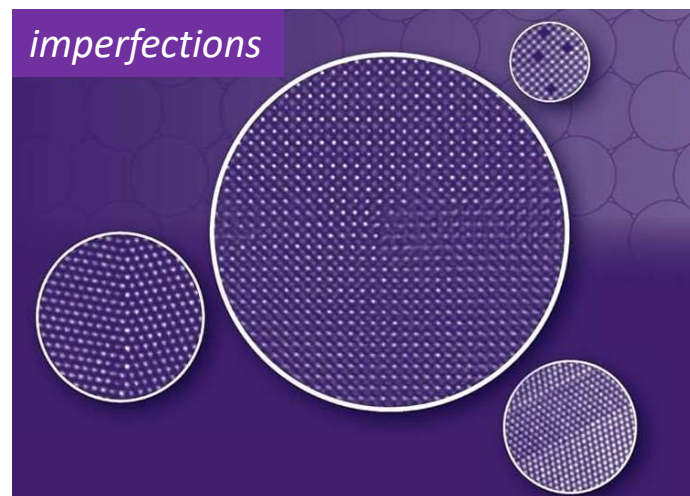


Ατέλειες στα στερεά

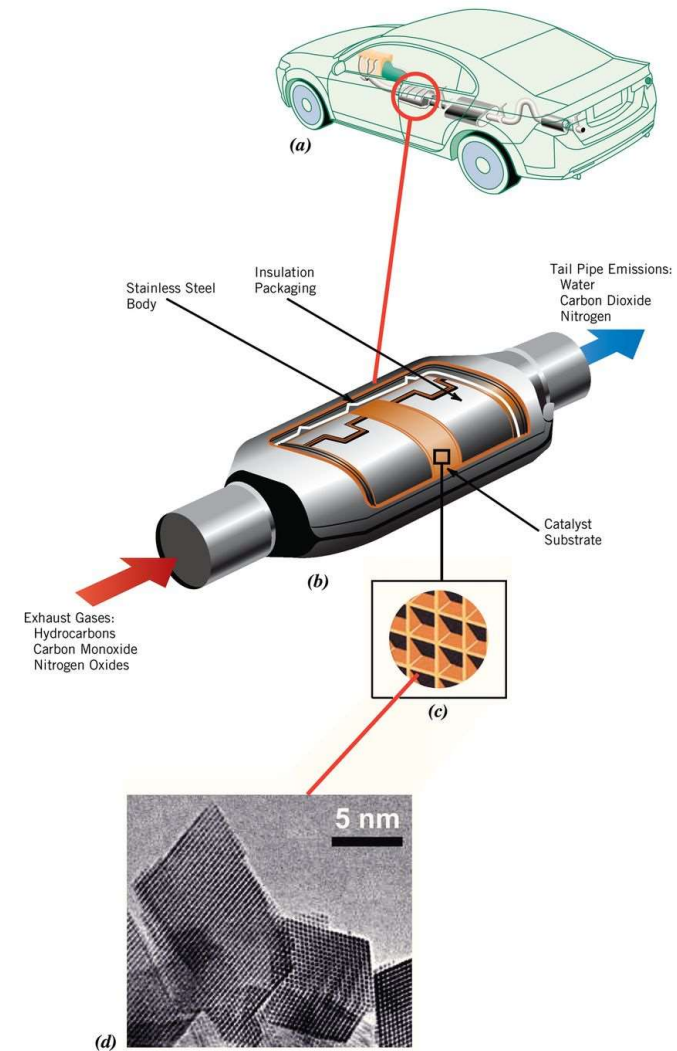


Περιέχει περιεχόμενο και υλικό από τα συγγράμματα:

Callister W. D., Rethwisch D. G. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 10η Έκδοση, Εκδ. Α. Τζιόλα & Υιοί, 2022

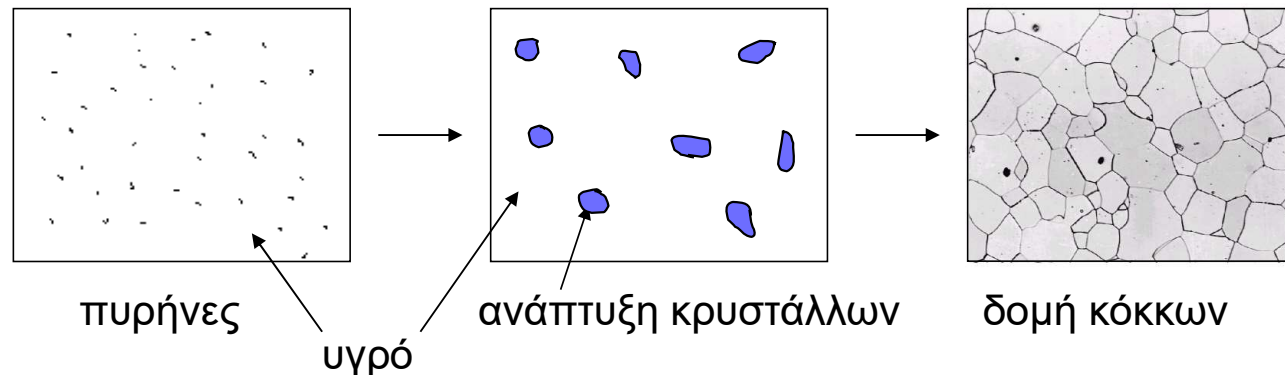
Β. Ζασπάλης, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 2η Έκδοση, Εκδ. Α. Τζιόλα & Υιοί, 2020

- Μηχανισμοί στερεοποίησης και σχηματισμός ατελειών.
- Τα είδη ατελειών που εμφανίζονται στα στερεά.
- Μπορεί να μεταβάλλεται/ελέγχεται το πλήθος και το είδος των ατελειών;
- Πώς επηρεάζουν οι ατέλειες τις ιδιότητες των υλικών;
- Είναι πραγματικά ανεπιθύμητες οι ατέλειες;



Ατέλειες στα στερεά

- **Στερεοποίηση** - αποτέλεσμα χύτευσης τηγμένου υλικού
 - 2 βήματα
 - σχηματισμός πυρήνων
 - ανάπτυξη των πυρήνων => σχηματισμός κρυστάλλων – δομή κόκκων
- Έναρξη από κατάσταση τήξης: υλικό σε υγρή μορφή



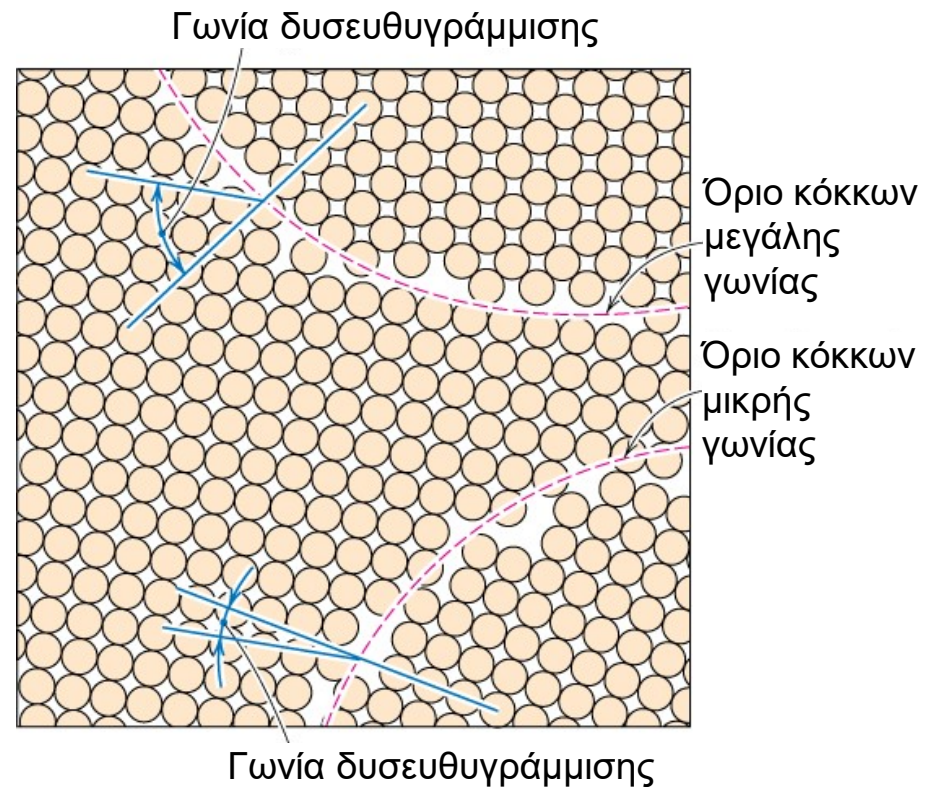
[Φωτογραφία από μικροσκόπιο. Πηγή: L. C. Smith and C. Brady, the National Bureau of Standards, Washington, DC (now the National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.)]

- Η ανάπτυξη των κρυστάλλων συνεχίζεται μέχρι να φτάσουν ο ένας στα όρια του άλλου

Πολυκρυσταλλικά υλικά

Όρια κόκκων

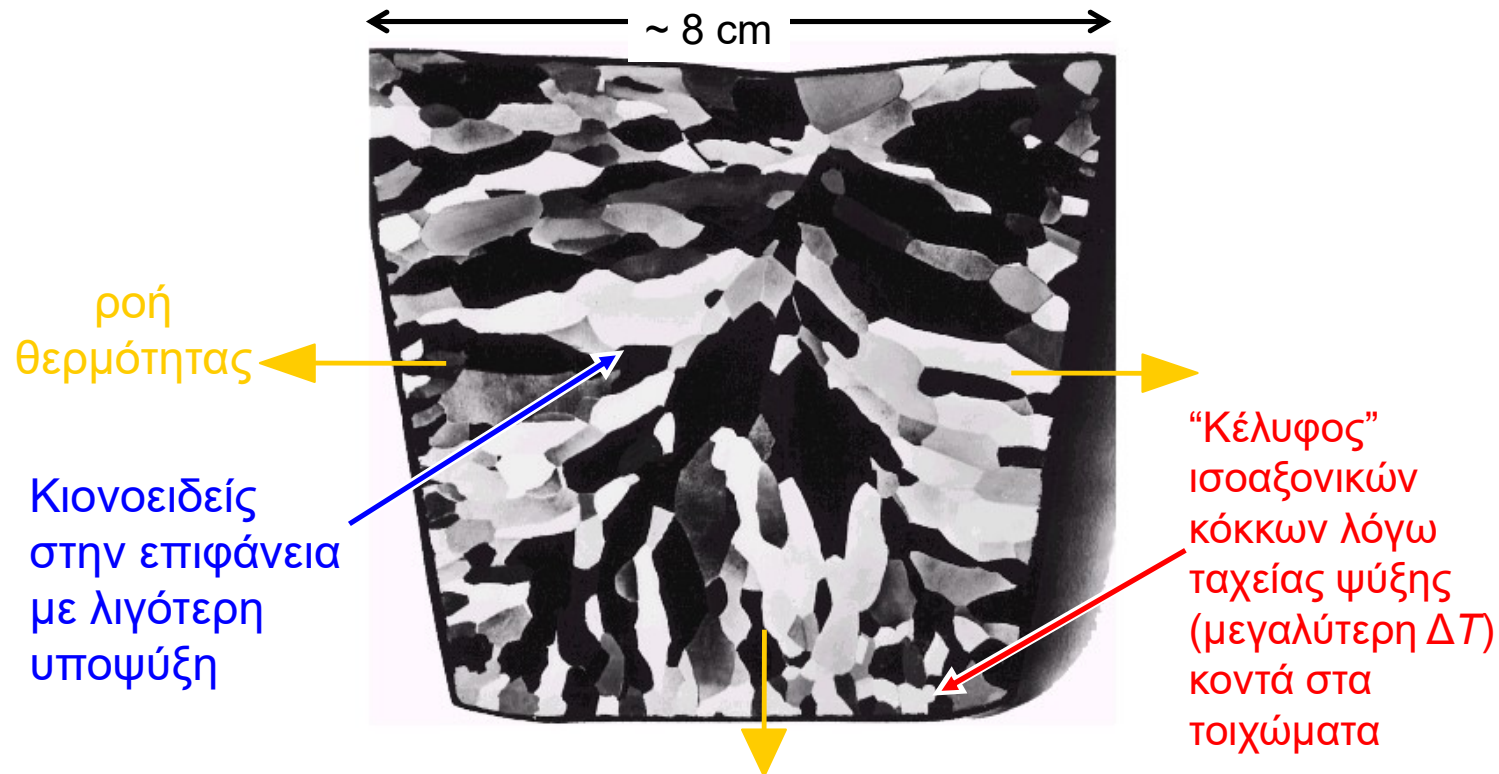
- περιοχές μεταξύ των κρύσταλλων
- μετάβαση μεταξύ διαφορετικών κρυσταλ. προσανατολισμών
- διαταραγμένη διαμόρφωση ατόμων
- χαμηλή πυκνότητα σε όρια κόκκων
 - υψηλή ευκινησία
 - υψηλός συντ. διάχυσης
 - υψηλή χημική δραστηριότητα



Στερεοποίηση

Οι κόκκοι μπορούν να είναι

- ισοαξονικοί (περίπου ίδιο μέγεθος προς όλες τις διευθύνσεις)
- κιονοειδείς (επιμήκεις)



Υλικό (πρόσθετο) εκλέπτυνσης κόκκων – για σχηματισμό ισοαξονικών κόκκων με αυξημένη ομοιομορφία και μικρότερο μέγεθος.

Ατέλειες στα στερεά

Δεν υπάρχει τέλειος κρύσταλλος.

- Ατέλειες – τι ακριβώς είναι;
- Γιατί είναι σημαντικές;

Πολλές από τις σημαντικές ιδιότητες των υλικών οφείλονται στην παρουσία ατελειών.

Τύποι ατελειών

- Πλεγματικά κενά
(κενές θέσεις ατόμων)
 - Άτομα παρεμβολής
 - Άτομα αντικατάστασης
-
- Διαταραχές
 - Όρια κόκκων

Σημειακές ατέλειες

Γραμμικές ατέλειες

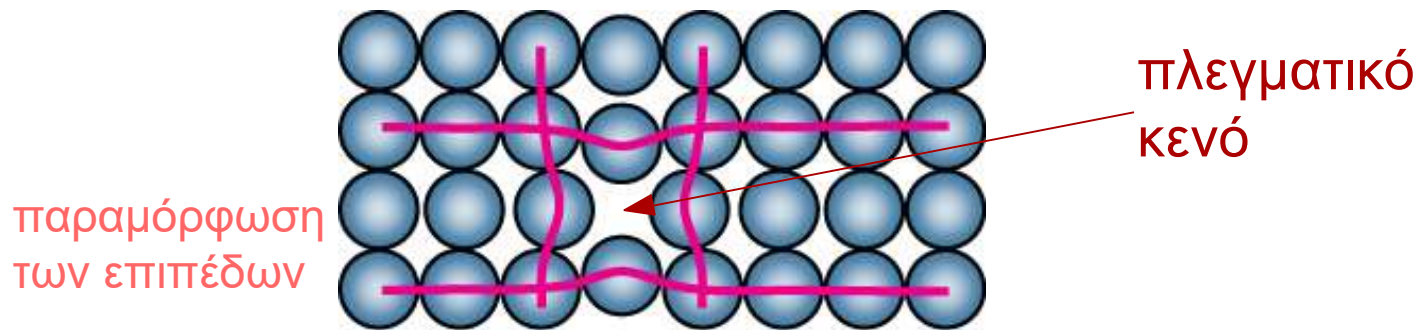
Επιφανειακές ατέλειες

ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

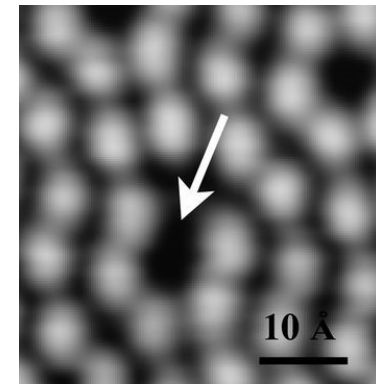
Σημειακές ατέλειες στα μέταλλα

- **Πλεγματικά κενά:**

- κενές ατομικές θέσεις σε μία δομή.



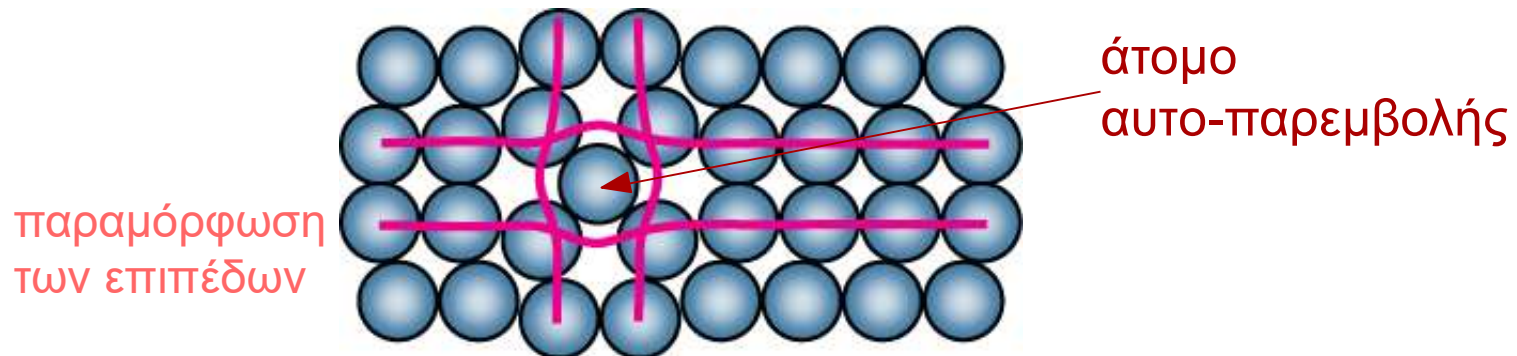
Επίπεδο (111)
επιφάνειας πυριτίου



Μικροσκόπιο
σάρωσης ακίδας
(Scanning Probe
Microscopy, SPM)

- **Άτομο αυτο-παρεμβολής:**

- "επιπλέον" άτομα τοποθετημένα μεταξύ ατομικών θέσεων.



Σημειακές ατέλειες: Συγκέντρωση σε κατάσταση ισορροπίας

- Η συγκέντρωση (αρ. ατελειών/κενών) σε κατάσταση ισορροπίας μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία!

$$\frac{N_v}{N} = \exp \left(\frac{-Q_v}{kT} \right)$$

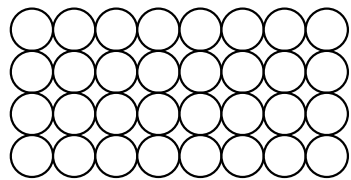
Ar. ατελειών $\rightarrow N_v$

Ar. ατομ. θέσεων για πιθανές ατέλειες $\rightarrow N$

Ενέργεια ενεργοποίησης (σχημ. κενού) $\rightarrow -Q_v$

Θερμοκρασία $\rightarrow T$

Σταθερά Boltzmann $\rightarrow k$



Κάθε πλεγματική θέση είναι ένα εν δυνάμει πλεγματικό κενό

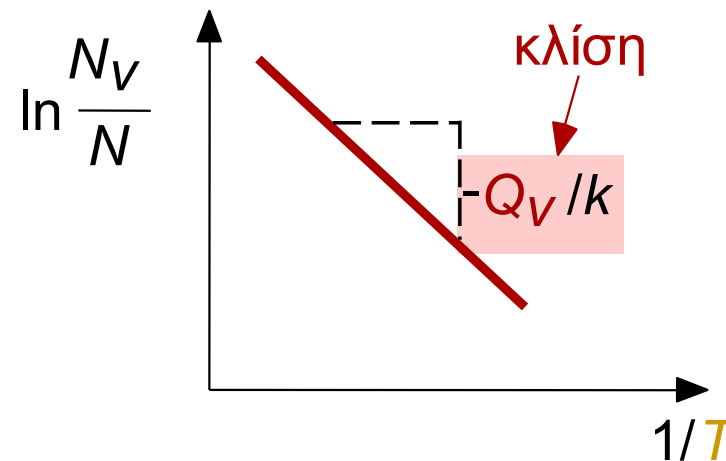
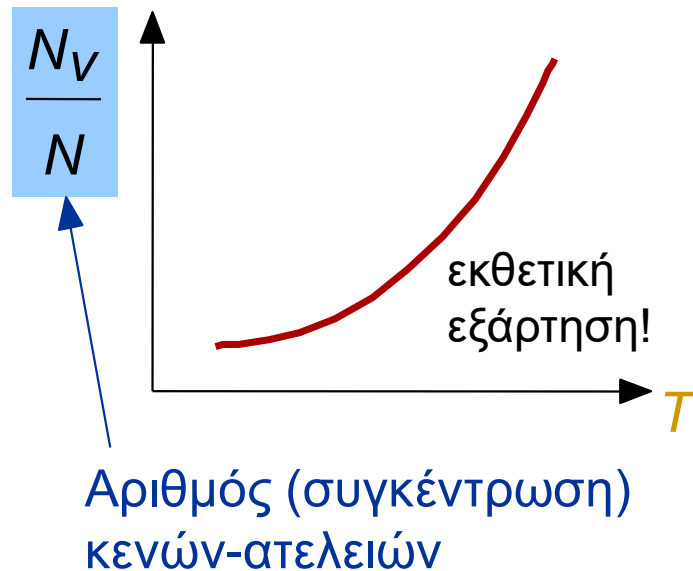
Σταθερά Boltzmann
(1.38×10^{-23} J/atom-K)
(8.62×10^{-5} eV/atom-K)

Μέτρηση ενέργειας ενεργοποίησης, Q_v

- Μπορούμε να εξακριβώσουμε την Q_v πειραματικά.
- Μετράμε...

$$\frac{N_v}{N} = \exp \left(\frac{-Q_v}{kT} \right)$$

- Επανασχεδιάζουμε...



Υπολογισμός συγκέντρωσης πλεγμ. κενών

- Να υπολογιστεί ο αριθμός πλεγμ. κενών, σε κατάσταση ισορροπίας, για 1 m³ of Cu σε θερμοκρασία 1000°C.
- Δεδομένα:

$$\rho = 8.4 \text{ g/cm}^3 \quad A_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g/mol}$$

$$Q_V = 0.9 \text{ eV/atom} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}$$

$$\frac{N_V}{N} = \exp \left(\frac{-Q_V}{kT} \right) = 2.7 \times 10^{-4}$$

Annotations:
 - Red arrow points to Q_V with label 0.9 eV/atom
 - Yellow arrow points to T with label 1273 K
 - Green arrow points to k with label $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom-K}$

Για 1 m³, $N = \rho \times \frac{N_A}{A_{\text{Cu}}} \times 1 \text{ m}^3 = 8.0 \times 10^{28}$ ατομ. θέσεις

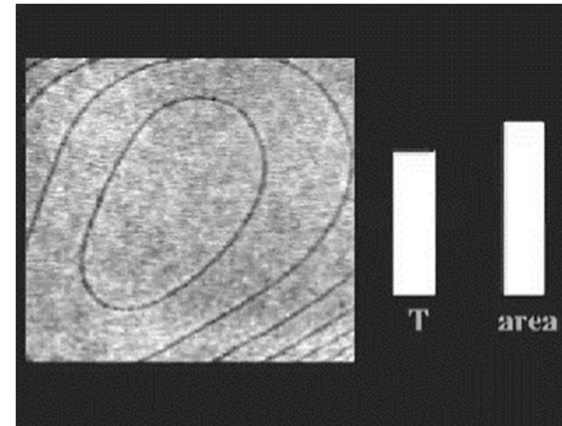
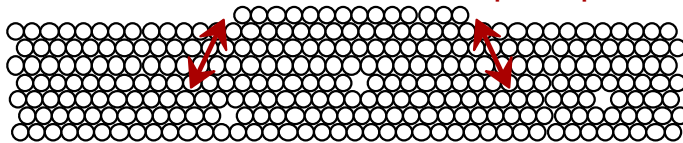
- Απάντηση:

$$N_V = (2.7 \times 10^{-4})(8.0 \times 10^{28}) \text{ θέσεις} = 2.2 \times 10^{25} \text{ πλεγμ. κενά}$$

Εξέταση πλεγμ. Κενών σε κατάσταση ισορροπίας

- Απεικόνιση επιφάνειας (110) του NiAl από ηλεκτρον. μικροσκόπιο χαμηλών ενεργειών.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση επιφανειακών “νησίδων” ατόμων.
- Γιατί; Η συγκ. κενών/ατελειών σε ισορροπία αυξάνεται λόγω κίνησης ατόμων από τον κρύσταλλο προς την επιφάνεια => προστίθενται στη “νησίδα”.

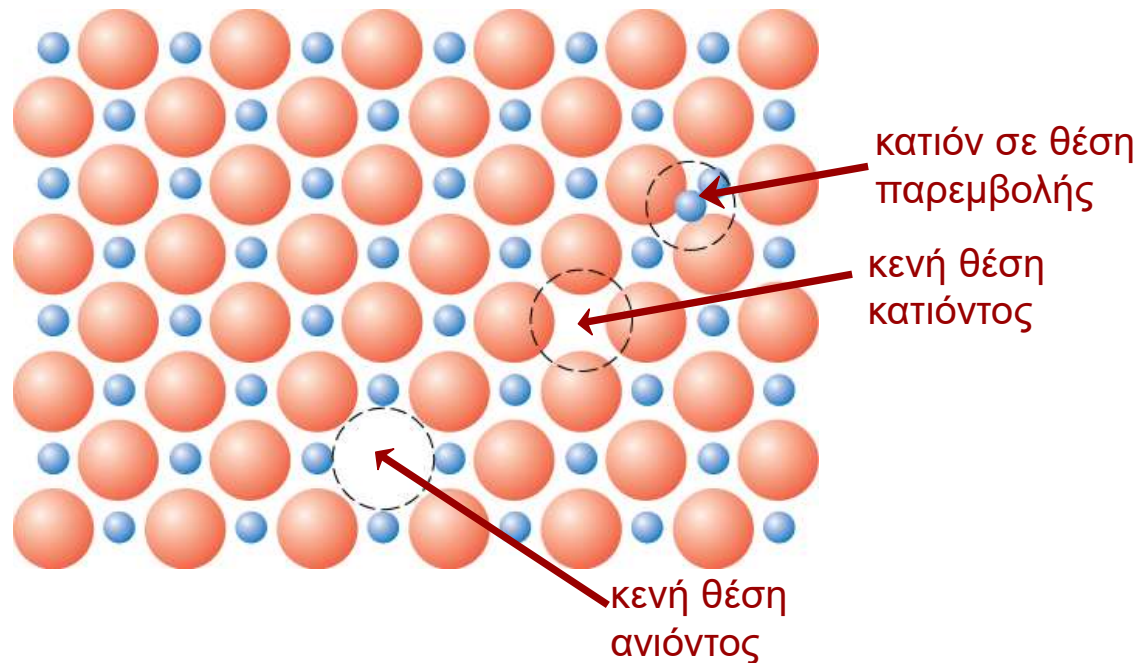
Η “νησίδα” αυξομειώνεται κατάλληλα ώστε να διατηρείται η συγκ. ισορροπίας των κενών/ατελειών στον κύριο όγκο.



Αναπαράγεται με άδεια από Nature (K.F. McCarty, J.A. Nobel, and N.C. Bartelt, "Vacancies in Solids and the Stability of Surface Morphology", Nature, Vol. 412, pp. 622-625 (2001). ΦΩΤΟ: διαστάσεις 5.75 mm x 5.75 mm.) © 2001 Macmillan Publishers, Ltd.

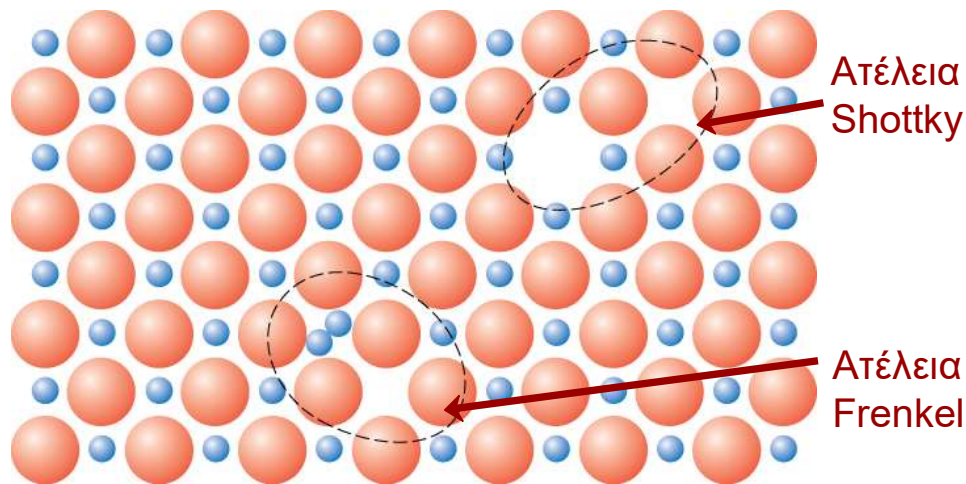
Σημειακές ατέλειες στα κεραμικά, 1

- **Κενές θέσεις**
 - πλεγματικά κενά: μπορούν να καταλαμβάνονται και από κατιόντα και από ανιόντα
- **Θέσεις παρεμβολής**
 - υφίστανται για κατιόντα
 - κατά κανόνα τα ανιόντα είναι μεγαλύτερα από τις θέσεις παρεμβολής



Σημειακές ατέλειες στα κεραμικά, 2

- Ατέλεια Frenkel
 - ζεύγος ατελειών κατιόντος: πλεγμ. κενό + θέση παρεμβολής.
- Ατέλεια Shottky
 - ζεύγος (ατελειών) κενών θέσεων κατιόντος και ανιόντος.

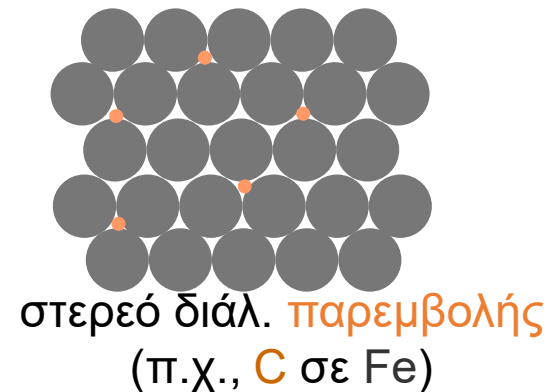
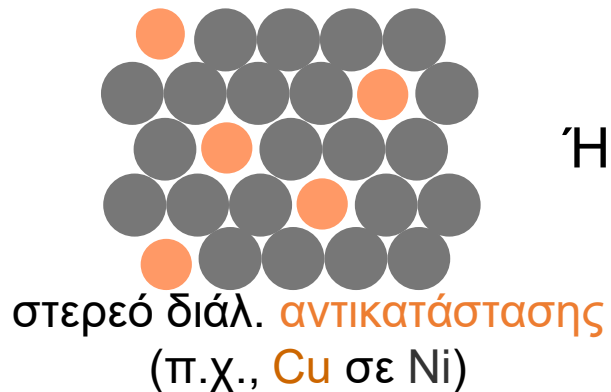


- Αρ. (συγκέντρωση) ατελειών
σε κατάσταση ισορροπίας: $\propto e^{-Q_D/kT}$

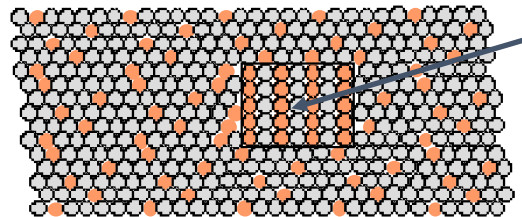
Προσμείξεις σε μέταλλα, 1

Προσθήκη πρόσμειξης (B) σε μητρική δομή (A) – δύο πιθανές εκβάσεις:

- Στερεό διάλυμα του B στο A (δηλ., τυχαία κατανομή σημειακών ατελειών)



- Στερεό διάλυμα του B στο A συν σωματίδια μιας νέας φάσης (συνήθως για μεγαλύτερες ποσότητες του B)



Σωματίδιο δεύτερης φάσης
-- διαφορετική σύσταση
-- συχνά, διαφορετική δομή.

Προσμείξεις σε μέταλλα, 2

Συνθήκες για στερεό διάλυμα αντικατάστασης (S.S.)

- Κανόνες των **Hume-Rothery**

- 1. Δr (ατομική ακτίνα) $< 15\%$
- 2. Εγγύτητα στον περιοδικό πίνακα
 - δηλ., παρόμοιες ηλεκτραρνητικότητες
- 3. Ίδια κρυσταλλική δομή, για καθαρά μέταλλα
- 4. Σθένος
 - με όλους τους άλλους παράγοντες ίδιους, ένα μέταλλο θα επιδεικνύει μεγαλύτερη τάση να διαλύσει μέταλλα μεγαλύτερου σθένους παρά μικρότερου σθένους

Προσμείξεις σε μέταλλα, 3

Εφαρμογή των κανόνων Hume-Rothery:
Στερεά διαλύματα

1. Ποιο αναμένετε να
διαλύεται περισσότερο
στο Zn – το Al ή το Ag;

2. Ποιο αναμένετε να
διαλύεται περισσότερο
στο Cu – το Zn ή Al;

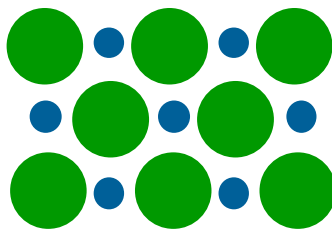
Στοιχείο	Ατομ. Ακτίνα (nm)	Κρυστ. Δομή	Ηλεκτρ- αρνητι- κότητα	Σθένος
Cu	0.1278	FCC	1.9	+2
C	0.071			
H	0.046			
O	0.060			
Ag	0.1445	FCC	1.9	+1
Al	0.1431	FCC	1.5	+3
Co	0.1253	HCP	1.8	+2
Cr	0.1249	BCC	1.6	+3
Fe	0.1241	BCC	1.8	+2
Ni	0.1246	FCC	1.8	+2
Pd	0.1376	FCC	2.2	+2
Zn	0.1332	HCP	1.6	+2

Προσμίξεις σε κεραμικά

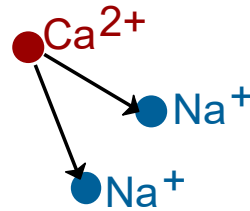
- Διατήρηση ηλεκτροουδετερότητας (**ισορροπία φορτίου**)
εν τη παρουσία προσμίξεων

• π.χ.: NaCl Na^+ ● Cl^- ●

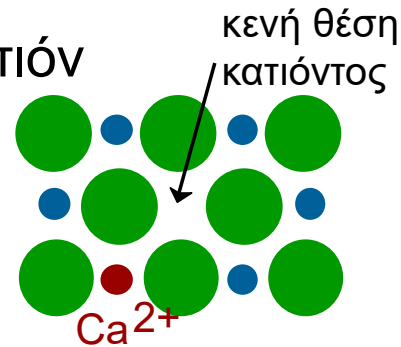
- Πρόσμιξη αντικατάστασης – κατιόν



χωρίς πρόσμιξη

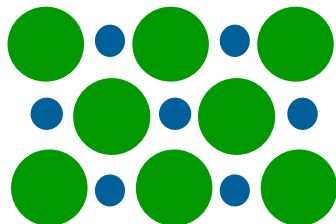


πρόσμιξη Ca^{2+}

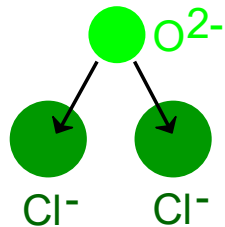


με πρόσμιξη

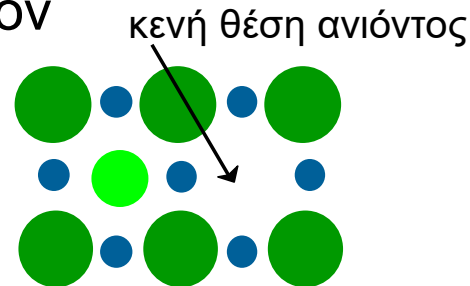
- Πρόσμιξη αντικατάστασης – ανιόν



χωρίς πρόσμιξη



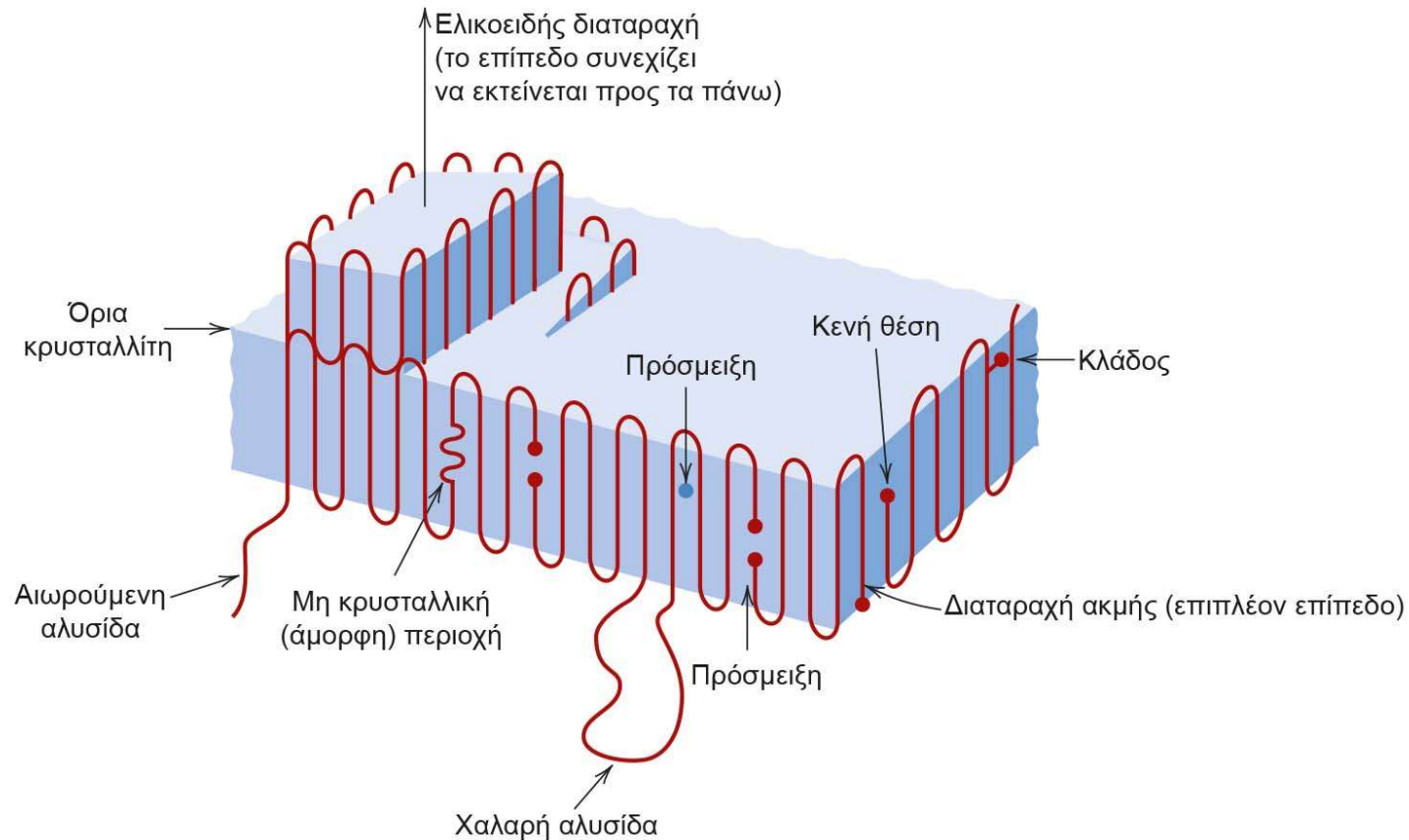
πρόσμιξη O^{2-}



με πρόσμιξη

Σημειακές ατέλειες σε πολυμερή

- Η ύπαρξη ατελειών οφείλεται εν μέρει σε σφάλματα στοίβασης των πολυμερ. αλυσίδων και σε προσμείξεις (π.χ. άκρα αλυσίδων και πλευρικές αλυσίδες)



Σύσταση κραμάτων

- Προσδιορισμός σύστασης

- % κατά βάρος $C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$

m_1 = μάζα στοιχείου 1

- % κατ' άτομο $C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100$

n_{m1} = αρ. moles στη μάζα του στοιχείου 1

ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

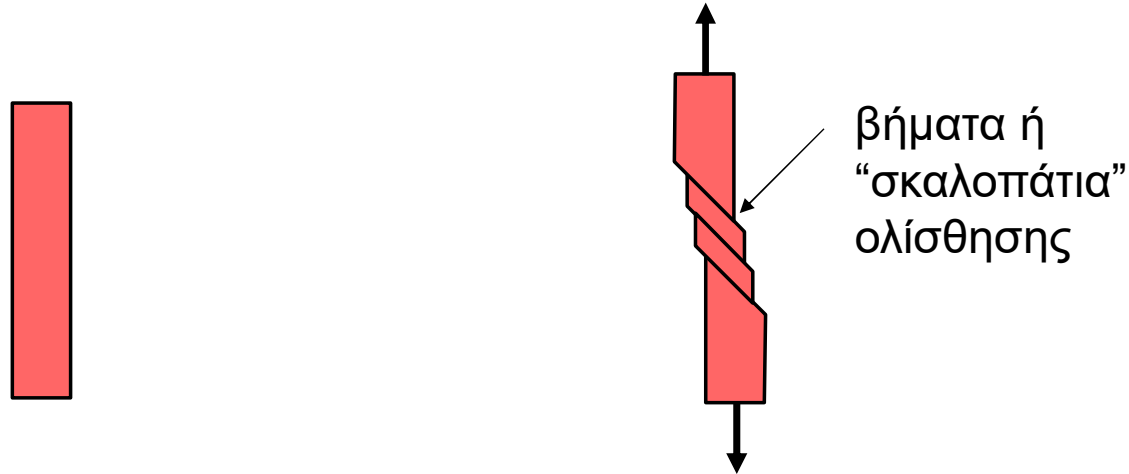
Γραμμικές ατέλειες σε στερεά

Διαταραχές:

- είναι γραμμικές ατέλειες
- η κίνησή τους οδηγεί σε ολίσθηση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων
- προκαλούν μόνιμη (πλαστική) παραμόρφωση.

Σχηματική αναπαράσταση για τον ψευδάργυρο (δομή HCP):

- πριν από παραμόρφωση
- μετά από εφελκυστική παραμόρφωση



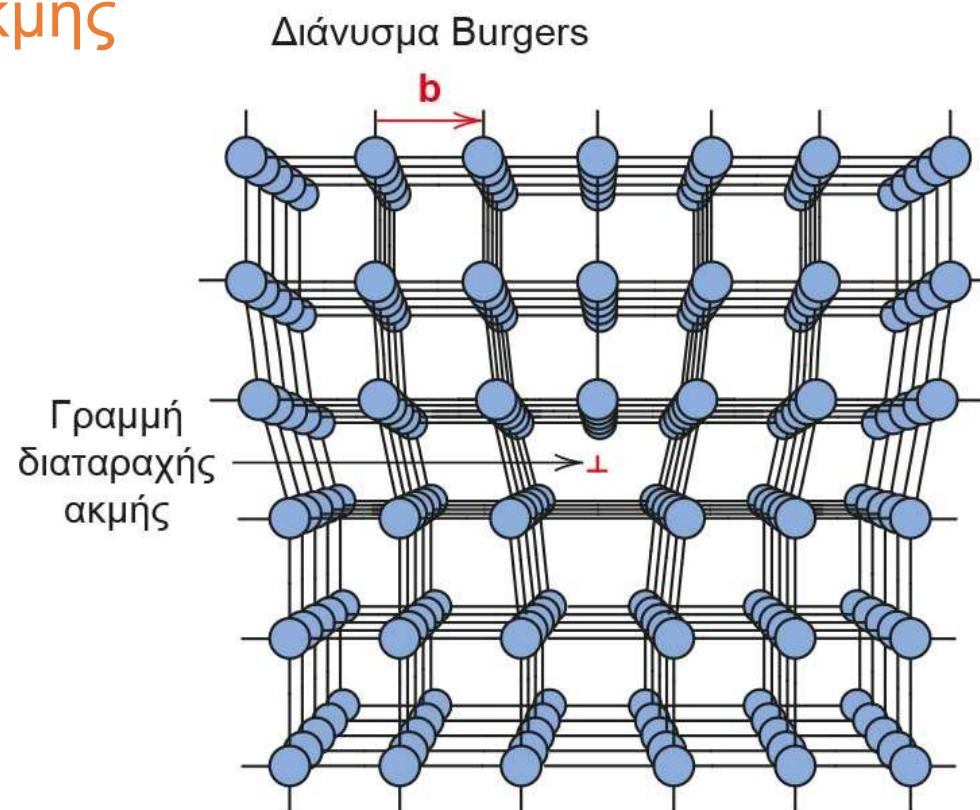
Διαταραχές σε στερεά, 1

Διαταραχές

- Μονοδιάστατες ατέλειες, γύρω από τις οποίες παρατηρείται απευθυγράμμιση των ατόμων
 - Διαταραχή ακμής:
 - εισάγεται επιπλέον ημιεπίπεδο ατόμων στην κρυσταλλική δομή
 - το διάνυσμα Burgers **b** είναι κάθετο ($\perp$) στη γραμμή της διαταραχής
 - Ελικοειδής διαταραχή:
 - ελικοειδής διαδρομή ατομ. επιπέδων εκατέρωθεν της γραμμής διαταραχής, αποτέλεσμα διατμητικής παραμόρφωσης
 - το διάνυσμα Burgers **b** είναι παράλληλο ($\parallel$) στη γραμμή της διαταραχής
- Διάνυσμα Burgers, **b**: μέτρο της πλεγματικής παραμόρφωσης που οφείλεται σε ύπαρξη διαταραχής.

Διαταραχές σε στερεά, 2

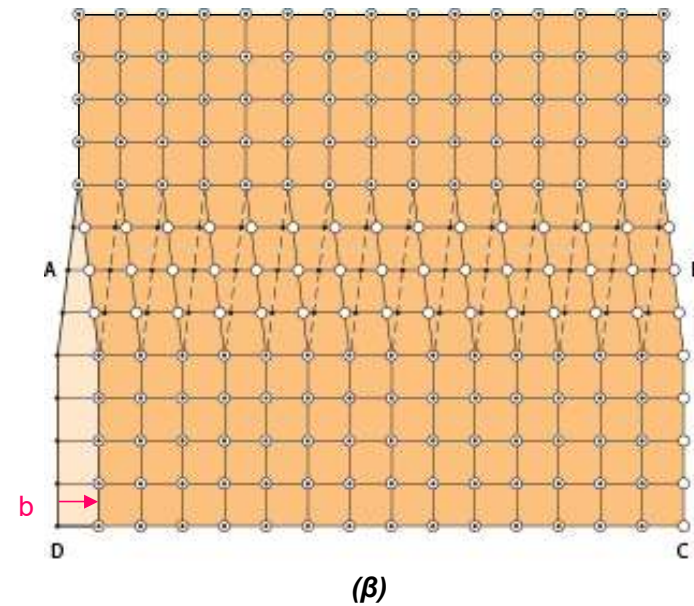
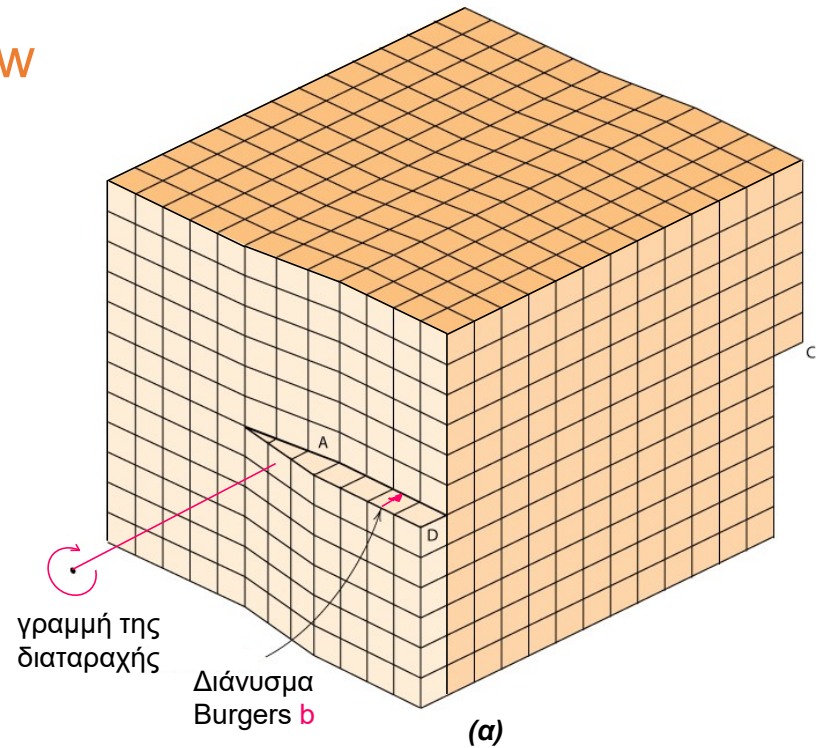
Διαταραχή ακμής



Διαταραχές σε στερεά, 3

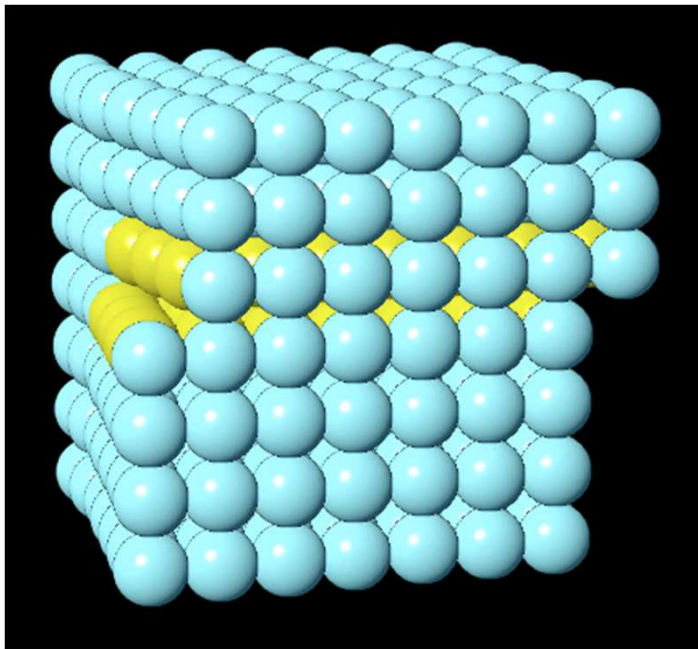
Ελικοειδής διαταραχή

Screw

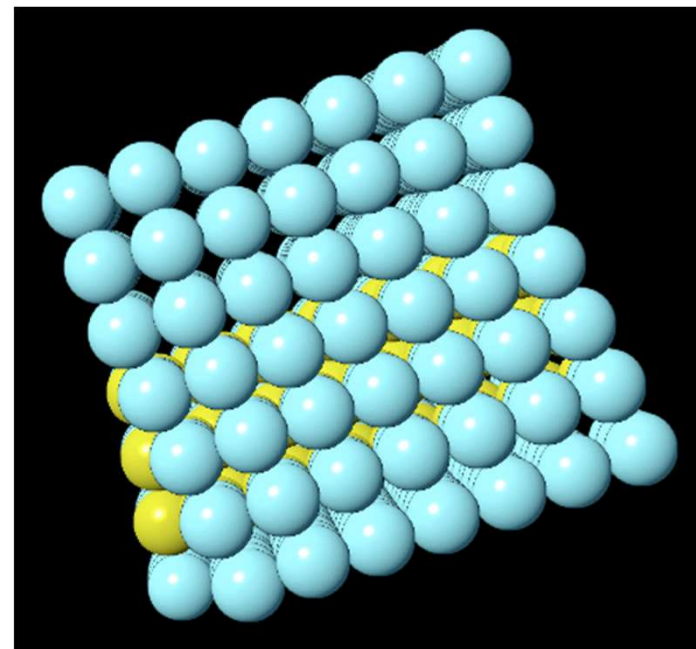


Προσομοίωση ελικοειδούς διαταραχής

- Στο VMSE:
 - δυνατότητα περιστροφής, στις 3 διαστάσεις, οποιασδήποτε περιοχής ενός κρύσταλλου όπου υπάρχει διαταραχή
 - προσομοίωση της κίνησης των διαταραχών (animation)

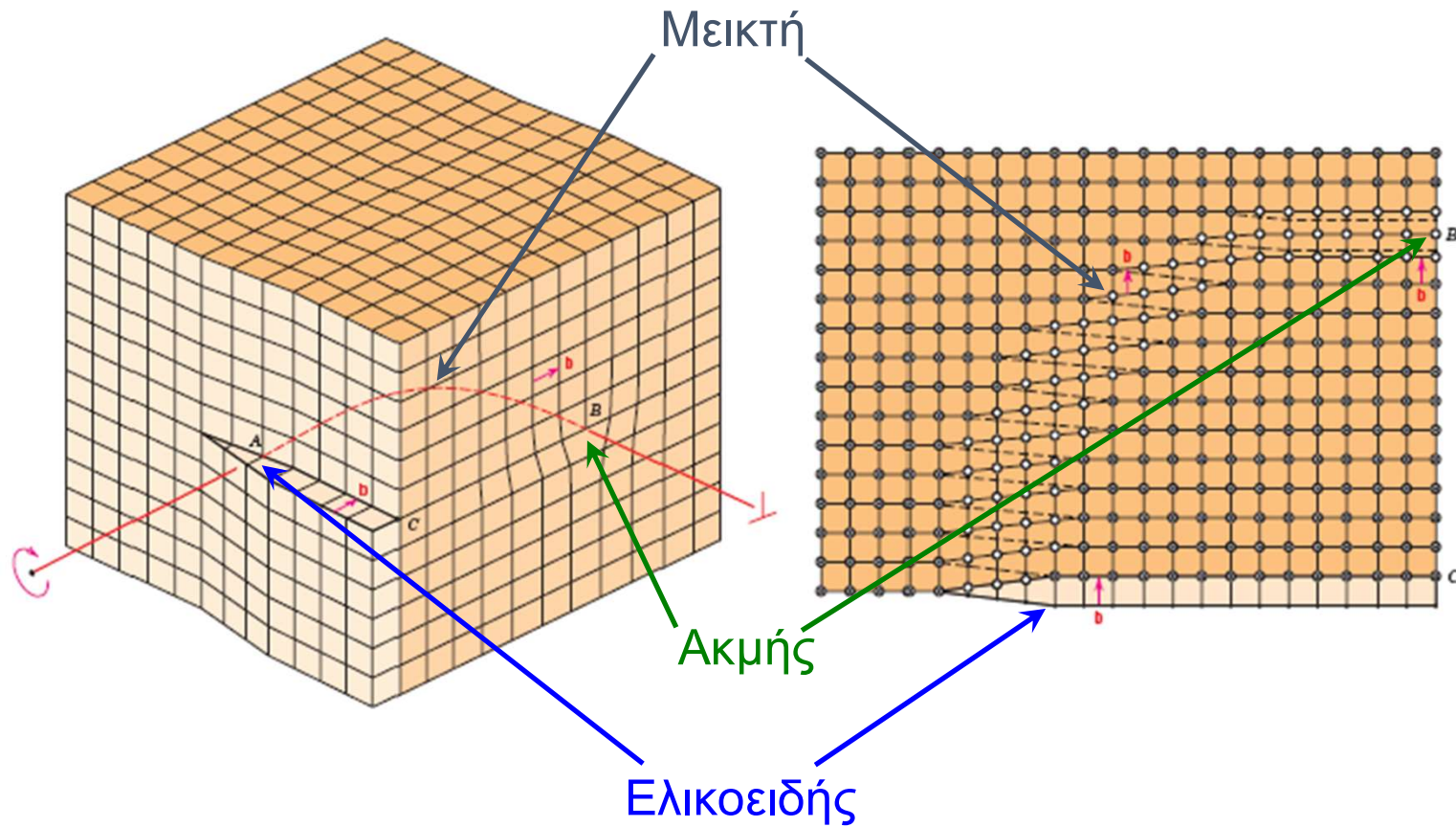


Πρόσοψη



Κάτοψη

Τύποι διαταραχών: Ακμής, ελικοειδείς και μεικτές



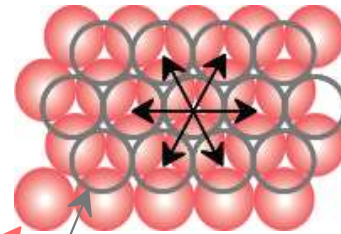
Παρατήρηση διαταραχών σε στερεά

Εμφάνιση διαταραχών σε φωτογραφία από μικροσκόπιο SEM



Διαταραχές & κρυσταλλικές δομές

- Δομή: προτιμώνται επίπεδα & διευθύνσεις **πυκνής διάταξης**.



αναπαράσταση
σε δύο επίπεδα
πυκνής διάταξης.

επ. πυκνής διάταξης (κάτω)

διευθύνσεις πυκνής διάταξης
επ. πυκνής διάταξης (πάνω)

- Σύγκριση μεταξύ κρυσταλλικών δομών:
FCC: πολλά επίπεδα & διευθύνσεις πυκνής διάταξης
HCP: μόνο 1 επίπεδο, 3 διευθύνσεις
BCC: κανένα επίπεδο ή διεύθυνση

- Δοκίμια μετά
από δοκιμή
εφελκυσμού.

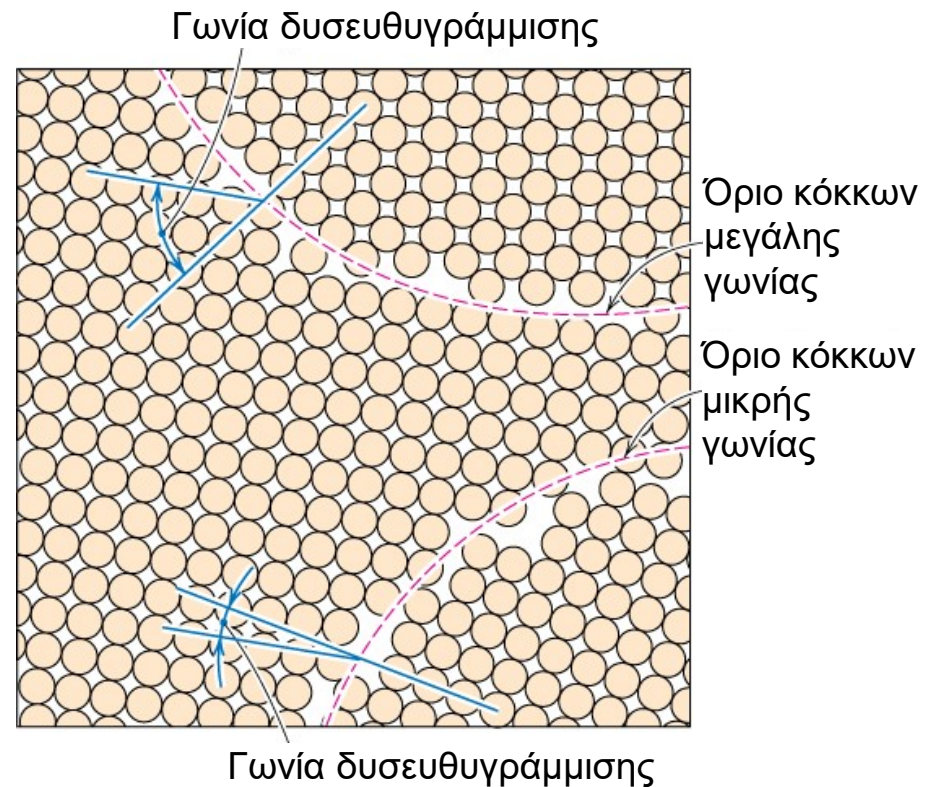


ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Διεπιφανειακές ατέλειες

Όρια κόκκων

- περιοχές μεταξύ των κρυσταλλών
- μετάβαση μεταξύ διαφορετικών κρυσταλ. προσανατολισμών
- διαταραγμένη διαμόρφωση ατόμων
- χαμηλή πυκνότητα σε όρια κόκκων
 - υψηλή ευκινησία
 - υψηλός συντ. διάχυσης
 - υψηλή χημική δραστηριότητα

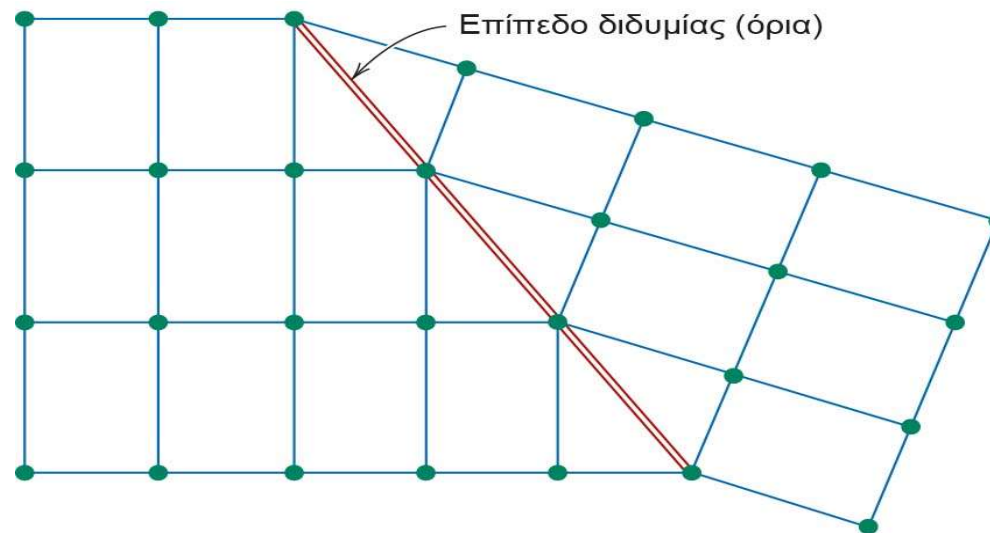


Διεπιφανειακές ατέλειες σε στερεά

2Δ ή επίπεδες ατέλειες – εμφανίζονται στα όρια (διεπιφάνειες) περιοχών του πλέγματος με διαφορετικές κρυσταλλικές δομές και/ή προσανατολισμούς.

- Διδυμίες

- Κατοπτρισμός ατόμων της μιας πλευράς σε θέσεις ατόμων της άλλης πλευράς κατά μήκος του **επιπέδου διδυμίας**.

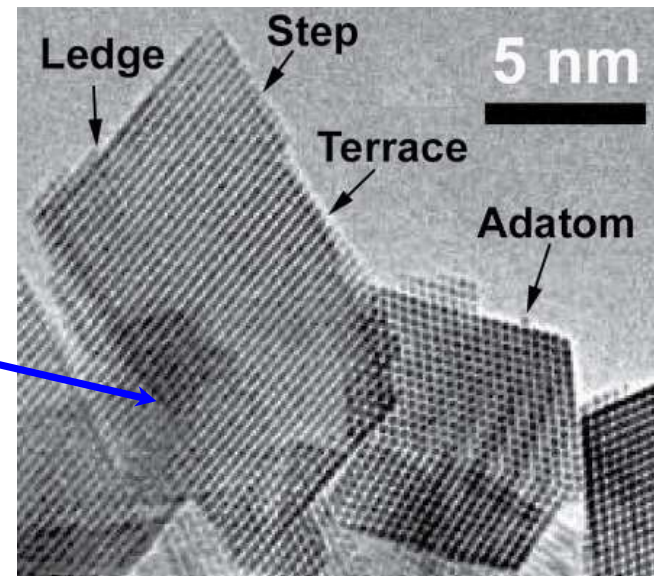
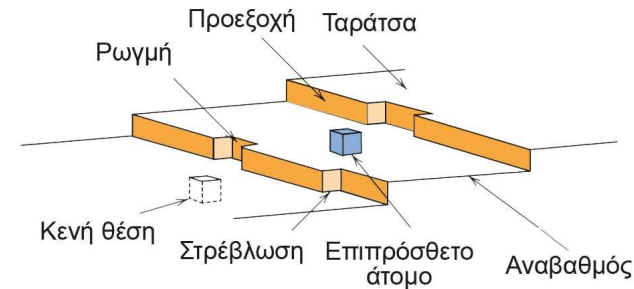


- Σφάλματα επιστοίβασης

- Για μέταλλα δομής FCC, “ανωμαλίες” στην κανονική ακολουθία στοίβασης (ABCABC)
- π.χ.: ABCABABC

Καταλύτες και επιφανειακές ατέλειες

- **Καταλύτης:** ουσία που επιταχύνει μία χημική αντίδραση χωρίς να αναλώνεται κατά τη διάρκειά της
- Οι “ενεργές” θέσεις στους καταλύτες είναι κατά κανόνα επιφανειακές ατέλειες



Μονοκρύσταλλοι
(Ce_{0.5}Zr_{0.5})O₂
από καταλυτικό
μετατροπέα
αυτοκινήτων

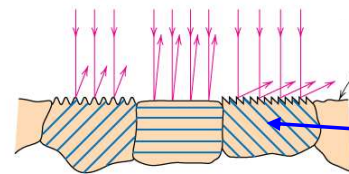
ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Μικροσκοπική εξέταση

- Κρυσταλλίτες (κόκκοι) και όρια κόκκων:
Επιδεικνύουν σημαντική μεταβλητότητα ως προς το μέγεθος.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν αρκετά μεγάλο μέγεθος.
 - π.χ.: Μεγάλοι μονοκρύσταλλοι χαλαζία, διαμαντιού ή πυριτίου
 - π.χ.: Στύλοι φωτισμού ή κάδοι απορριμμάτων από αλουμίνιο: οι κόκκοι είναι εμφανείς διά γυμνού οφθαλμού
- Σε άλλες περιπτώσεις έχουν αρκετά μικρό μέγεθος – δυνατότητα εξέτασής τους μόνο με μικροσκόπιο.

Οπτική μικροσκοπία

- Χρήσιμη για μεγεθύνσεις έως 2000X.
- Χαρακτηριστικά επιφανειακής υφής (π.χ., χαραγές) μπορούν να αφαιρούνται με κατεργασίες λείανσης
- Διεργασίες χημικής προσβολής (π.χ. εγχάραξη) μεταβάλλουν την ανακλαστικότητα των κόκκων, ανάλογα με τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό.



Επιφάνεια δείγματος
μετά από λείανση
και χημική προσβολή

κρυσταλλογραφικά
επίπεδα



Μικροφωτογραφία
ορείχαλκου (κράμα Cu-Zn)

← 0.75 mm →

Οπτική μικροσκοπία

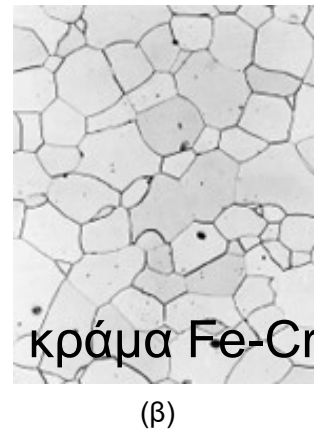
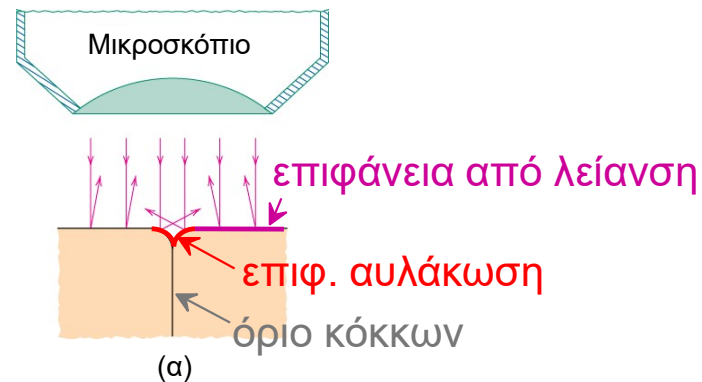
Όρια κόκκων...

- είναι ατέλειες
- περισσότερο ευπαθείς σε χημική προσβολή
- εμφανίζονται ως σκουρόχρωμες γραμμές
- συσχετίζονται με αλλαγή κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού.

κοκκομετρία
κατά ASTM

$$N = 2^{n-1}$$

κόκκων/in²
σε μεγέθυνση
100x



Οπτική μικροσκοπία

- Πολωμένο φως
 - Τα οπτικά μικροσκόπια για μεταλλογραφικές έρευνες χρησιμοποιούν συνήθως πολωμένο φως για αύξηση της αντίθεσης (contrast)
 - Πολωμένο φως χρησιμοποιείται επίσης για δείγματα από διαφανή υλικά, όπως π.χ. πολυμερή

Τεχνικές μικροσκοπίας

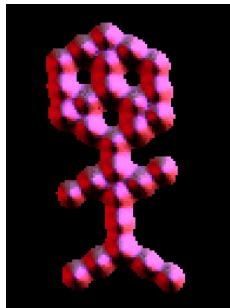
Οπτική ανάλυση (διακριτική ικανότητα) περίπου
 $10^{-7} \text{ m} = 0.1 \text{ } \mu\text{m} = 100 \text{ nm}$

Για μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα απαιτούνται
υψηλότερες συχνότητες

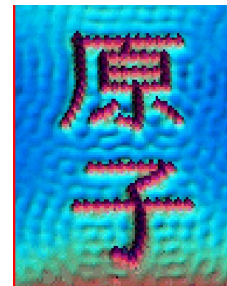
- Ακτίνες Χ; Δυσκολίες στην εστίαση.
- Ηλεκτρόνια
 - μήκη κύματος $\sim 3 \text{ pm}$ (0.003 nm)
 - (δυνατότητα μεγέθυνσης έως $1,000,000\times$)
 - Διακριτική ικανότητα έως το επίπεδο μεμονωμένων ατόμων
 - Εστίαση δέσμης ηλεκτρονίων: επιτυγχάνεται με μαγνητικούς φακούς.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία

- Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)
η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου
εξέταση επιφανειακών χαρακτηριστικών του δοκιμίου
- Μικροσκόπιο διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM)
η δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά το δοκίμιο
εξέταση εσωτερικών χαρακτηριστικών της μικροδομής



Μόρια μονοξειδίου
άνθρακα πάνω σε
επιφάνεια από
λευκόχρυσο (111).



Άτομα σιδήρου πάνω
σε επιφάνεια από χαλκό
(111). (Οι χαρακτήρες
Kanji αναπαριστούν τη
λέξη “άτομο”).

ΦΩΤΟ: Από το έργο των
C.P. Lutz, Zeppenfeld, and
D.M. Eigler. Αναπαράγεται
με άδεια από International
Business Machines
Corporation, © 1995.

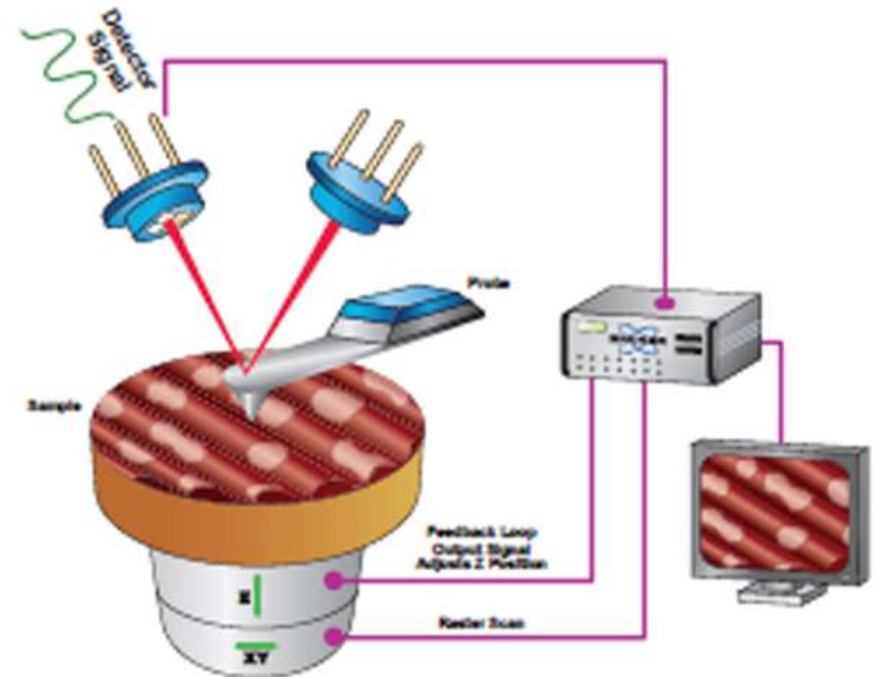
Μικροσκοπία Σάρωσης Ακίδας

Μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας (scanning probe microscope, SPM):

Σε αντίθεση με οπτικά ή ηλεκτρονικά μικροσκόπια δεν χρησιμοποιεί δέσμη φωτός ή ηλεκτρονίων για σχηματισμό εικόνας. Αντ' αυτού δημιουργεί ένα τοπογραφικό χάρτη, σε ατομική κλίμακα, ο οποίος αποτελεί αναπαράσταση των επιφανειακών στοιχείων και χαρακτηριστικών του υπό εξέταση δοκιμίου.

Το SPM σε σχέση με άλλες μικροσκοπίες:

- Παρέχει δυνατότητα εξέτασης σε νανομετρική κλίμακα, δεδομένου ότι επιτυγχάνει **μεγεθύνσεις έως $10^9\times$** και, επιπλέον, **πολύ καλύτερες αναλύσεις εικόνας**
- Σχηματίζονται **τρισδιάστατοι χάρτες** που παρέχουν πληροφορίες τοπογραφικής φύσης
- Μπορεί να λειτουργήσει σε **διάφορα περιβάλλοντα (αέρα, κενό ή υγρό)**, δηλαδή το κάθε δείγμα εξετάζεται στο περιβάλλον του

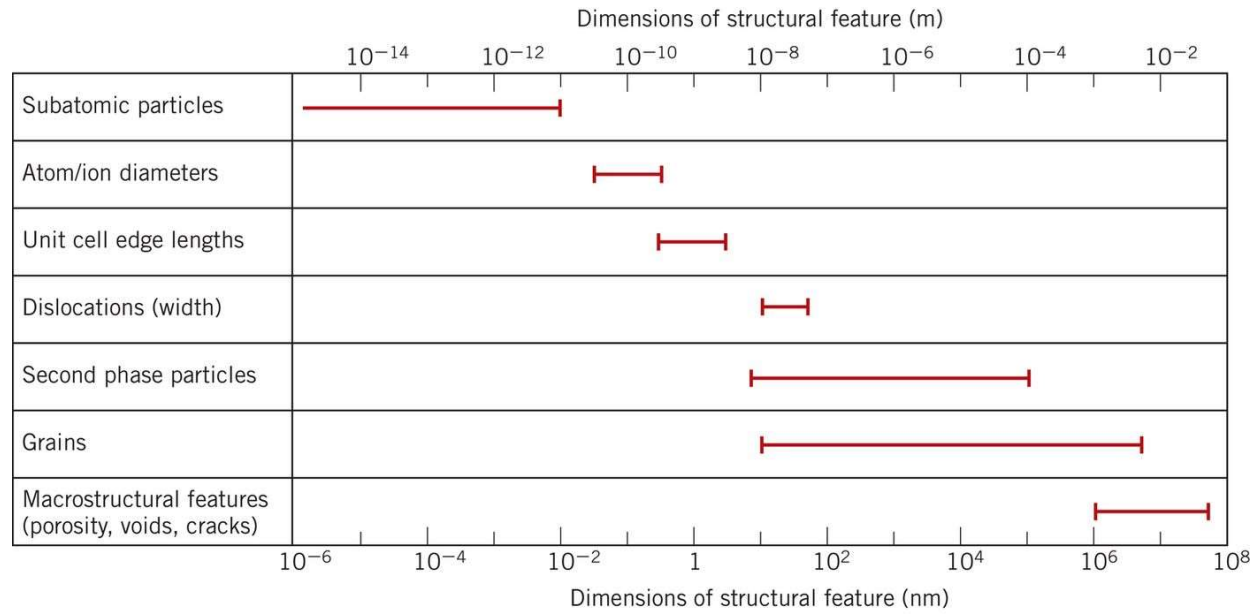


**Μέθοδοι που
βασίζονται στην
σάρωση την επιφάνειας
(αλληλεπίδραση ακίδας
με επιφάνεια δείγματος)**

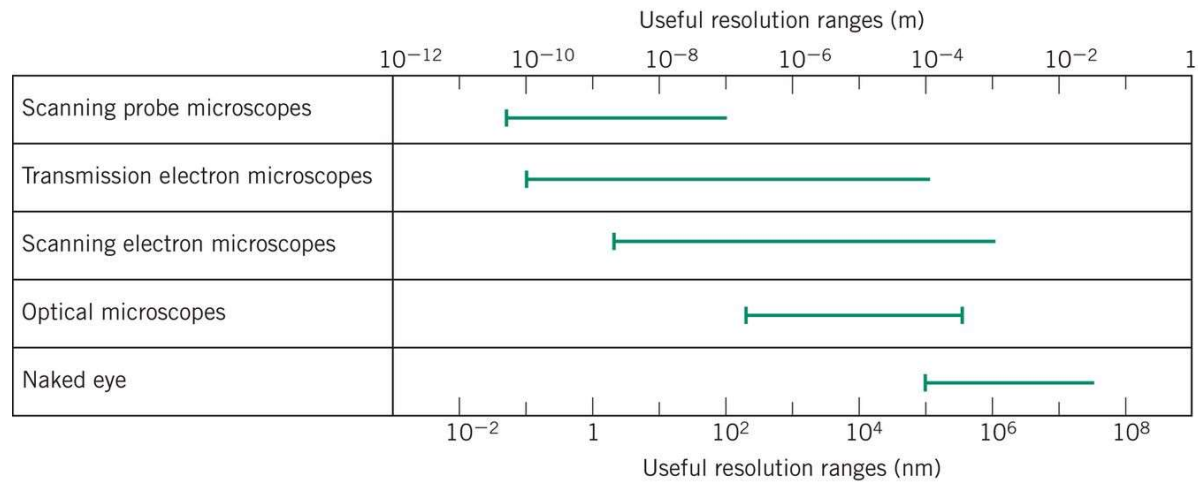




Compare



(a)



(b)



ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ: ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ

*Περιέχει περιεχόμενο από: Παραδόσεις Πολυμερικών Υλικών,
Α. Αυγερόπουλου, Παν/μιο Ιωαννίνων*



Εισαγωγή στην Μικροσκοπία

- Τα τελευταία 50 χρόνια είχαν αναπτυχθεί 2 είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων: Το **ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης- *transmission electron microscope (TEM)*** και το **ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης-*scanning electron microscope (SEM)***
- Χρησιμοποιούνται **μαγνητικοί φακοί** με σκοπό να εστιάσουν μία δέσμη ηλεκτρονίων στο εξεταζόμενο δείγμα.
- Τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται έτσι έχουν ένα μήκος κύματος ($<0,1\text{nm}$) μέχρι και 100,000 φορές μικρότερο από το ορατό φως ($\sim 560\text{nm}$). Το αποτέλεσμα είναι ότι μπορούν να διακρίνουν αντικείμενα μέχρι 400-1000 φορές καλύτερα από τα απλά οπτικά μικροσκόπια και 200,000 φορές καλύτερα από το ανθρώπινο μάτι, με μεγενθύνσεις 1 εκατομμύριο φορές χωρίς απώλεια λεπτομέρειας!
- Το μόνο πρόβλημα είναι ότι το ανθρώπινο μάτι δεν μπορεί να δει αυτά τα μήκη κύματος, συνεπώς χρειάζεται **μιά οθόνη** (π.χ. σαν τηλεόρασης ή ειδικό φωτογραφικό φιλμ) στο οποίο η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων θα μετατρέπεται σε εκπομπή ορατής ακτινοβολίας.
- Η χρήση **ηλεκτρονίων** αντί π.χ. ακτίνων X επιβάλλεται γιατί είναι απαραίτητο να εστιάσουμε την ακτινοβολία και ενώ οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν ασθενώς με την ύλη και δεν μπορούν να εστιαστούν, δέσμες ηλεκτρονίων μπορούν να εστιαστούν με τη βοήθεια κατάλληλων μαγνητικών πεδίων.

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (electron microscopy) κάνει **χρήση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων καθώς αυτά οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό**. Η υπεροχή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε σχέση με ένα οπτικό στηρίζεται στα εξής:

Ένα οπτικό μικροσκόπιο επιτρέπει μεγέθυνση εκατοντάδων φορές. Ωστόσο η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm, όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος του. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Είναι γνωστό ότι η σχέση μήκους κύματος και ορμής ή ενέργειας δίνεται από τον τύπο:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{E}$$

όπου h η σταθερά του Planck, p η ορμή και E η ενέργεια. Για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο το μήκος κύματος ισούται με 0,02 nm. Βέβαια η τελική μέγιστη ανάλυση είναι μικρότερη, της τάξεως του **0,1 nm** καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από τη κατασκευή του οργάνου. Στο επόμενο σχήμα βλέπουμε τις διαφορές μεταξύ οπτικών μικροσκοπίων και ηλεκτρονικών όσων αφορά τη μέγιστη διακριτότητα όπου μπορούν να επιτύχουν.

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Μικροσκόπια αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ή διέλευσης ή διαπερατότητας (transmission electron microscope, TEM)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης (high resolution transmission electron microscope, HRTEM)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διερχόμενης δέσμης (scanning transmission electron microscope, STEM)

Σύγκριση διακριτικής ικανότητας οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων



Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Στο **TEM** ένα λεπτό δείγμα βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια καί ανάλογα με τη σύσταση διαφόρων τμημάτων του δείγματος, αυτά διαδίδουν (διαπερνούν τα ηλεκτρόνια), σκεδάζουν ή απορροφούν τα ηλεκτρόνια. Η εικόνα που δημιουργείται σε μία φωτογραφική πλάκα είναι η οπτική απεικόνιση αυτών των αλληλεπιδράσεων και χρησιμοποιείται στην βιολογία π.χ. για τη μελέτη υποκυταρρικών δομών (με μέγεθος μικρότερο του κυττάρου), π.χ. για την μελέτη ιών που δεν φαίνονται με κανονικά (ορατού φωτός) μικροσκόπια, καθώς ακόμα και μοριακές δομές.

Το **SEM** λειτουργεί αρκετά διαφορετικά καί βασικό σκοπό έχει να παράγει 3- διάστατες λεπτομερείς εικόνες επιφανειών. Έτσι μία δέσμη ηλεκτρονίων μετατοπίζεται μπρός-πίσω (“σκανάρει” όπως σε μία φωτοτυπία) πάνω σε μία (μεταλλική) επιφάνεια προκαλώντας την δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων από το δείγμα. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγουν τις χαρακτηριστικές εικόνες.

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΑ	ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ	ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ
1897	J. J. Thompson	Ανακάλυψη του ηλεκτρονίου
1924	Louis deBroglie	Ανακαλύπτει ένα μήκος κύματος για την κίνηση των ηλεκτρονίων $\lambda = h/mv$ Όπου λ = μήκος κύματος h = σταθερά του Planck m = μάζα v = ταχύτητα (Για ένα ηλεκτρόνιο στα 60kV, $\lambda = 0.005$ nm)
1926	H. Busch	Μαγνητικά ή ηλεκτρικά πεδία δρουν ως φακοί για τα ηλεκτρόνια
1929	E. Ruska	Διδακτορικό σε μαγνητικούς φακούς
1931	Knoll & Ruska	Κατασκευή του πρώτου Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου
1931	Davissom & Calbrick	Μελέτη ιδιοτήτων σε ηλεκτροστατικούς φακούς
1934	Driest & Muller	Ξεπεράστηκε η διακριτική ικανότητα (resolution) του Οπτικού Μικροσκοπίου
1938	von Borries & Ruska	Πρώτο ερευνητικό TEM (Siemens) - 10 nm resolution
1940	RCA	Εμπορικό TEM με 2.4 nm resolution
1945	Siemens – Philips	1.0 nm resolution
1986	E. Ruska	Nobel Φυσικής

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

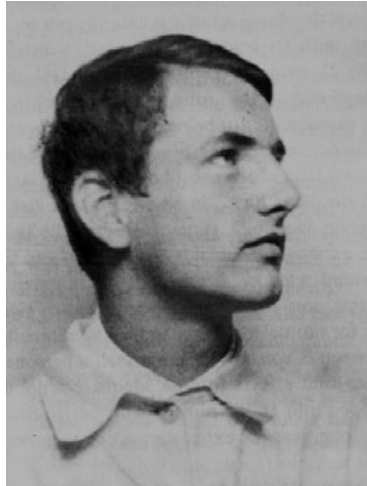
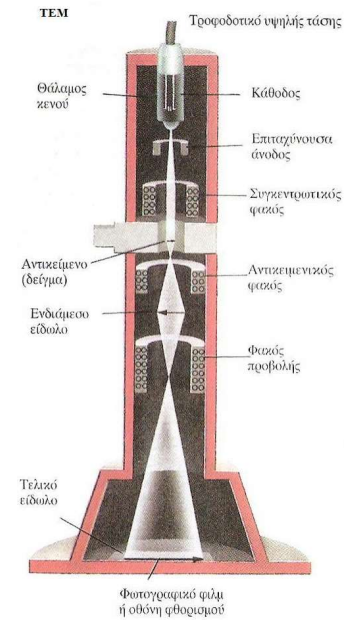


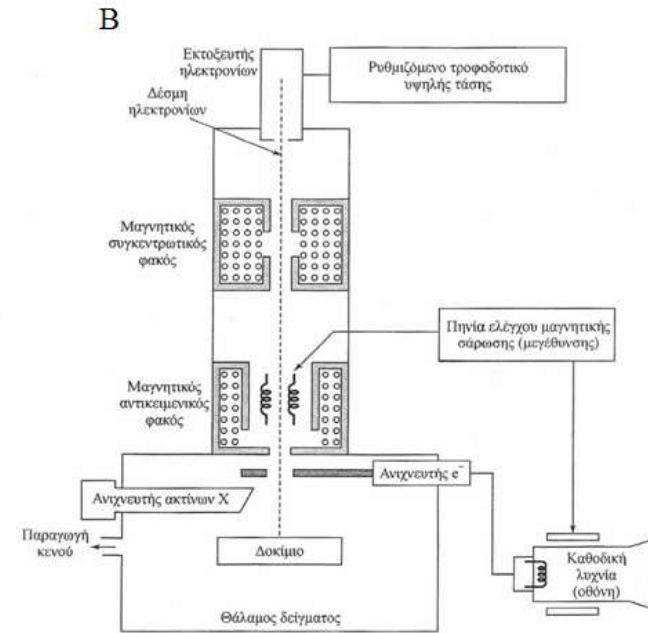
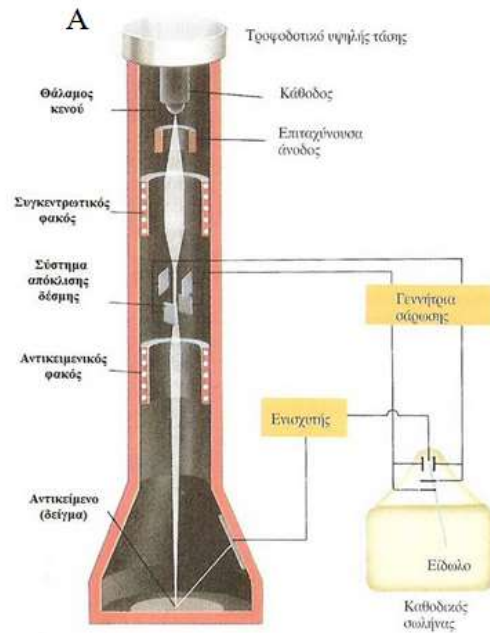
Fig. 6. The first electron microscope. The publication (48) contained only one cross-sectional drawing corresponding to Figure 5. This photograph, reproduced here for the first time, with M. Knoll and the author – was actually taken several years later, on 8 February 1944.



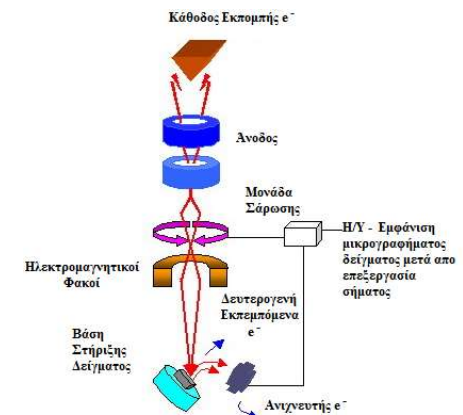
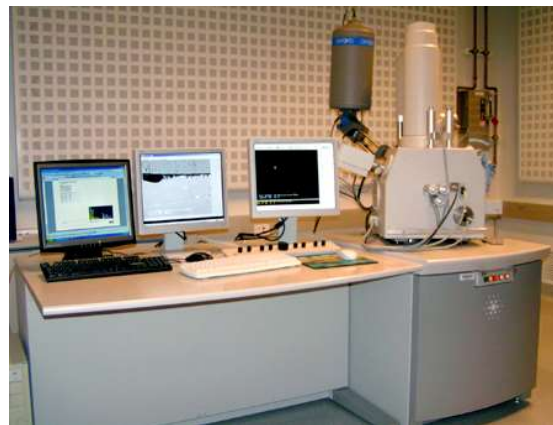
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας



Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης



©Eric B. Workman



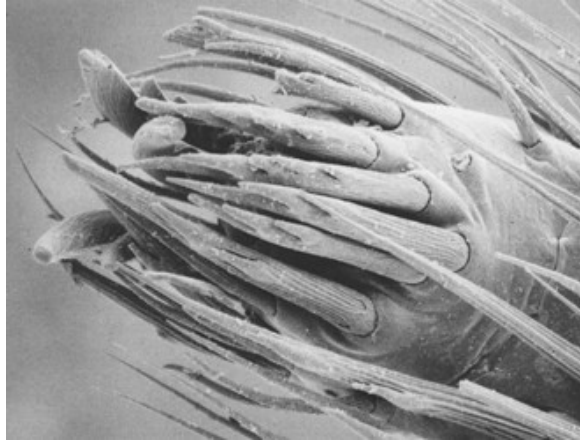
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Τα ηλεκτρικώς αγώγιμα δείγματα είναι ευκολότερο να εξετασθούν, επειδή η ανεμπόδιστη ροή ηλεκτρονίων προς τη γείωση ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που προκύπτουν από τη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον τα δείγματα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού είναι συνήθως καλοί αγωγοί και της θερμότητας, γεγονός που μειώνει την πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης. Δυστυχώς, τα περισσότερα βιολογικά και ορυκτά δείγματα δεν είναι καλοί αγωγοί. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM μη αγώγιμων δειγμάτων. Στις συνηθέστερες τεχνικές περιλαμβάνεται η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, που παράγεται με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση μετάλλου σε κενό. Ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής αγώγιμης επικάλυψης, το ζητούμενο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δεν θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας.



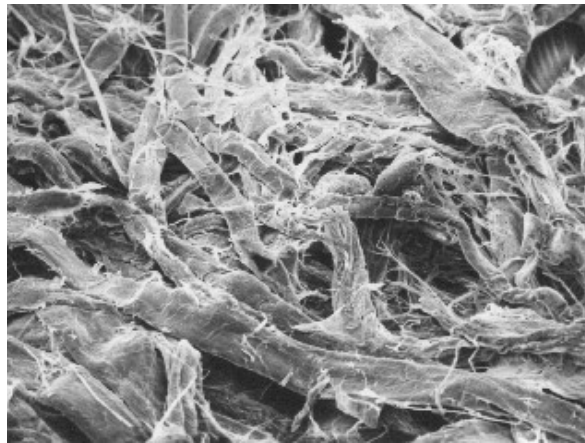
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Τσιμπίδα Αράχνης (Black Widow)



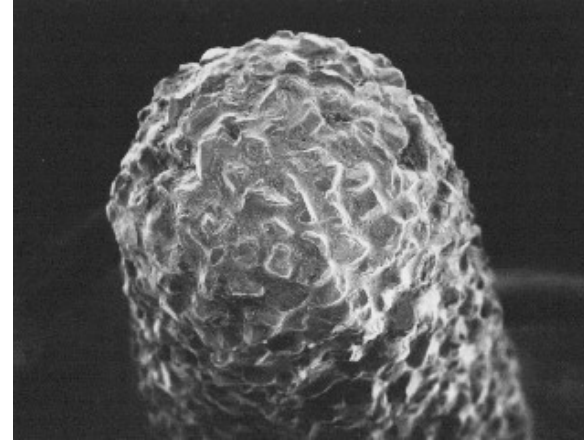
Μεγέθυνση: X 500

Χαρτί Τουαλέτας



Μεγέθυνση: X 500

Τροχός Οδοντιάτρου



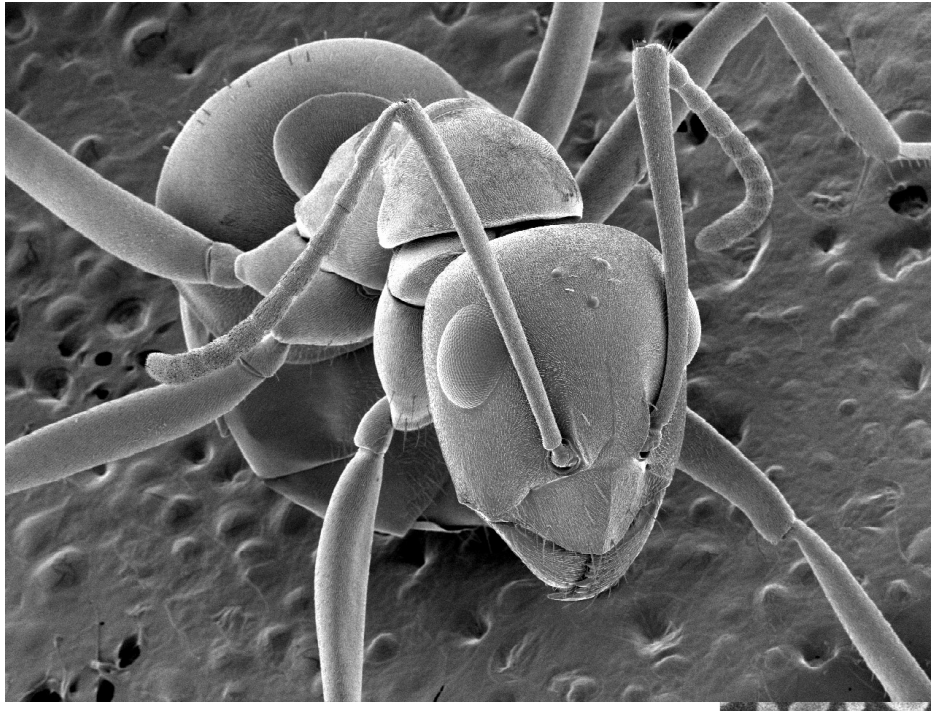
Μεγέθυνση: X 50

Συρραπτικό που έχει διαπεράσει χαρτί



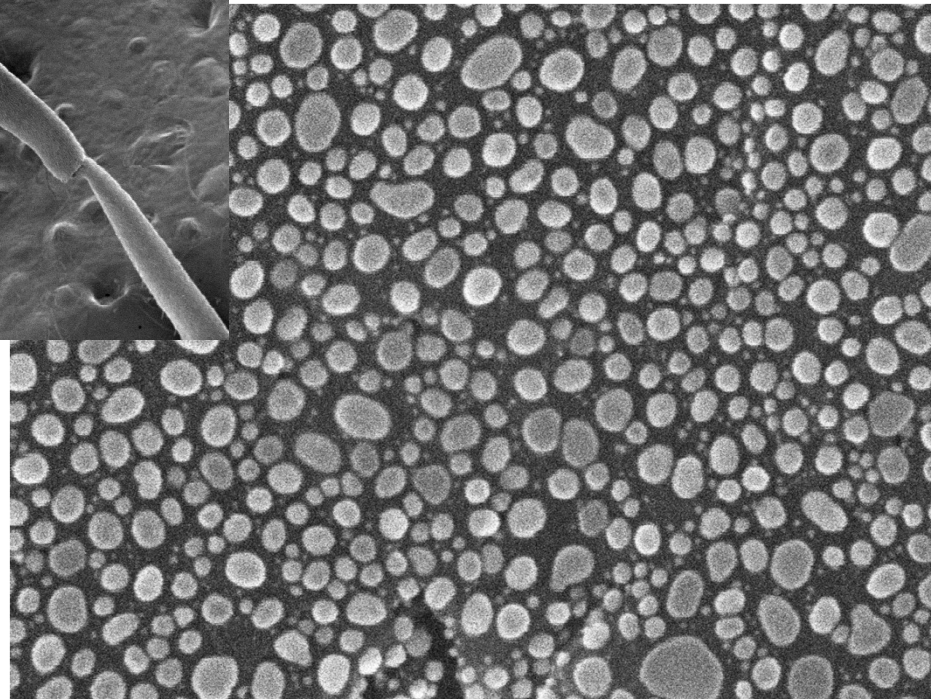
Μεγέθυνση: X 35

Large Magnification Range

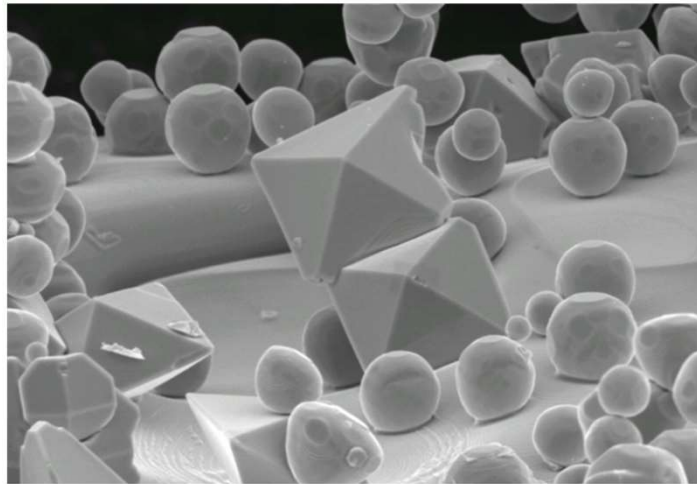


Low magnification

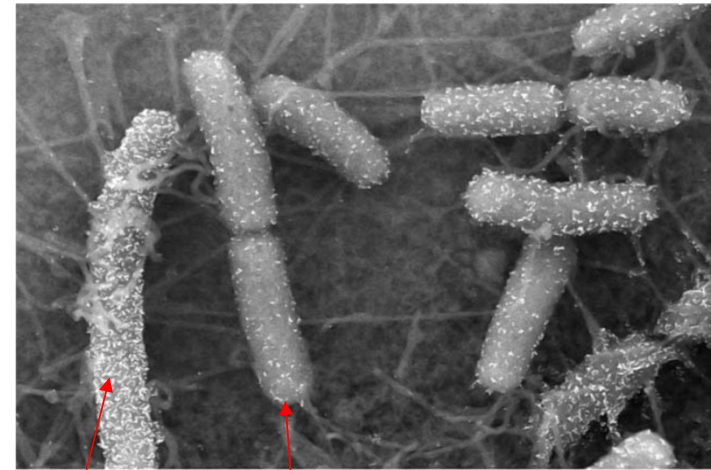
X100,000
Gold evaporated particles



Secondary Electron Image



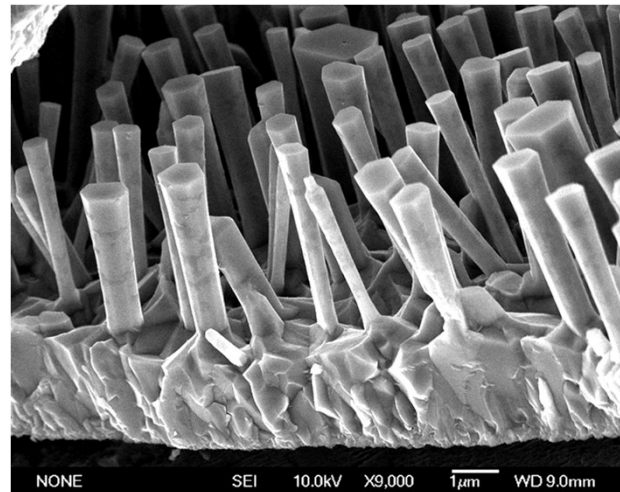
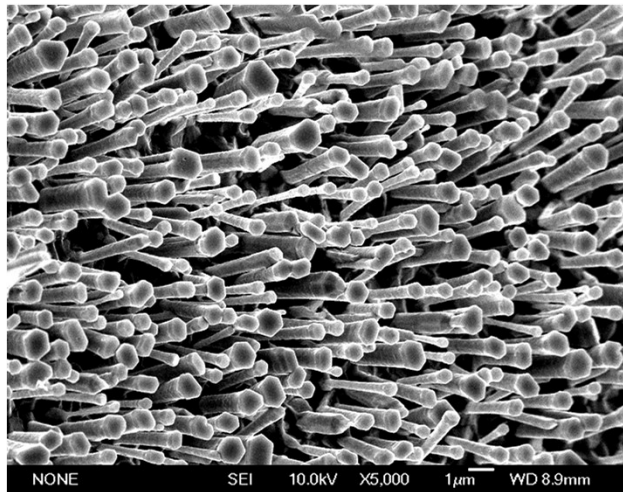
Tungsten oxide



Bacteria

Colloidal Gold
(white particles)

Bacteria



ZnO Nano Crystal

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

- Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων.
- Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ηλεκτρονίων αντί φωτός για το σχηματισμό εικόνων είναι ότι παρέχουν τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ανάλυση (resolution).
- Η ανάλυση που παρέχει ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι το πολύ 200 nm, ενώ ένα TEM μπορεί να δώσει λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm. Για το λόγο αυτό η ηλεκτρονική μικροσκοπία παίζει ένα ολοένα αυξανόμενο ρόλο στη μελέτη της δομής που εμφανίζουν τα πολυμερή σε κλίμακες μικρότερες του μm, από το πακετάρισμα των αλυσίδων σε ατομικό επίπεδο μέχρι τη διάταξη των προσθέτων ενίσχυσης του υλικού (π.χ. ινίδια σε σύνθετα υλικά) της τάξης των μερικών μm.
- Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι διαθέσιμα για μικροσκοπική ανάλυση πολυμερών από το 1930.
- Οι βασικοί τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM), που παρέχουν μοναδικές και συχνά συμπληρωματικές πληροφορίες.

SEM: Η εικόνα δημιουργείται σαρώνοντας αναλυτικά με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων την επιφάνεια του δείγματος. (Η δέσμη e⁻ αλληλεπιδρά με την λεπτή επιφάνεια του δείγματος, μόλις μερικά μm χωρίς να παρέχονται πληροφορίες για όλο το δείγμα).

TEM: Η εικόνα δημιουργείται όταν δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά μέσα από ολόκληρο το δείγμα, άρα πρέπει αυτό να είναι πολύ λεπτό ανεξάρτητα το είδος αυτού.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητα στη δέσμη των ηλεκτρονίων:

Μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές (π.χ. δικτύωση ή αποικοδόμηση), καταστροφή της κρυσταλλικότητας, απώλεια μάζας, αύξηση της θερμοκρασίας (προκαλώντας αύξηση της ευαισθησίας του δείγματος στη δέσμη). Μεγάλης σημασίας είναι ακόμα η **χαμηλή αντίθεση** (contrast) που παρουσιάζουν τα πολυμερή που μελετώνται με TEM. Στη περίπτωση TEM φωτεινού πεδίου το contrast προέρχεται από δύο κυρίως παράγοντες: **1) αλλαγή στο πάχος του δείγματος από περιοχή σε περιοχή (thickness contrast) και 2) αλλαγή στον ατομικό αριθμό, δηλαδή στην ηλεκτρονική πυκνότητα.**

Τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά (κυρίως άνθρακα και υδρογόνο) οπότε οι πυκνότητες τους είναι περίπου ίδιες. Άρα τα πολυμερή εμφανίζουν μειωμένο contrast, οπότε και απαιτείται η χρησιμοποίηση μιας τεχνικής για την αύξησή του και τέλος απαιτείται και διαδικασία λήψης λεπτών υμενίων.

Σε κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από το στερεό δείγμα λόγω των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και του δείγματος μπορούν να συμβούν τα εξής:

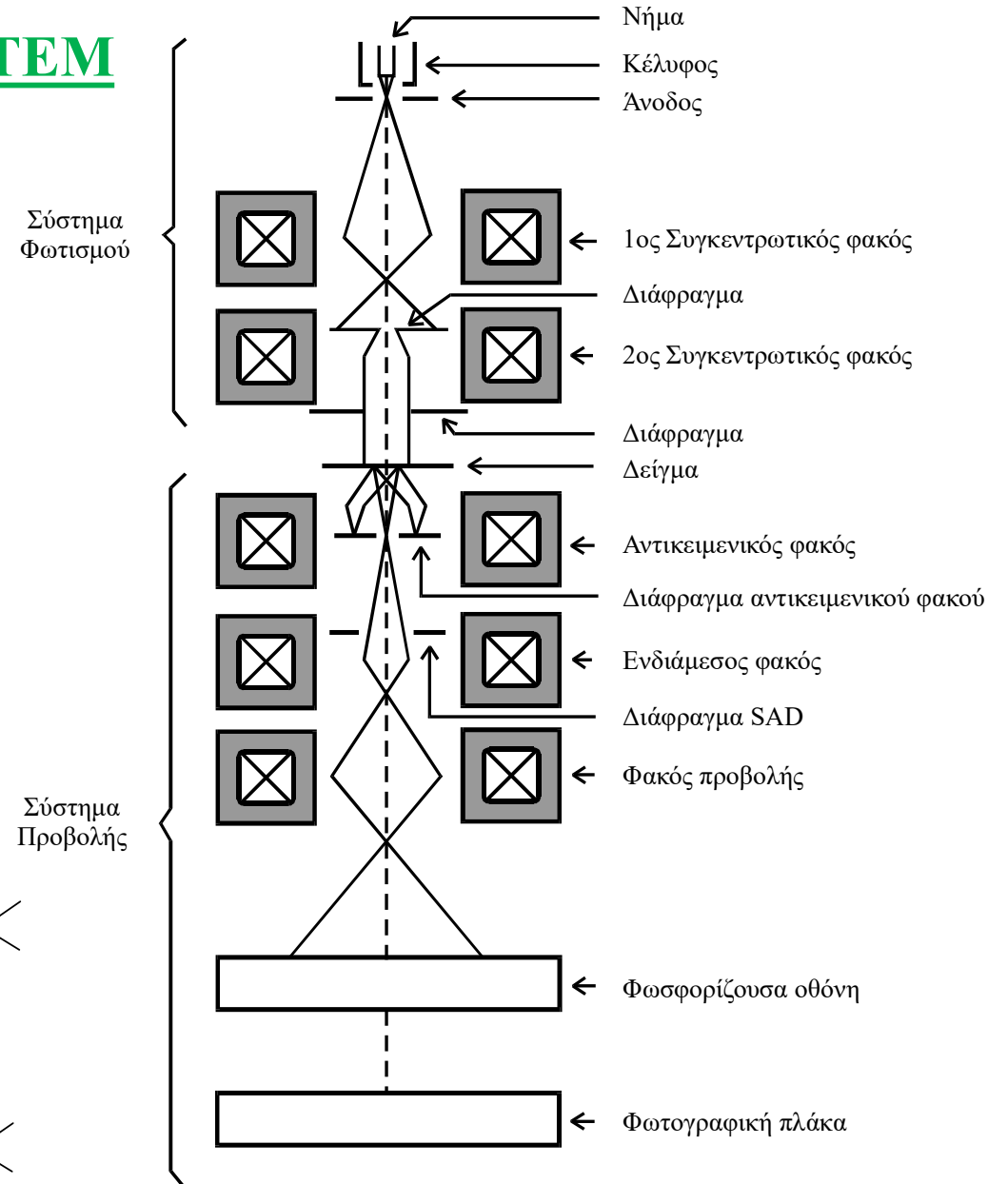
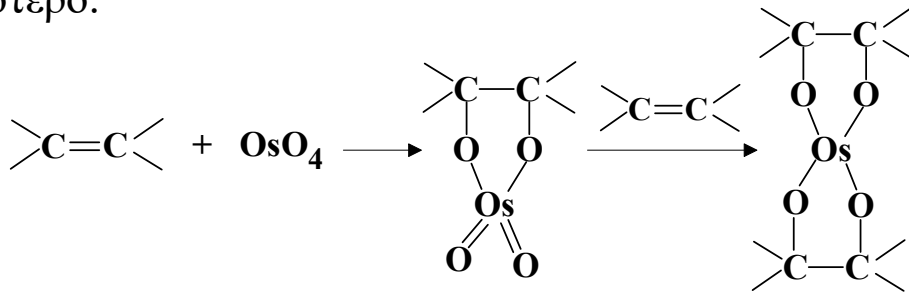
α) το ηλεκτρόνιο δεν εκτρέπεται, δηλαδή διαπερνά το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό,
β) εκτρέπεται χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση),
γ) χάνει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας και πιθανόν εκτρέπεται (ανελαστική σκέδαση), με αποτέλεσμα εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ή ακτίνων X.

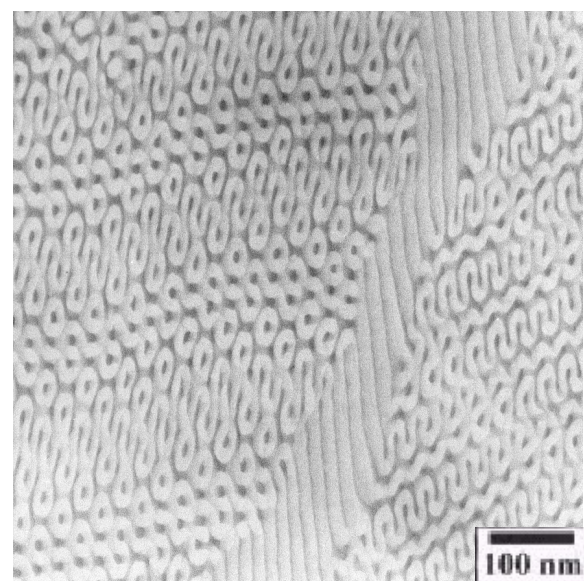
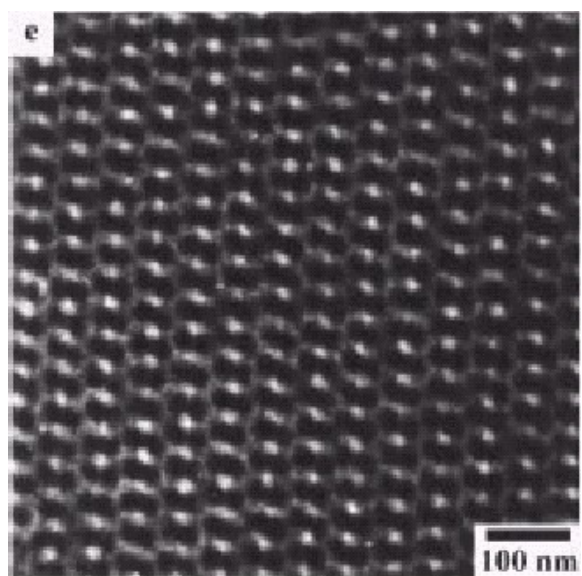
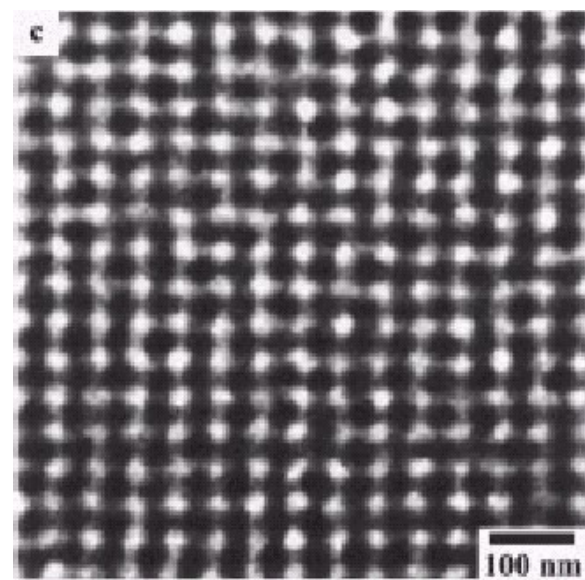
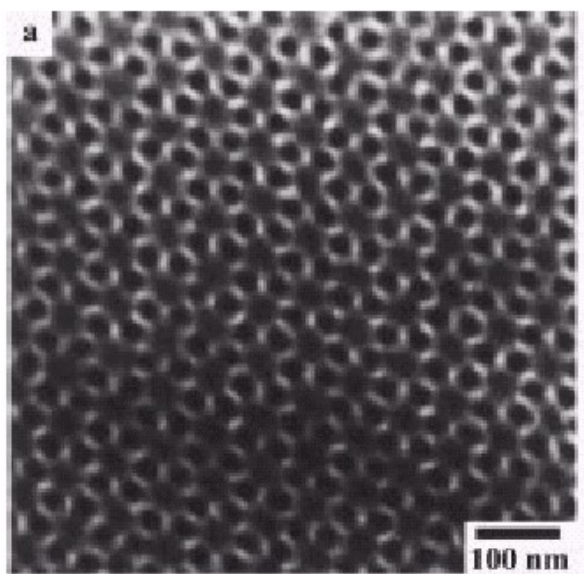
Για να έχουμε contrast πρέπει να διαχωριστούν τα e- που σκεδάζονται (β και γ) από εκείνα που δεν σκεδάζονται (α), με χρήση αντικειμενικού φακού.

Σχηματική αναπαράσταση TEM

Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο δείγμα, αντιδρούν με αυτό και εξέρχονται μεταφέροντας πληροφορίες στο πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης που τα περιγράφει. Οι πληροφορίες αυτές ερμηνεύονται συνήθως με χρήση του τετραγώνου του πλάτος της κυματοσυνάρτησης και η μέθοδος ονομάζεται **contrast πάχους** (amplitude contrast). Το contrast πάχους χαρακτηρίζεται από το **contrast πάχους μάζας** και το **contrast σκέδασης**.

Είναι δυνατός ο χημικός χρωματισμός των δειγμάτων με ενώσεις βαρέων μετάλλων ώστε να αυξηθεί το contrast. Ο λόγος της χρήσης τέτοιων μετάλλων οφείλεται στον αυξημένο μαζικό αριθμό οπότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζουν πολύ περισσότερο.







ΣΥΝΟΨΗ



- Στα στερεά απαντώνται σημειακές, γραμμικές και επιφανειακές ατέλειες.
- Το πλήθος και το είδος των ατελειών μπορεί να μεταβάλλεται και να ελέγχεται (π.χ., η θερμοκρασία ελέγχει τη συγκέντρωση πλεγμ. κενών).
- Οι ατέλειες επηρεάζουν τις ιδιότητες των υλικών (π.χ., τα όρια κόκκων ελέγχουν την ολίσθηση κρυσταλλικών επιπέδων).
- Η ύπαρξη ατελειών μπορεί να είναι θετική ή αρνητική (για παράδειγμα, οι διαταραχές μπορεί να είναι επιθυμητές ή ανεπιθύμητες, ανάλογα με το εάν είναι επιθυμητή ή όχι πλαστική παραμόρφωση ενός υλικού).

