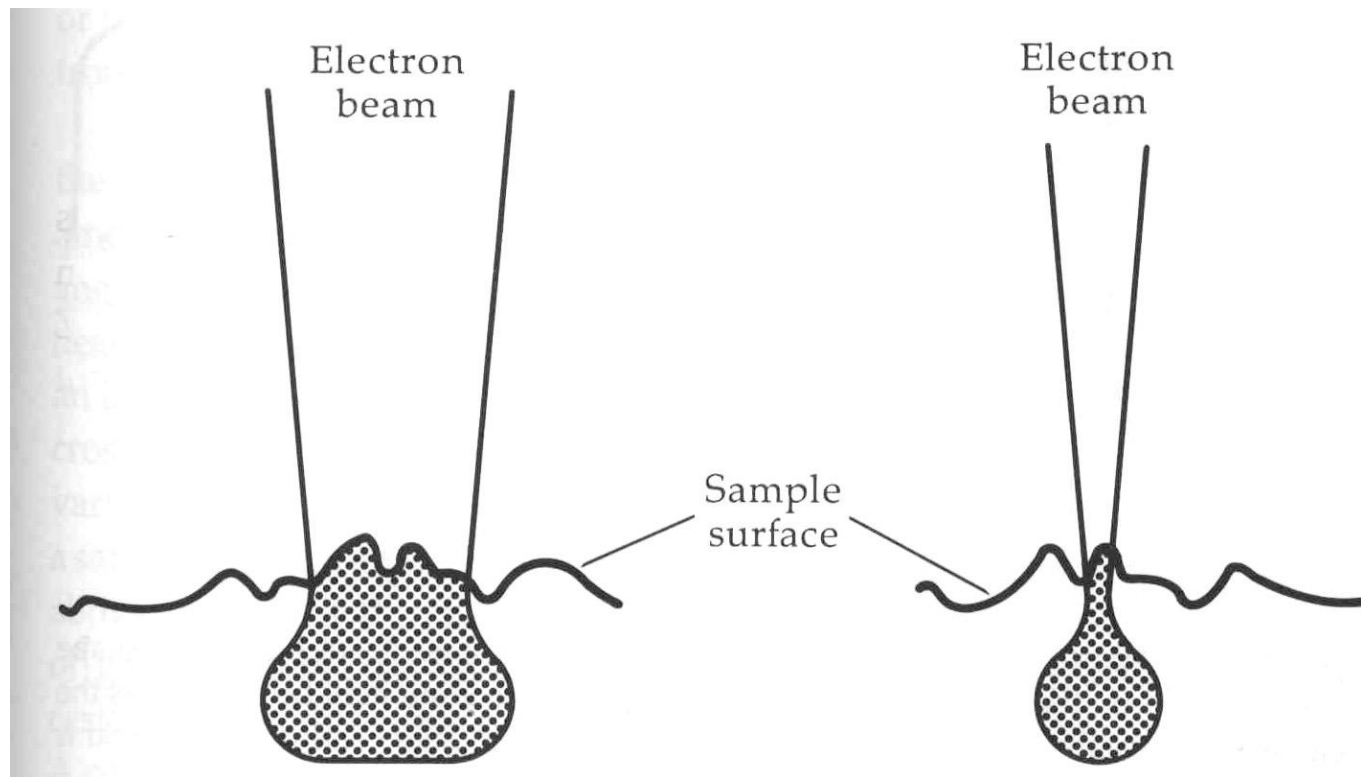
Μέγεθος Κουκίδας της Δέσμης και Ρεύμα των Φακών Συμπυκνωτή (Condenser)



Όταν αυξάνεται το ρεύμα στους συμπυκνωτές δημιουργείται μικρότερη κουκίδα. Στην περίπτωση αυτή όμως η δέσμη που φτάνει στην επιφάνεια του δείγματος είναι λιγότερο φωτεινή.

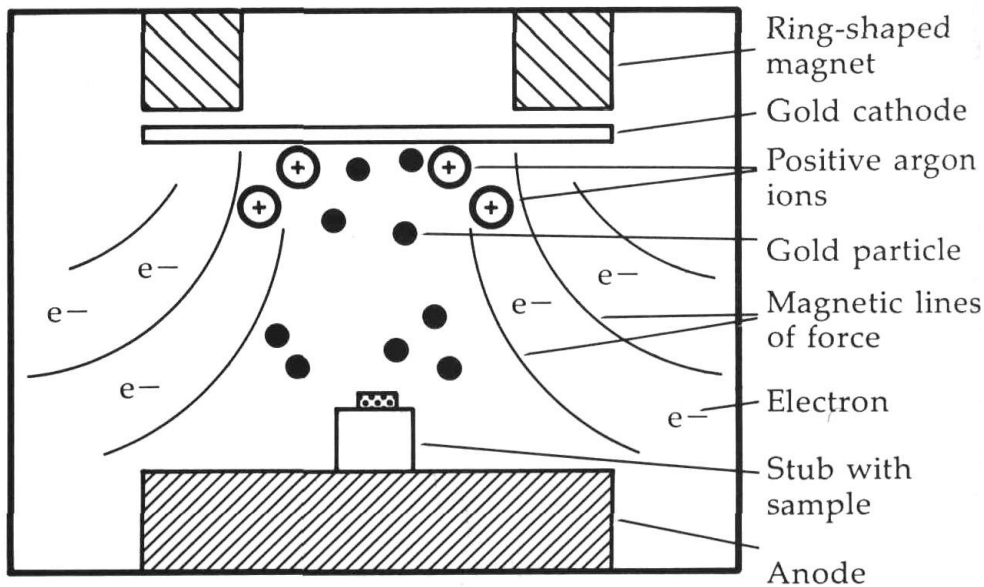
Μέγεθος Κουκίδας της Δέσμης και Διακριτική Ικανότητα

Όσο μειώνεται το μέγεθος της κουκίδας τόσο αυξάνεται η διακριτική ικανότητα.



Προετοιμασία Δείγματος για SEM

Το προς μελέτη δείγμα στο SEM γενικά πρέπει να είναι αγώγιμο. Εάν δεν είναι τότε επικαλύπτονται με ένα πολύ λεπτό υμένιο από αγώγιμο μέταλλο, συνήθως χρυσό Au.



Συσκευή επικάλυψης.

Generation of Characteristic X-rays

■ Mechanism

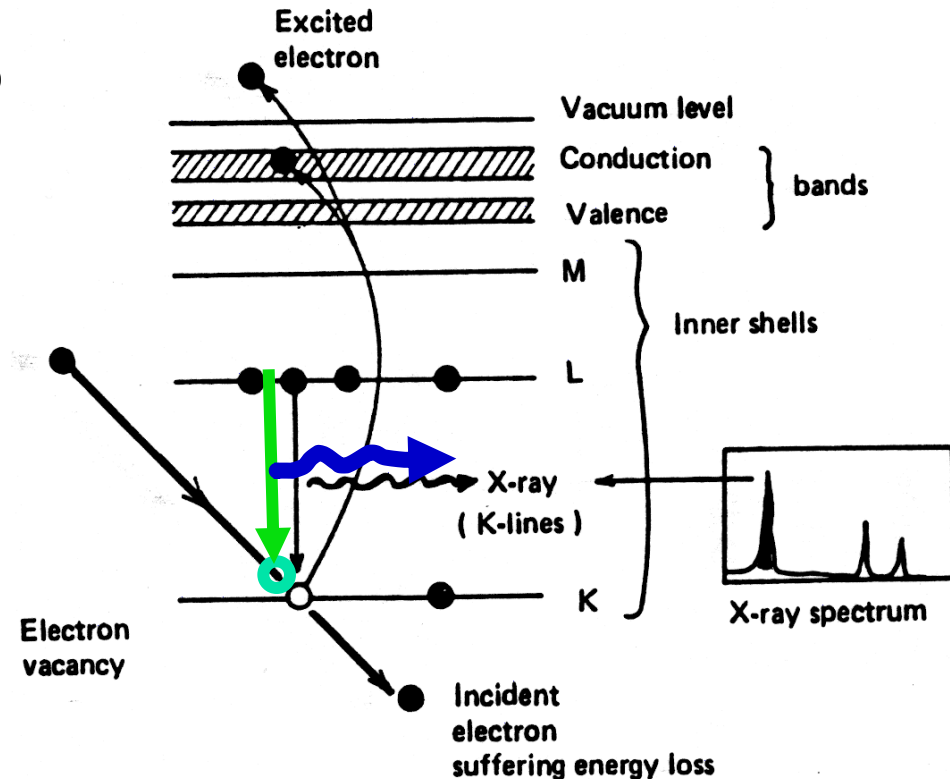
- Fast beam electron has enough energy to excite all atoms in periodic table
- Ionization of electron from the K-, L-, or M-shell
- X-ray is a product of de-excitation

■ Example

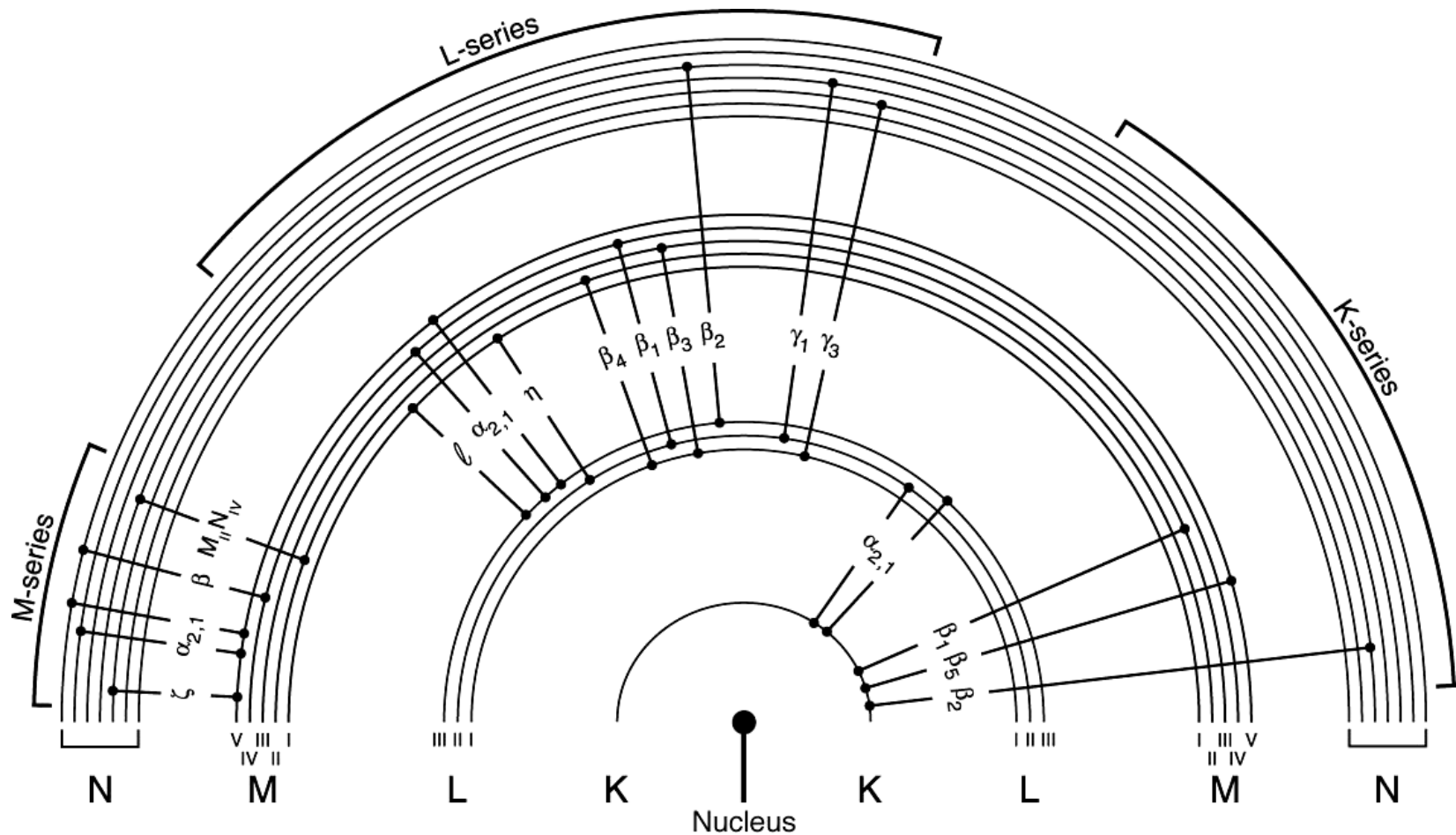
- **Vacancy in K-shell**
- **Vacancy filled from L-shell**
- **Emission of a K_{α} x-ray**
(or a KLL Auger electron)

■ Important uses

- **Qualitative** use x-ray energy to identify elements
- **Quantitative** use integrated peak intensity to determine amounts of elements



Families of Lines



Periodic Table

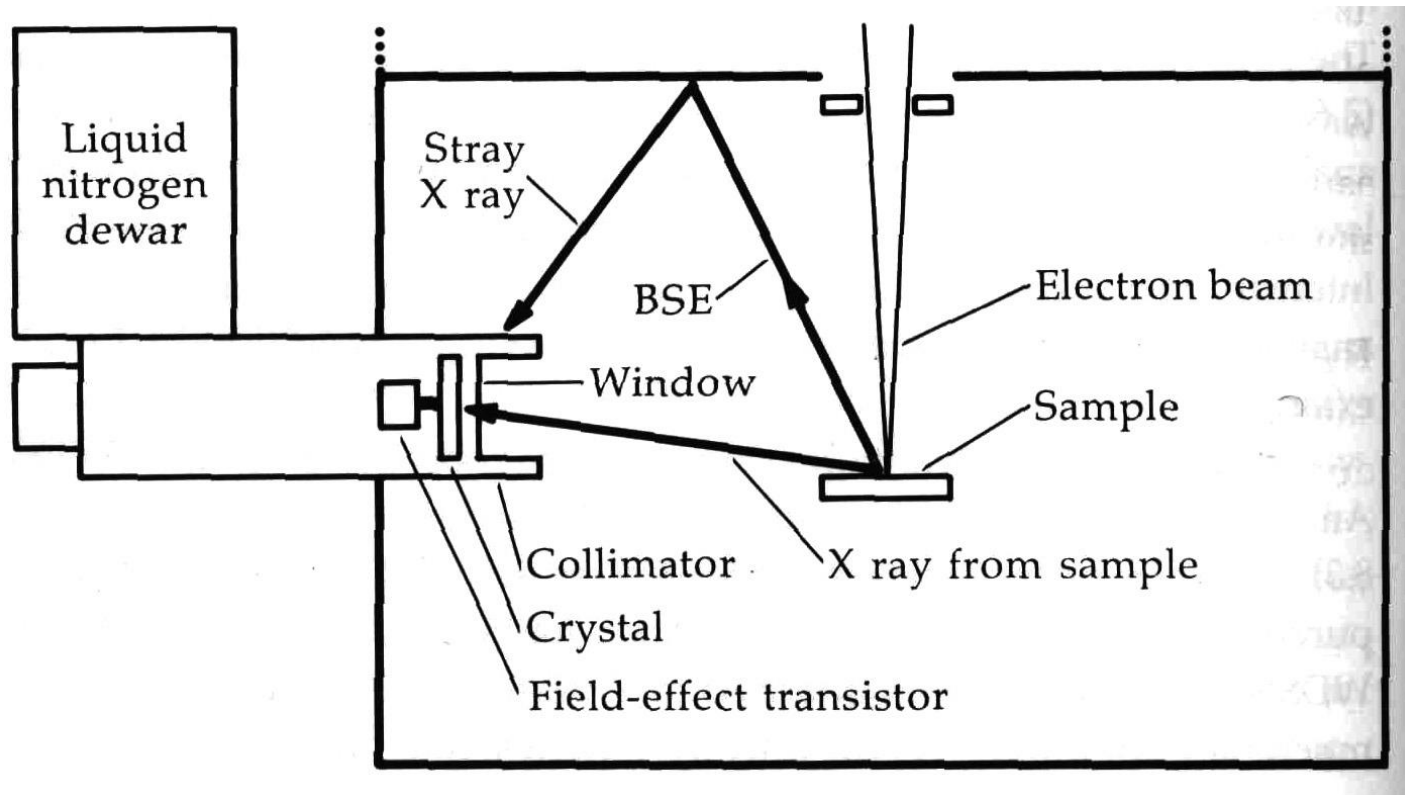
Key to Energy Values in keV

$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$
Au	
79	
$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 1}$

Group IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IX	X	XI	XII
H 1											
Li 3	Be 4										
Na 11	Mg 12										
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26				
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44				
Cs 55	Ba 56	57 - 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76				
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94				
Lanthanides 57-71		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62				

IVA	VA	VIA	VIIA
0.282 C 6	0.392 N 7	0.526 O 8	0.677 F 9
1.74 1.83 Si 14	2.02 2.14 P 15	2.31 2.46 S 16	2.62 2.82 Cl 17
9.89 10.98 Ge 32	10.54 11.73 As 33	11.22 12.50 Se 34	11.92 13.29 Br 35
1.19 1.21 Sn 50	1.28 1.32 Sb 51	1.38 1.42 Te 52	1.48 1.53 I 53
25.27 28.48 Sn 50	26.36 29.72 Sb 51	27.47 30.99 Te 52	28.61 32.29 I 53
3.44 3.66	3.61 3.84	3.77 4.03	3.94 4.22

EDS Spectroscopy



EDS Spectrum

