

ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΕΣ

1600: Οπτικό Μικροσκόπιο

(*Optical Microscope*)

1938: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης

(*Transmission Electron Microscope, TEM*)

1964: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

(*Scanning Electron Microscope, SEM*)

1982: Μικροσκόπιο Σάρωσης Ρεύματος Σήραγγος

(*Scanning Tunneling Microscope, STM*)

(*Rorher-Binnig βραβείο NOBEL 1986*)

1984: Οπτικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Εγγύς Πεδίου

(*Scanning Near-field Optical Microscope, SNOM*)

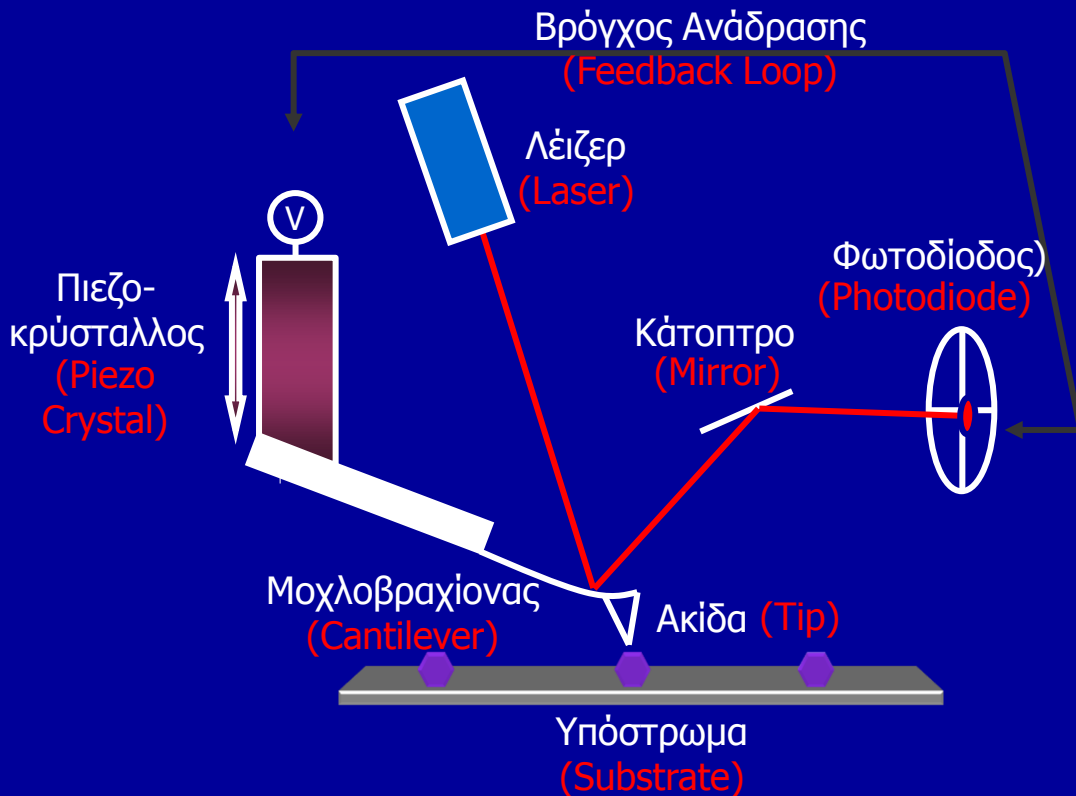
1986: Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων

(*Atomic Force Microscope, AFM*)

(*Binnig-Quate-Gerber*)

Μικροσκοπίες Σάρωσης
Ακίδας (*Scanning Probe
Microscopies, SPMs*)

Αρχή Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM)



Αλληλεπίδραση (έλξη/άπωση) ακίδας-υποστρώματος ισχυρά εξαρτώμενη από την απόσταση και φύση τους ⇒

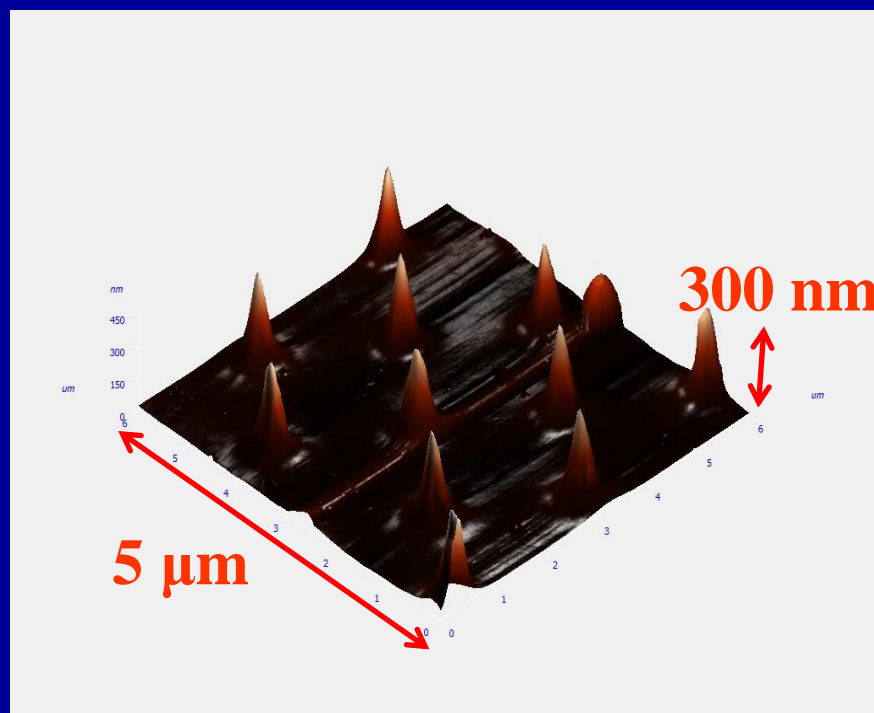
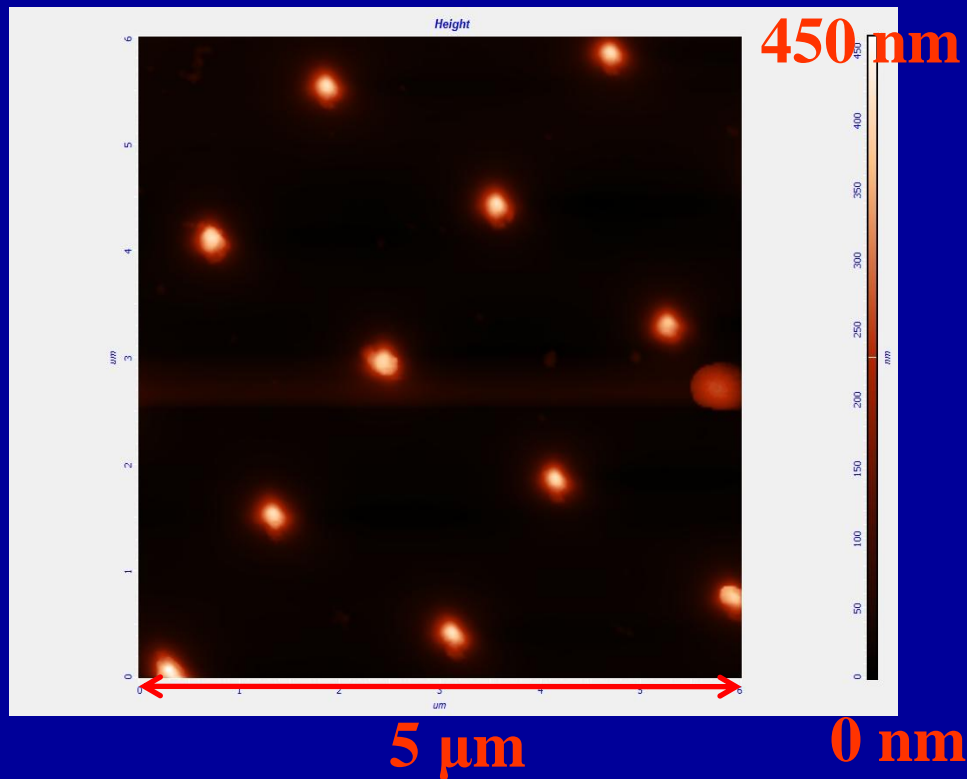
μετατόπιση της ακίδας ή παραμόρφωση του μοχλοβραχίονα εξαρτάται από τη μορφολογία ή/και την υφή του υποστρώματος

Διατήρηση σταθερής απόστασης ή παραμόρφωσης

μέσω συστολής/διαστολής πιεζοκρυστάλλου ⇒

παρακολούθηση μορφολογίας ή/και υφής υποστρώματος

Παράδειγμα μικροσκοπικής εικόνας AFM



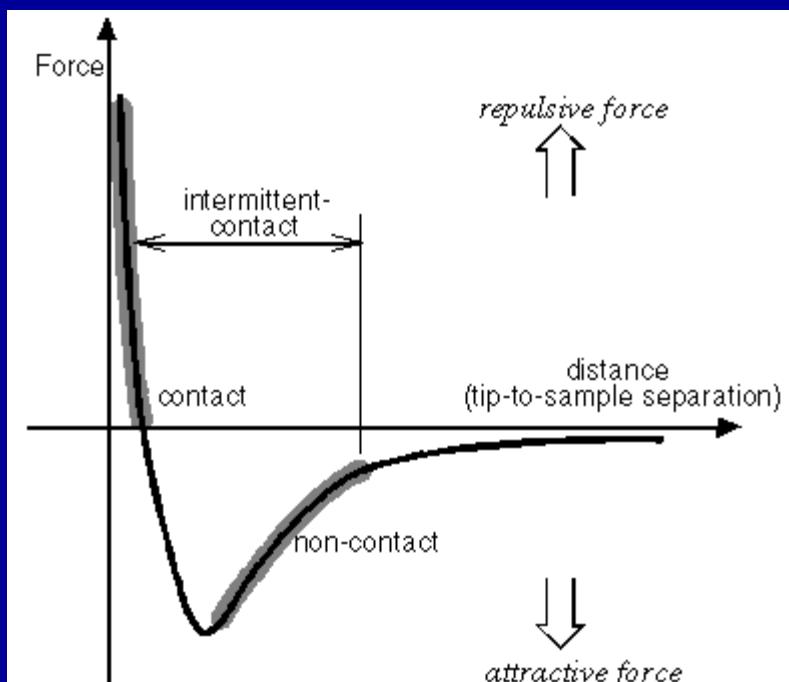
2D και 3D εικόνες μικροσκοπίου AFM

δείγματος βαθμονόμησης με πυραμιδικές εξοχές

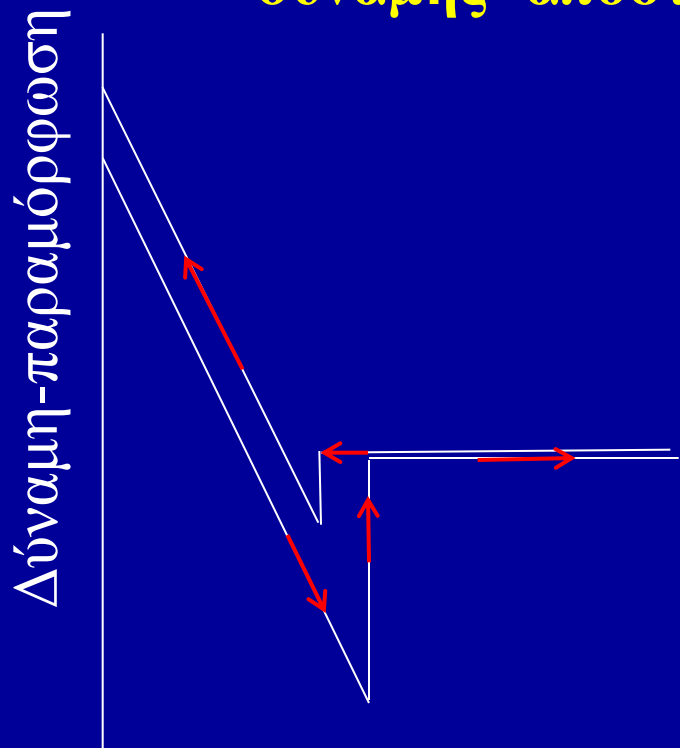
Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Θεωρητική καμπύλη δυνάμεων
διαμοριακών αλληλεπιδράσεων
με την απόσταση

(δυναμικό *Lenard Jones*)



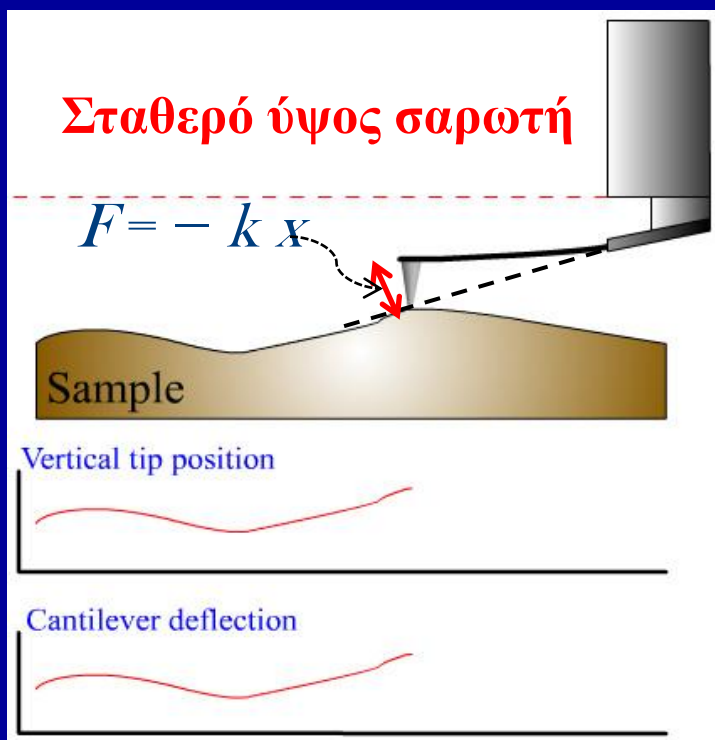
Πειραματική καμπύλη
δύναμης -απόστασης



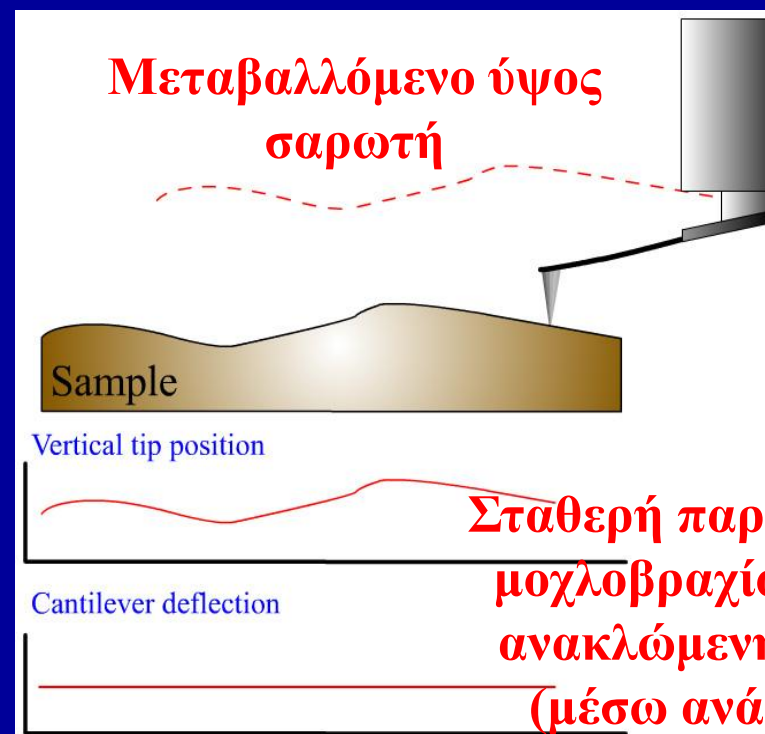
Μετατόπιση/κίνηση του πιεζοηλεκτρικού
και της ακίδας.

ΤΡΟΠΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ AFM-1

Λειτουργία σε επαφή (*Contact mode*)



Σταθερού ύψους
(*Constant-height* mode)



Σταθερής δύναμης
(*Constant-force* mode)

Σύγκριση παραλλαγών AFM επαφής

Σταθερό ύψος

- (+) Απλή λειτουργία
(χωρίς σύστημα ανάδρασης)
- (+) Ταχεία απόκριση-σάρωση
- (-) Μικρό εύρος κάθετης μετατόπισης
- (-) Μεταβαλλόμενη-μη ρυθμιζόμενη δύναμη/αλληλεπίδραση.

Σταθερή δύναμη

- (+) Μεγάλο εύρος κάθετης μετατόπισης
- (+) Η δύναμη ρυθμίζεται-ελαχιστοποιείται
- (-) Χρειάζεται σύστημα ανάδρασης
- (-) Βραδεία απόκριση-σάρωση.

ΤΡΟΠΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ AFM-2

Λειτουργία σε περιοδική επαφή

(υπό σταθερή δύναμη-πλάτος ταλάντωσης)

(*Semi-contact mode OR Tapping mode*)

Παλόμενος
μοχλοβραχίονας με
αρχικό πλάτος και
συχνότητα ταλάντωσης

$$A_0, \omega_0$$

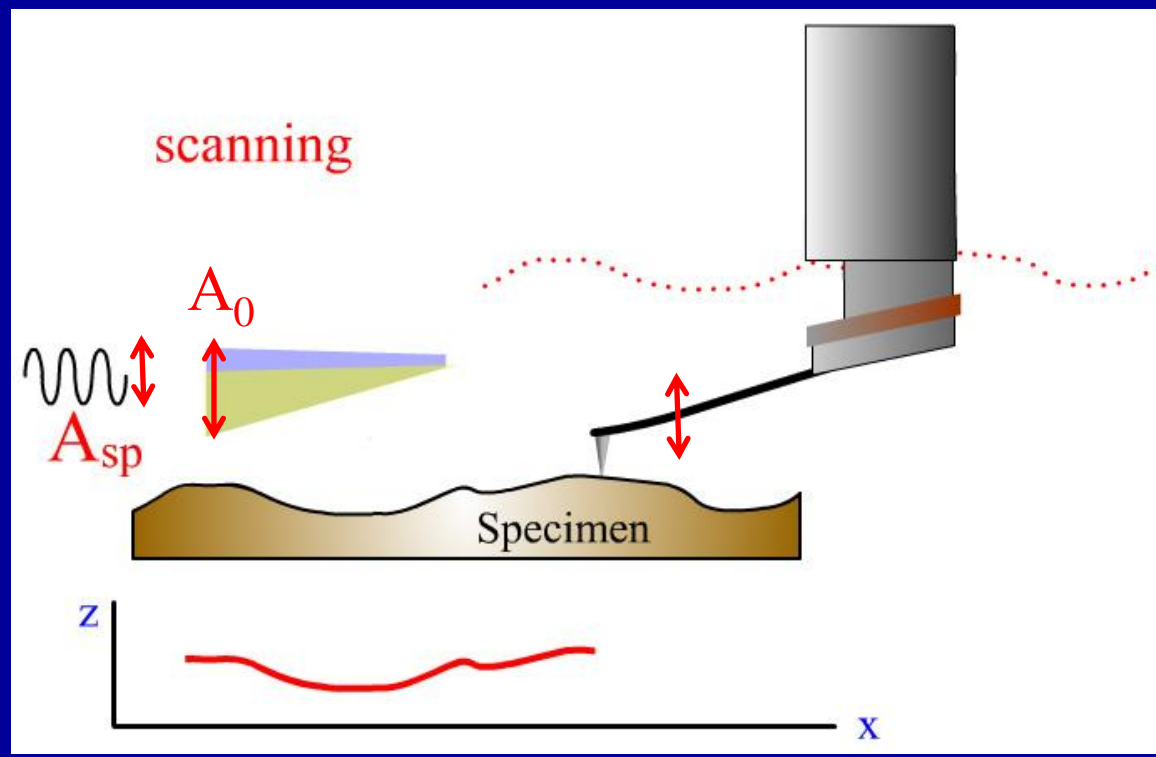
αλληλεπίδραση με
επιφάνεια



Μεταβολή σε $A(z), \omega(z)$

βρόγχος ανάδρασης

$$A = A_{sp}$$



ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΡΟΠΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ AFM

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Υψηλές ταχύτητες σάρωσης.
- Δείγματα υψηλής οριζόντιας τραχύτητας μετρώνται εύκολα.

AFM επαφής Contact Mode

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Οι οριζόντιες /ομοεπίπεδες /διατμητικές δυνάμεις (lateral/ shear forces) είναι ισχυρές και συχνά αλλοιώνουν την εικόνα.
- Σε μη ελεγχόμενες (ambient) συνθήκες μπορεί να επηρεαστεί από τριχοειδείς δυνάμεις οφειλόμενες σε προσροφημένα υμένια υγρών.
- Ισχυρές κάθετες και οριζόντιες δυνάμεις καταστρέφουν την ακίδα ή το δείγμα.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

AFM περιοδικής επαφής Tapping Mode

- Οι οριζόντιες /ομοεπίπεδες /διατμητικές δυνάμεις (lateral/ shear forces) εκμηδενίζονται.
- Η διακριτική ικανότητα στο επίπεδο (lateral resolution) είναι υψηλή.
- Μικρότερες κάθετες δυνάμεις (normal forces) συνεπάγονται μικρότερες πιθανότητες καταστροφής μαλακών δειγμάτων ή της ακίδας.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Βραδεία σάρωση απαραίτητη (χρονοβόρος και ευάλωτη σε χαμηλόσυχνους μηχανικούς θορύβους).

Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (*Atomic Force Microscopy, AFM*)

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

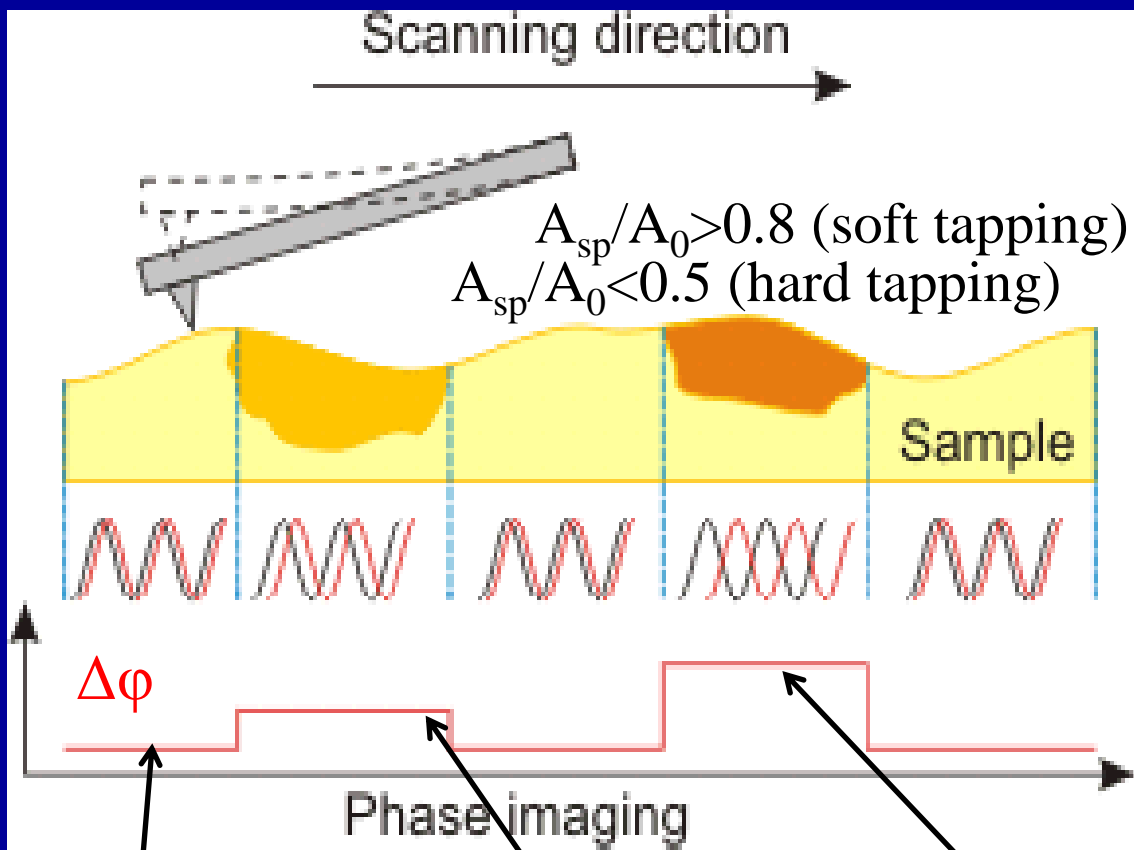
AFM μη επαφής Non-contact Mode

- Τόσο οι κάθετες όσο και οι οριζόντιες δυνάμεις ελαχιστοποιούνται κι έτσι πολύ μαλακά δείγματα μπορούν να μελετηθούν.
- Δυνατότητα έως και ατομικής διακριτικής ικανότητας σε συνθήκες υψηλού κενού (UHV).

- Υπό μη ελεγχόμενες (ambient) συνθήκες η προσροφημένη υγρή στιβάδα μπορεί να είναι πολύ παχιά για μετρήσεις ακριβείας του υποκείμενου δείγματος
- Πολύ αργή σάρωση για αποφυγή επαφής/έντονης αλληλεπίδρασης με το προσροφημένο υγρό υμένιο.

Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Συμπληρωματική πληροφορία AFM περιοδικής επαφής: ΑΝΤΙΘΕΣΗ ΦΑΣΕΩΝ (Phase-contrast)



σκληρό υλικό
(hard tapping)

υλικό μέτριας
σκληρότητας

μαλακό υλικό

η ακίδα σε περιοδική επαφή με
το δείγμα →

η φάση ϕ της ταλάντωσης της
εξαρτάται από ελκτικές
(πρόσφυσης, τριχοειδείς) και
απωστικές (εκκτικές) δυνάμεις
→ εξαρτάται από τη φύση των
υλικών (υδρόφιλο/υδρόφοβο,
σκληρότητα κ.α.) →

πληροφορία για ανομοιογένεια/
ταυτοποίηση συστατικών σε

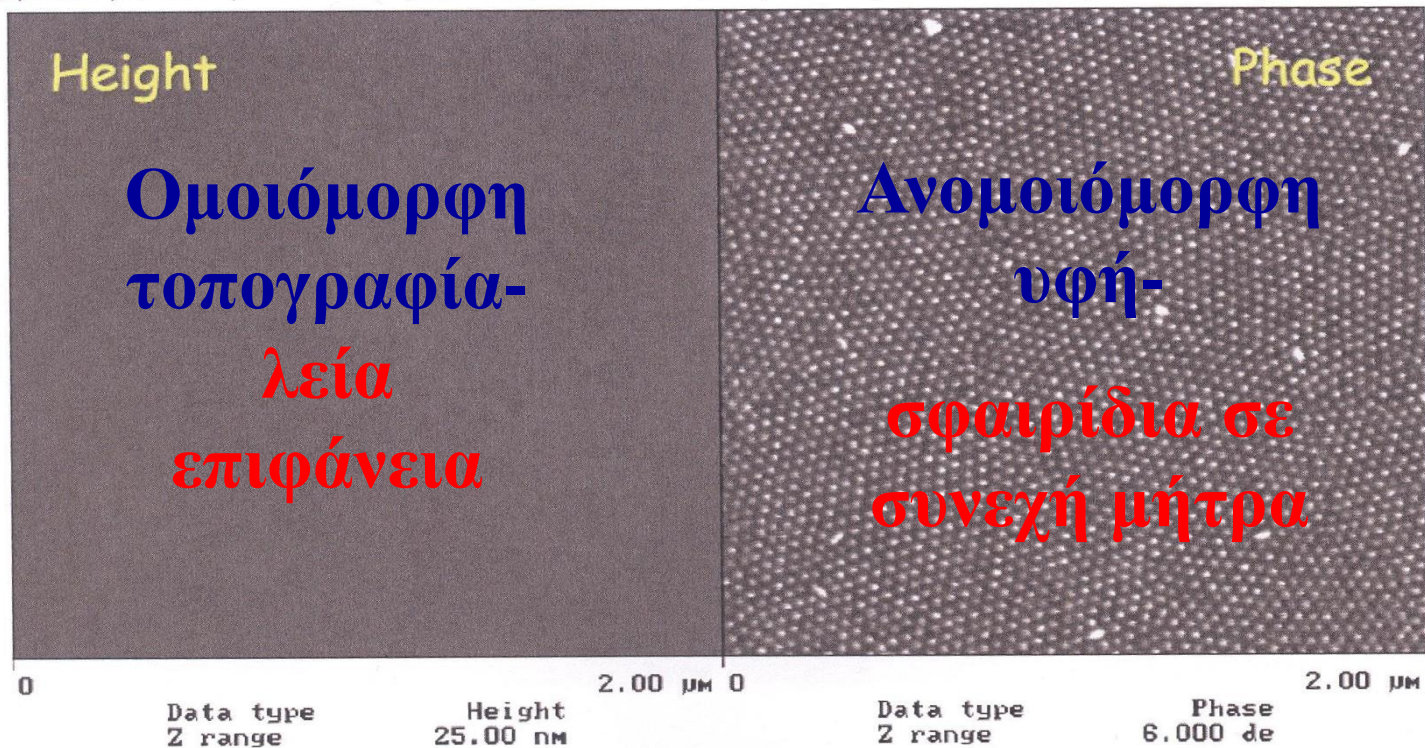
μικροσκοπικό
επίπεδο.



Παράδειγμα ταυτόχρονης λήψης AFM ύψους και φάσης

TMAFM of a triblock copolymer (acrylate)

Poly(cyclohexylmethacrylate-co-methylmethacrylate-b-isooctylacrylate-b-cyclohexylmethacrylate-co-methylmethacrylate)



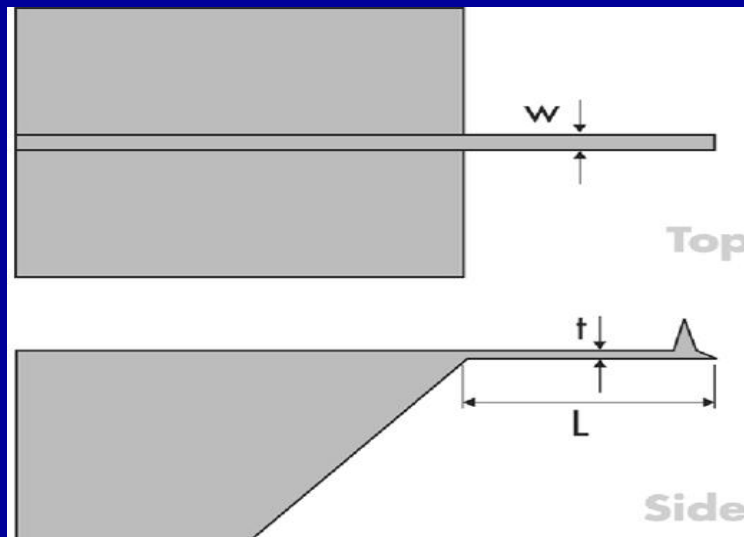
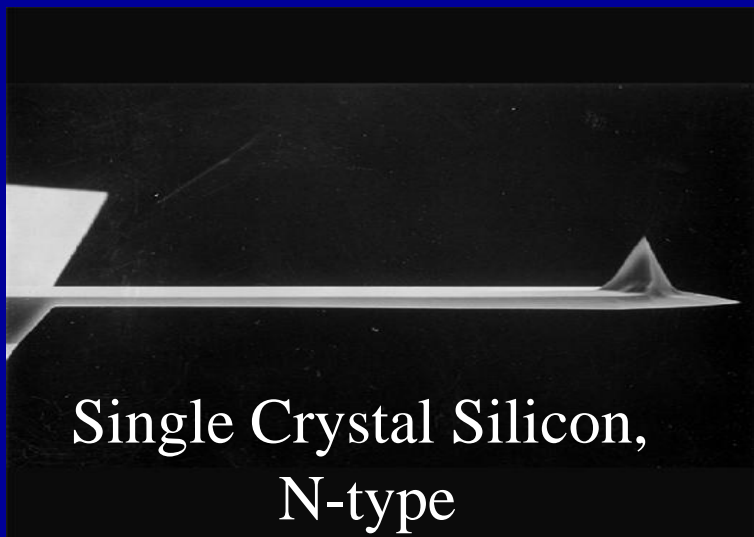
10-170-10 kDa
(10.5% CM)

Spheres in a matrix ($\phi = 17 \pm 2 \text{ nm}$, $d = 38 \pm 2 \text{ nm}$)



Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

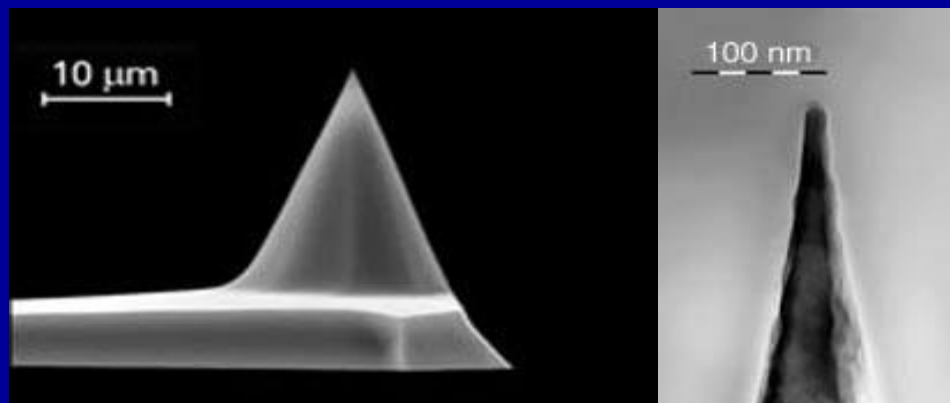
Συστατικά στοιχεία AFM: Μοχλοβραχίονας/Ακίδα (cantilever/tip)



πάχος cantilever
= 35 μm

μήκος cantilever
= 125 μm

Φωτογραφίες
SEM



Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.



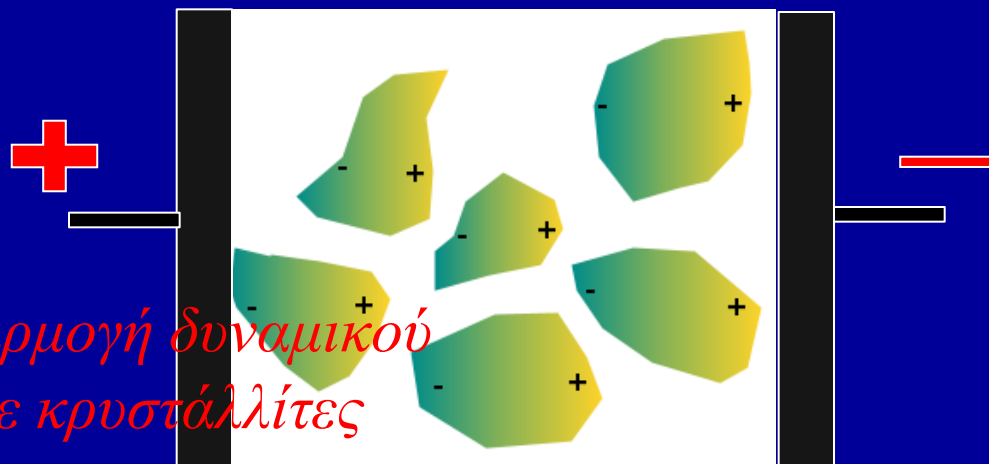
Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Συστατικά στοιχεία AFM:

Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο:

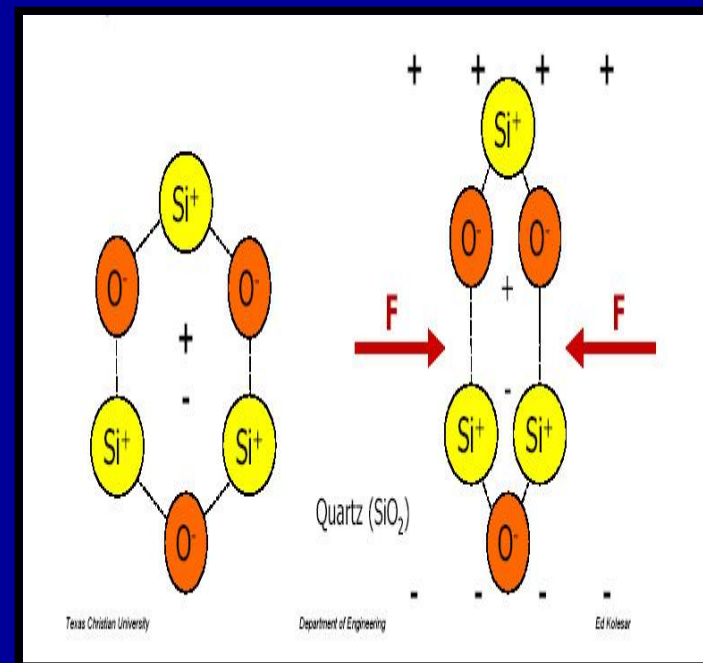
Μερικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν διαχωρισμό φορτίων στην επιφάνεια τους με την συμπίεση/παραμόρφωση τους ή (αντίστροφα)

η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου οδηγεί σε παραμόρφωση/διαχωρισμό φορτίων τους



Εφαρμογή δυναμικού σε κρυστάλλιτες

πιεζοκρύσταλλος (piezocrystal)

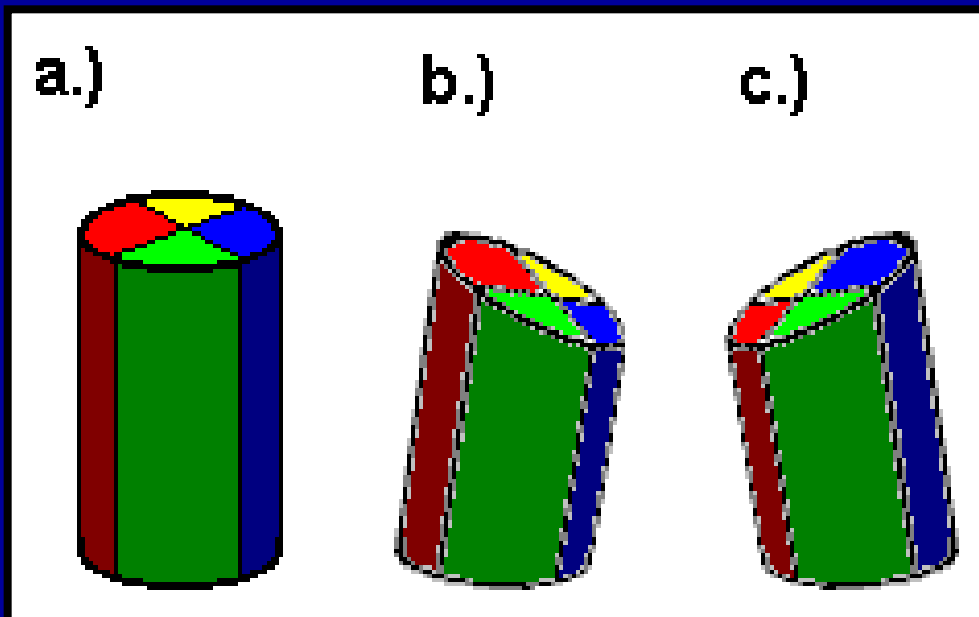


Άσκηση πίεσης στη μοναδιαία κυψέλη του κρυστάλλου

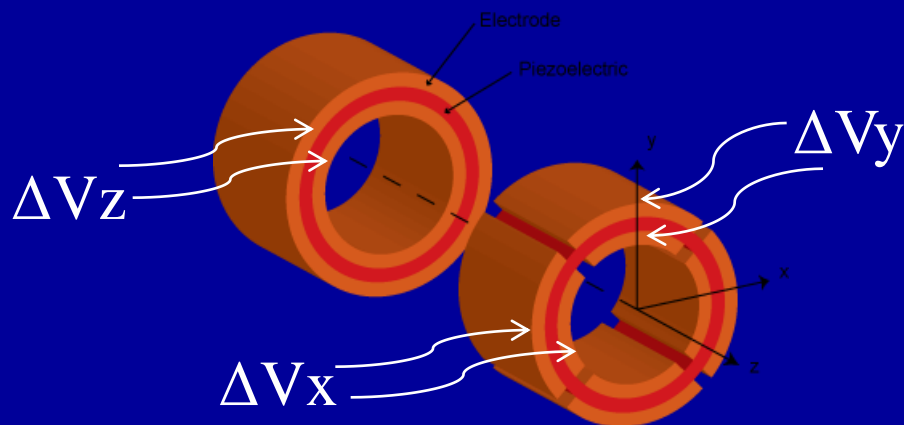
Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (*Atomic Force Microscopy, AFM*)

Συστατικά στοιχεία AFM:

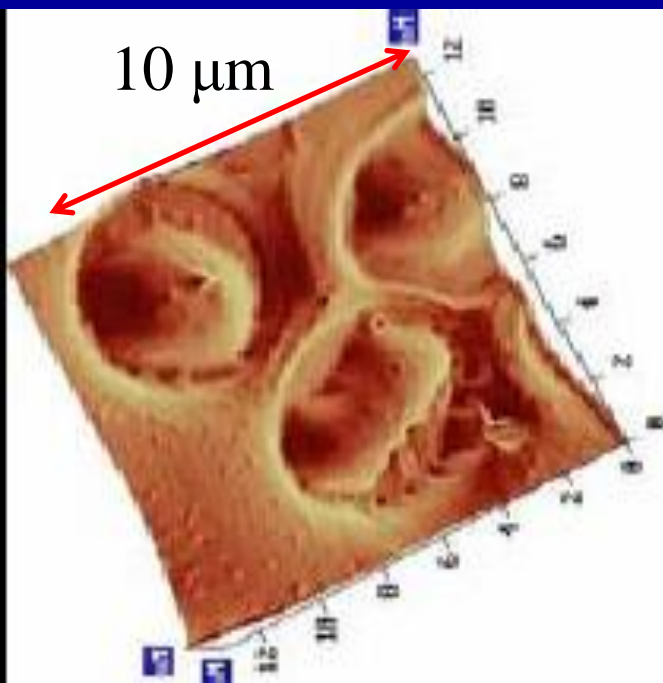
πιεζοκρύσταλλος (*piezocrystal*)



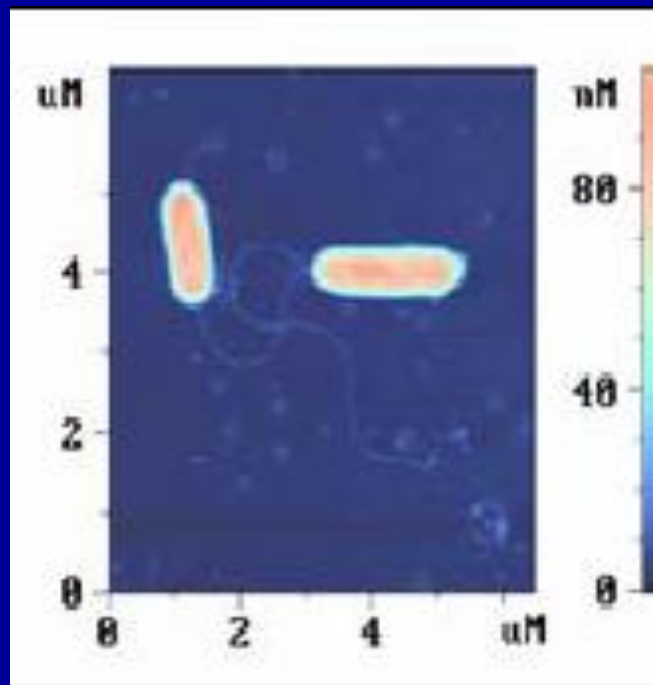
Τρισδιάστατη παραμόρφωση πιεζοκρυστάλλου με εφαρμογή δυναμικών σε διάφορα τμήματα του



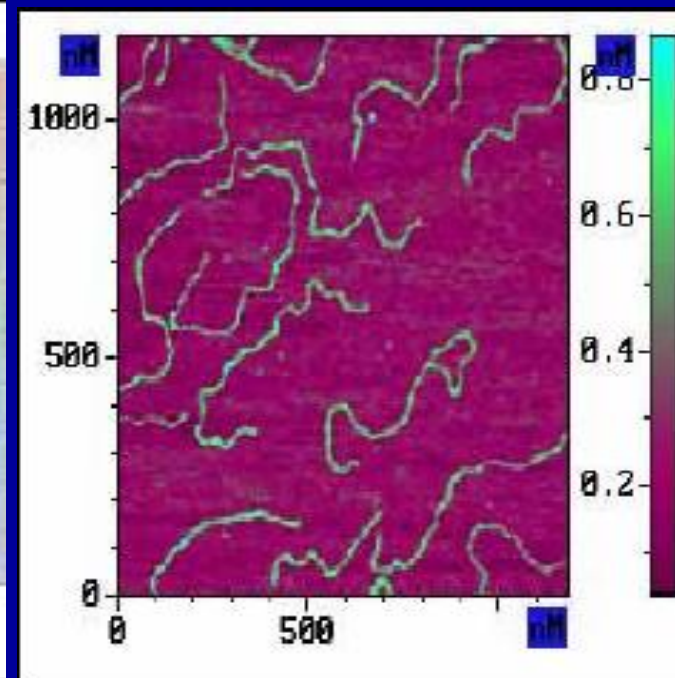
Ενδεικτικά παραδείγματα AFM: Επιστήμες Ζωής



Ερυθροκύτταρα

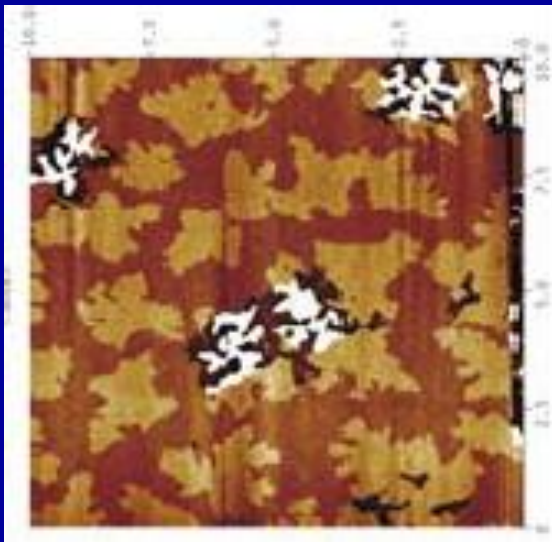


Βακτήρια

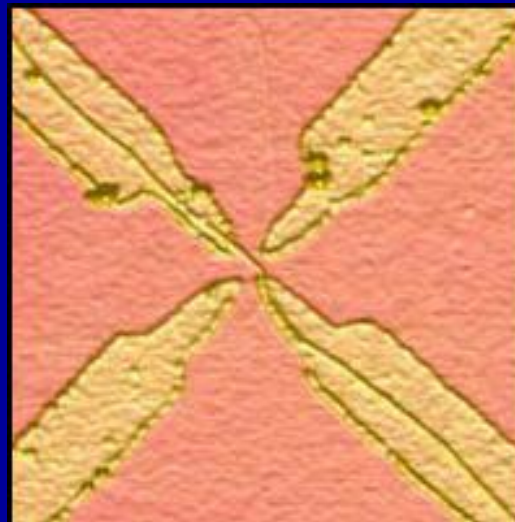


Γραμμικό DNA

Ενδεικτικά παραδείγματα AFM: Επιστήμη Υλικών



Οργανικά υμένα



Τρανζίστορ



Συμπολυμερές

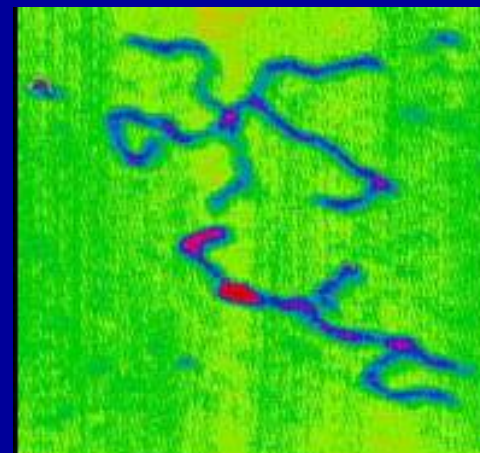
Ενδεικτικά παραδείγματα AFM: Νανοκατασκευές
(Nanofabrication)



Σμίλευση πολυμερούς

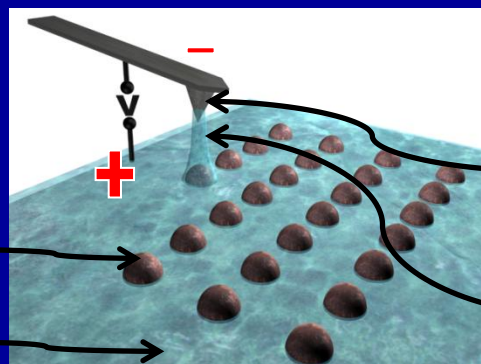


Νανο-οξείδωση
μετάλλων



Εναπόθεση DNA
σε μίκα

οξείδια μετάλλου
μέταλλο

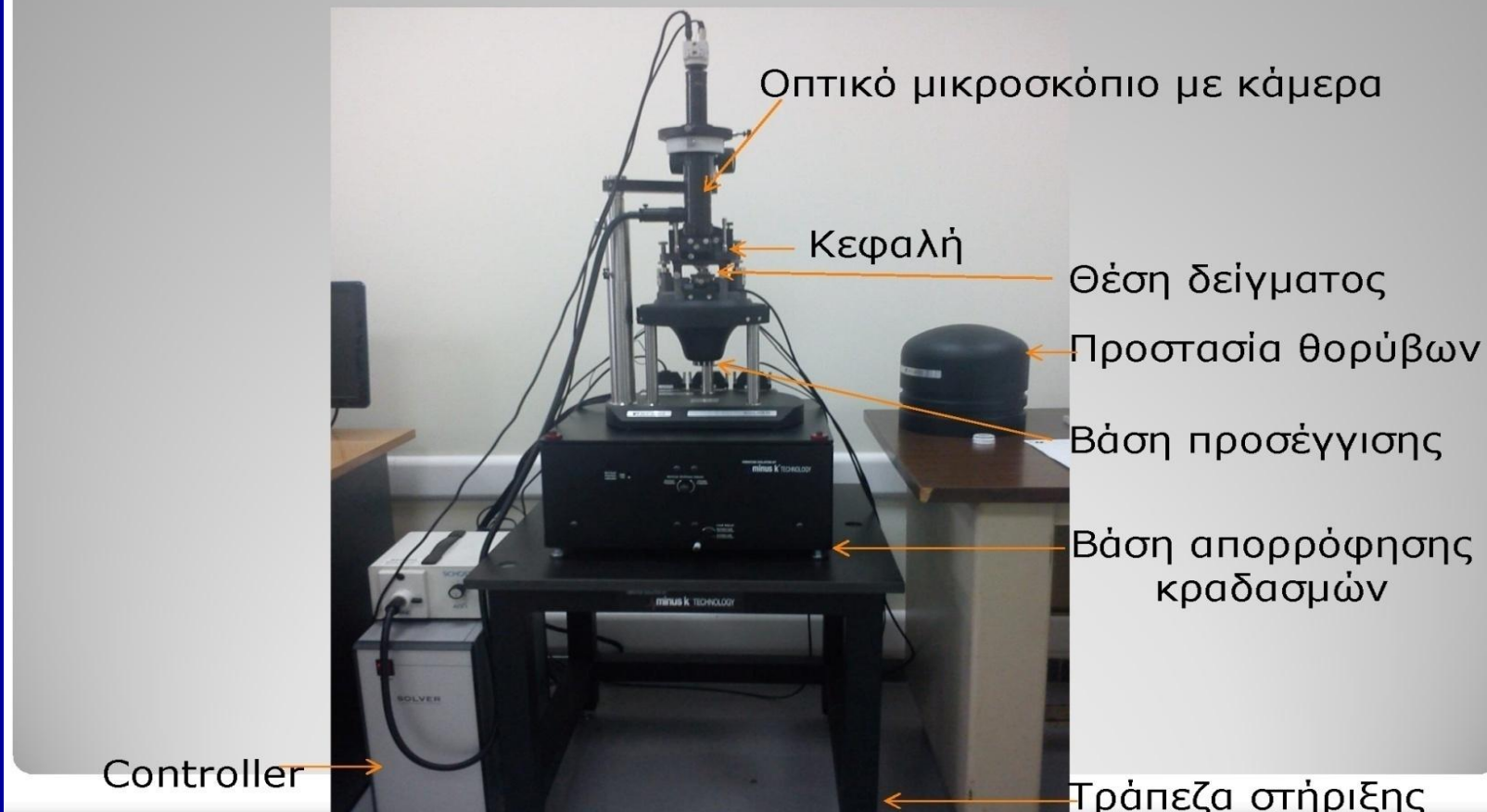


επιμεταλλωμένη ακίδα
τριχοειδές
υμένιο

Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (*Atomic Force Microscopy, AFM*)

Το AFM του Χημικού Τμήματος: **Solver-Pro (NT-MDT)**

Βασικά μέρη οργάνου



Βασικά εξαρτήματα του Solver-Pro

Κεφαλές

Tip-holder+scanner

Smena



Scanners

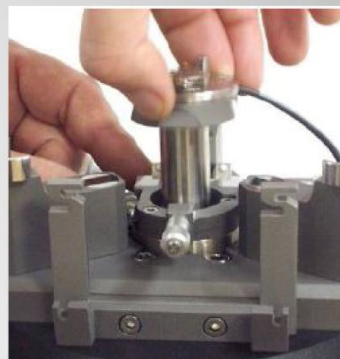


Κύλινδροι
πιεζοκρυστάλλων
(piezo-tubes)-
Σαρωτές
(scanners)

Tip-holders (υποδοχείς ακίδας)

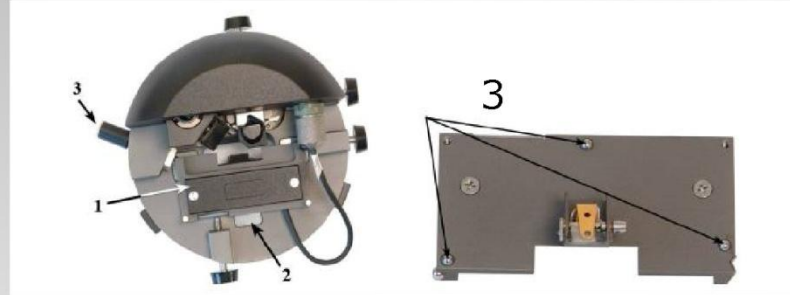
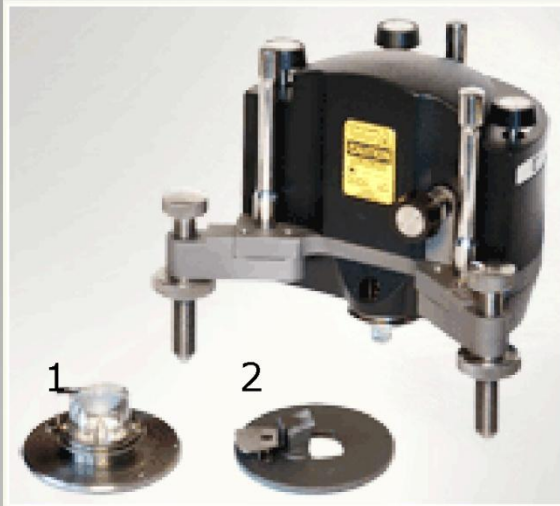
Universal

STM



Βασικά εξαρτήματα του Solver-Pro

4 Probe-tip holders

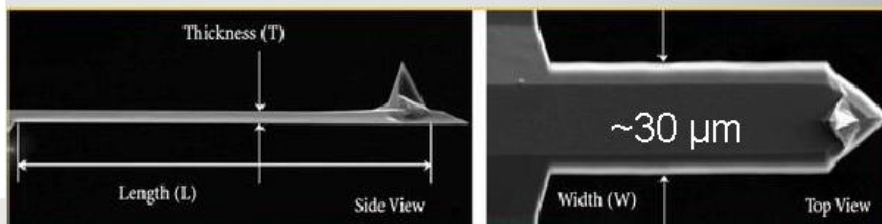
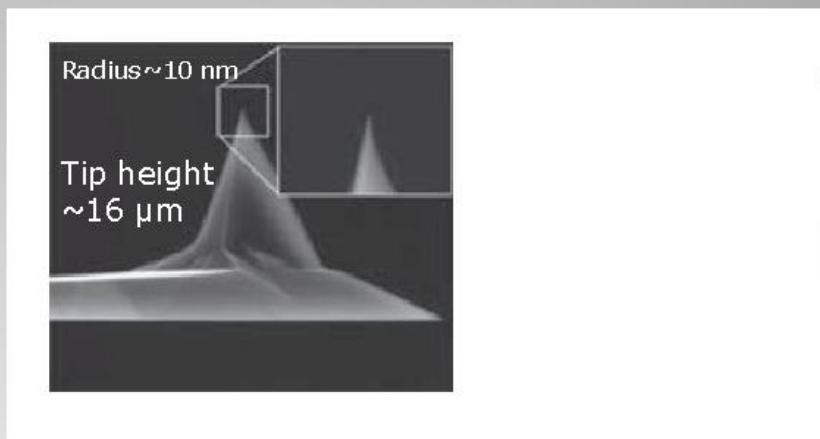
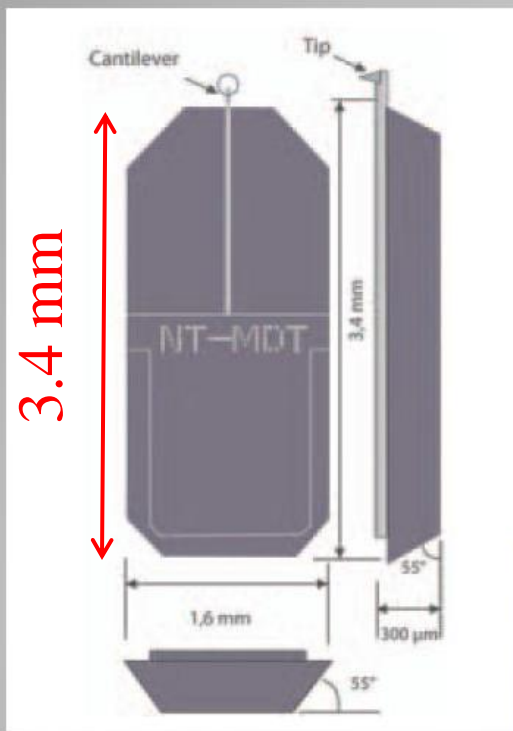


Υποδοχείς
ακίδας

Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Δείκτες AFM=(βάση + μοχλοβραχίονας +) ακίδα
(base + cantilever+) tip

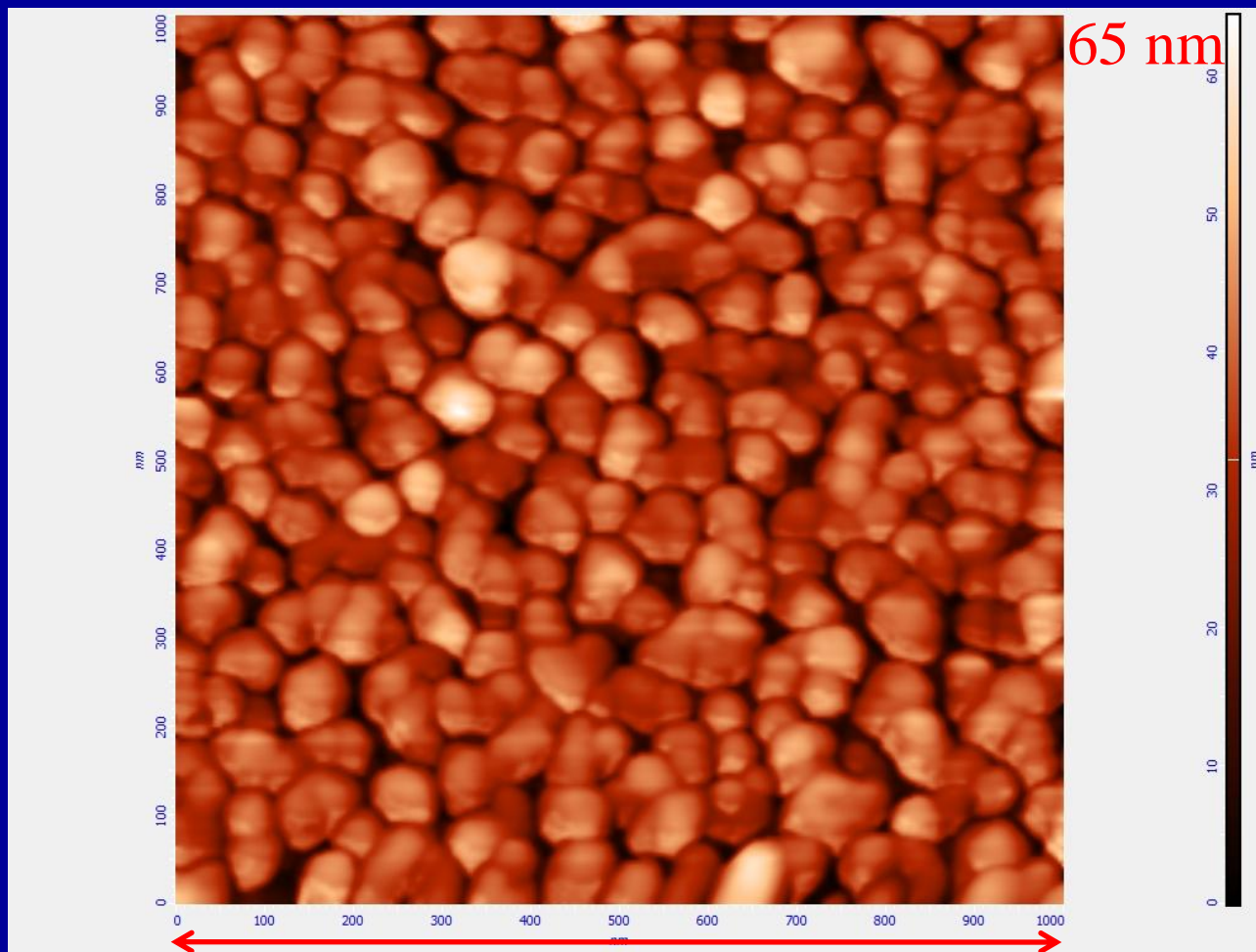
AFM Probes



~125 μm SemiContact
~225 μm Contact



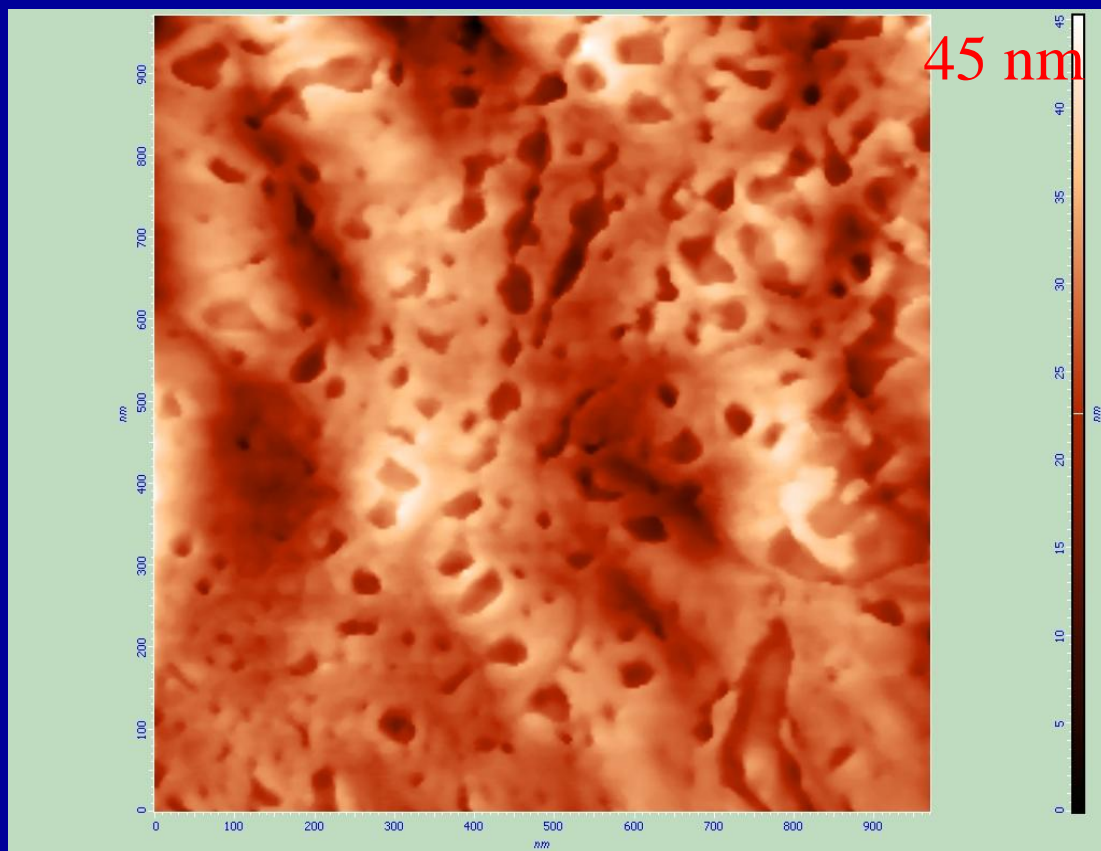
Ενδεικτικές μετρήσεις AFM Χημικού Τμήματος



Νανοσωματίδια
Ag σε υπόστρωμα Si
(Π.Πατσάλας)



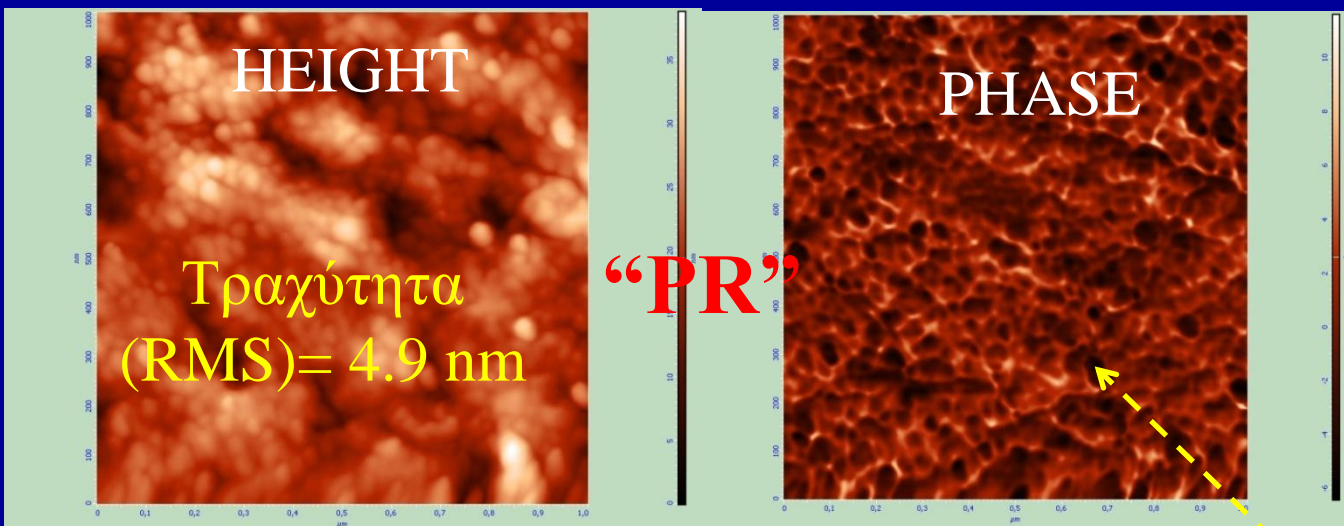
Ενδεικτικές μετρήσεις AFM Χημικού Τμήματος



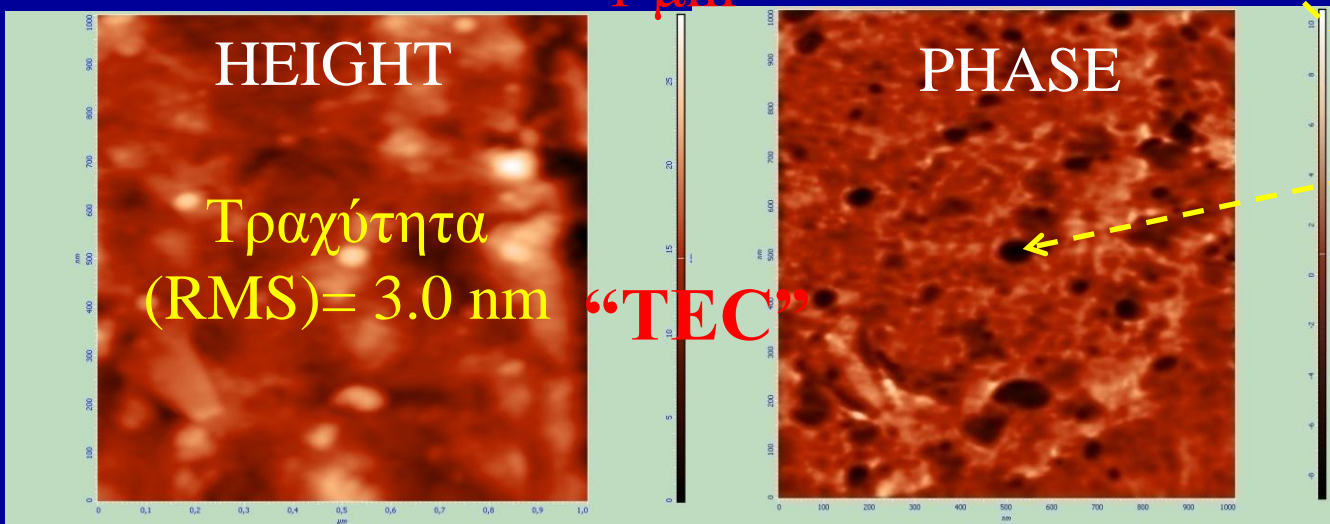
Υδροθερμικά
επεξεργασμένη
βιομάζα
λιγνοσελουλόζης από
ξύλο οξιάς
(Κ.Τριανταφυλλίδης)

Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Ενδεικτικές μετρήσεις AFM Χημικού Τμήματος



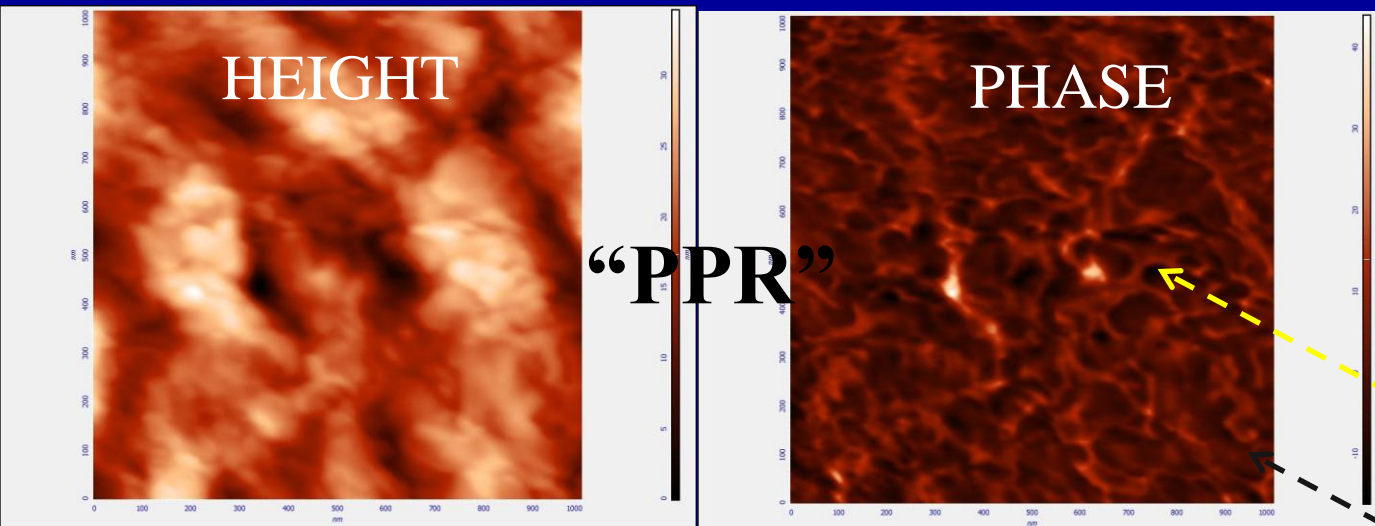
Σύνθετες
οδοντιατρικές ρητίνες
εμπορίου
(Ει.Σιδερίδου)



Σωματίδια/
συσσωματώματα
ανόργανων υλικών
(π.χ. SiO₂)

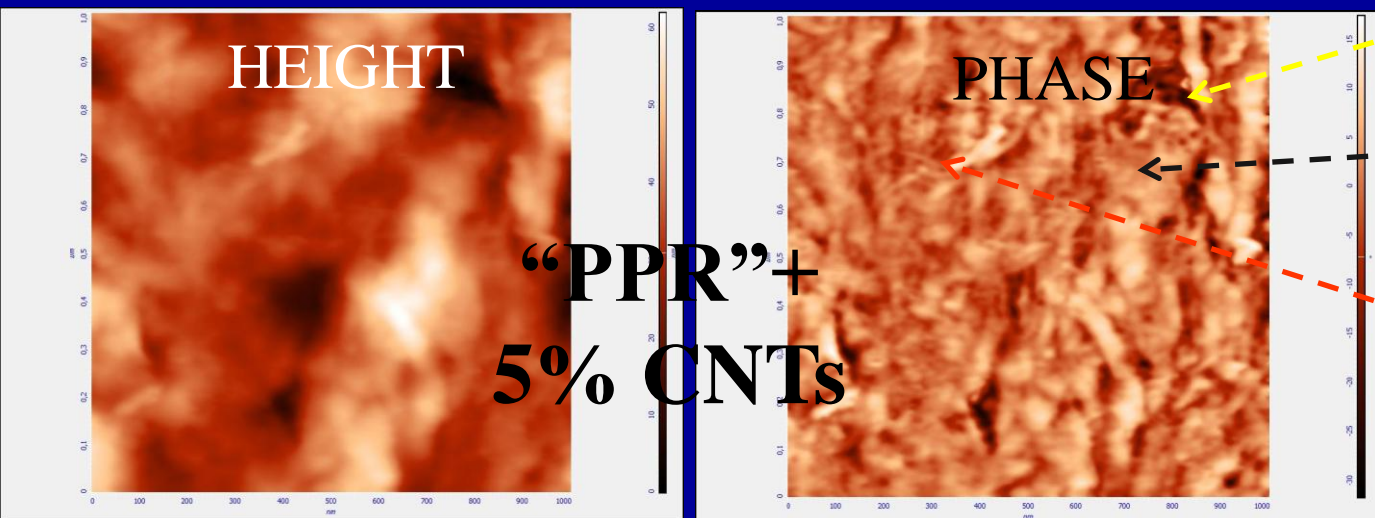
Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Ενδεικτικές μετρήσεις AFM Χημικού Τμήματος



Νανοςύνθετο
πολυπροπυλένιο+
νανοσωλήνες C
(Δ.Μπικιάρης)

σφαιρουλοειδή



άμορφη μήτρα

CNTs



Δυνατότητες / Πλεονεκτήματα AFM

- Πολύ υψηλή διακριτική ικανότητα (x nm, <1 nm υπό UHV)
- Λειτουργία και υπό μη ελεγχόμενες συνθήκες (**ambient**) στον αέρα και σε υγρά.
- Πραγματική τριδιάστατη τοπογραφία.
- Μικρό σχετικά κόστος απλού συστήματος και αναλώσιμων.

Περιορισμοί / Μειονεκτήματα AFM

- Πολύπλοκο φαινόμενο (δυσκολία θεωρητικής περιγραφής και πειραματικής επαναληψιμότητας).
- Συχνές ψευδείς εικόνες (**Artifacts**, απαιτείται μεγάλη εμπειρία).
- Πειράματα (όχι απλές μετρήσεις)-**χρονοβόρο**.
- Απαιτεί επιμονή, υπομονή και...**τύχη** (Atomic **Fortune** Microscopy)

Βοηθητικά αναγνώσματα / πηγές

http://mina4-49.mc2.chalmers.se/~fogelstr/Linne_Graduate_course/Microscopes_to_probe_the_quantum_world_files/Fundamentals%20of%20SPM%20Mironov%20eng.pdf

<http://afm-stm-measurements.chem.auth.gr/index.php/en/>