آشنایی با روش‌های میکروسکوپی جهت مشخصه‌یابی نانومواد

استفاده از پرتوهای الکترونی در میکروسکوپ‌ها به جای پرتوهای نور، به روشی رایج برای افزایش رزولوشن (قدرت تفکیک) و بزرگنمایی میکروسکوپ‌ها تبدیل شده است. پرتوهای نور به علت طول موج زیاد، مطالعه دقیق نمونه‌ها را ممکن نمی‌سازد؛ این مشکل با استفاده ازپرتوهای نوترونی و الکترونی در TEM و ... تا حدود زیادی برطرف شده است و راه را برای پیشرفت هر چه بیشتر علوم فراهم ساخته است TEM .(میکروسکوپ الکترونی عبوری)، یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری‌ها و علوم مختلف از جمله نانو فناوری است. اساس کار آن شبیه میکروسکوپ نوری است اما در آن به جای پرتوهای نور از پرتوهای الکترونی استفاده می‌شود. با این نوع میکروسکوپ می‌توان اتم ها را مشاهده کرد، چرا که وضوحی در حدود ۰/۲ نانومتر دارد.

۱-آنچه که می‌بینیم و آنچه که دیده می‌شود

چرا نمی‌توان با نور مرئی مقیاس نانومتر را دید؟

یک حبه قند بردارید و از نزدیک خوب به آن نگاه کنید. چه می‌بینید؟ توده‌ای کاملاً سفید و کمی متخلخل. حال قند را زیر یک ذره‌بین قرار دهید. واضح است که حبه قند بزرگ‌تر شده است و حفره‌های ریزی نیز روی آن دیده می‌شود. اگر بخواهیم سطح قند را از فاصله نزدیک‌تری مشاهده کنیم، باید آن را زیر میکروسکوپ قرار دهیم (احتمالاً در آزمایشگاه مدرسه نیز بتوانید یک میکروسکوپ پیدا کنید).

در کنار هر میکروسکوپ نوشته‌ای وجود دارد مانند X ۱۰۰ (یا یک عدد دیگر در کنار X) که مشخص می‌کند آن میکروسکوپ تصویر را چند برابر می‌کند. به طور مثال، اگر روی میکروسکوپ نوشته شده است X ۱۰۰، به این معنی است که این میکروسکوپ تصویر جسم را ۱۰۰ برابر می‌کند. با یک میکروسکوپ X ۱۰۰ می‌توانید خلل و فرج روی قند را به‌صورت حفره‌هایی بزرگ ببینید. اگر به آزمایشگاه‌های تخصصی‌تر یا پژوهشگاه‌های صنعتی بروید، می‌توانید قند را زیر میکروسکوپ‌هایی قوی‌تری قرار داده و تصویر دقیق‌تری از آن را مشاهده کنید. این میکروسکوپ‌ها می‌توانند ساختار قند را تا ۱۰۰۰۰ برابر بزرگ‌تر کنند. این بزرگ‌نمایی باعث می‌شود که شما دیگر آن جسم سفید را زیر میکروسکوپ نبینید. آیا می‌دانید این دستگاه کوچک، چگونه تصویر قند را بزرگ می‌کند؟

NANOCLUB
باشگاه نانو

شکل ۱- حبه قند و ساختار آن زیر یک میکروسکوپ

اولین کسی که میکروسکوپ نوری را در سال ۴۰۰ هجری شمسی به‌صورت علمی مورد مطالعه قرار داد، ابن هیثم ایرانی بود. با ترجمه کتاب او به لاتین، راجر بیکن مطالعات او را پی گرفت. در قرن ۱۶ میلادی یانسن اولین میکروسکوپ چند لنزی را اختراع کرد. پس از او گالیله میکروسکوپ نوری بسیار دقیق‌تری ساخت. نام میکروسکوپ (یعنی «دیدن در حد میکرومتر») اولین بار بر اختراع گالیله گذاشته شد. به‌طور کلی یک میکروسکوپ نوری از اجزای زیر تشکیل شده است:

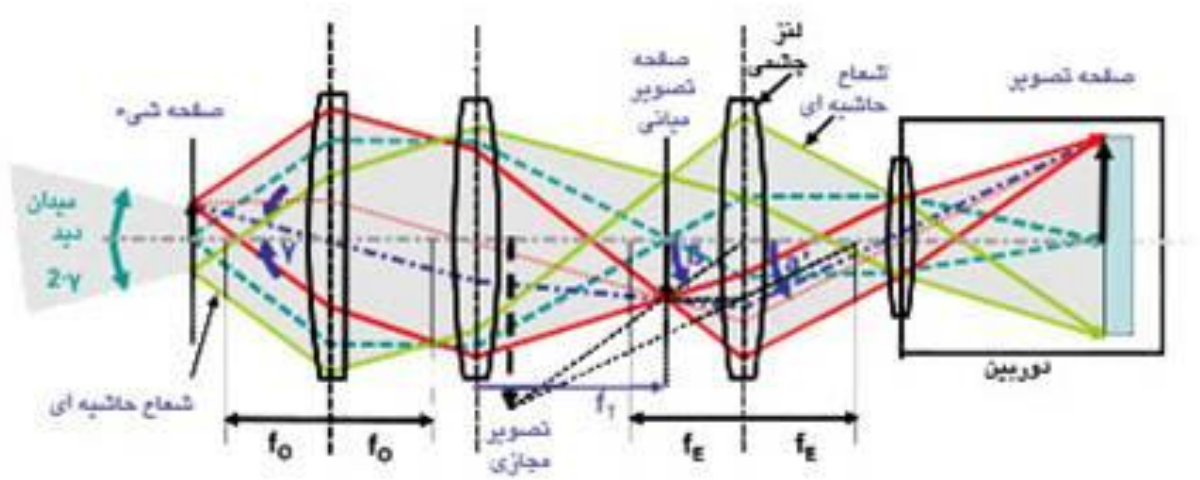
-عدسی چشمی
-صفحه گردان
-عدسی شیئی
-پیچ تنظیم اول
-پیچ تنظیم دوم
-صفحه پلاتینی
-آیینه
-کندانسور یا دیافراگم

شکل ۲- میکروسکوپ نوری

اساس کار در میکروسکوپ‌های نوری بر مبنای عملکرد عدسی‌ها است. عدسی‌ها از شیشه‌هایی با بزرگ‌نمایی بسیار بالا ساخته می‌شوند، به این معنی که فاصله کانونی آن‌ها بسیار کم است. مسیر نور از شیئ تا عدسی چشمی در شکل ۳ به طور کامل نشان داده شده است. برای فهم این شکل کافی است مبحث نور کتاب فیزیک دبیرستان را مرور کنید. ما در این جا اشاره کوچکی به عملکرد عدسی‌های شیئی و چشمی خواهیم داشت.

عدسی شیئی، مهم‌ترین قسمت یک میکروسکوپ نوری است. این عدسی، یک عدسی همگرا با فاصله کانونی کوچک است که تصویری حقیقی، وارونه و بزرگ‌تر از شیئ تشکیل می‌دهد. البته برای این منظور شیئ مورد نظر باید بین F_0 (کانون عدسی شیئی) و $2F_0$ (نقطه‌ای که فاصله آن از عدسی دو برابر کانون است) عدسی قرار گیرد.

عدسی چشمی، مثل ذره‌بین عمل می‌کند و بزرگ‌نمایی ابتدایی عدسی شیئی را تقویت می‌کند. توان عدسی چشمی کمتر از عدسی شیئی است و تصویر وارونه عدسی شیئی را به یک تصویر مجازی، بزرگ‌تر و مستقیم تبدیل می‌کند. امروزه دستگاه‌های پیشرفته‌تری مانند میکروسکوپ‌های نوری دیجیتال وجود دارند که عملکرد آن‌ها از آن چه در شکل (۳) آمده، پیچیده‌تر است.

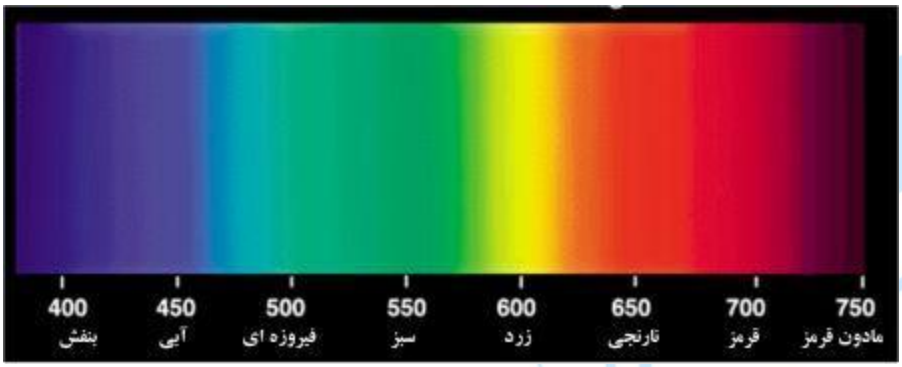


شکل ۳- مسیر عبور نور در یک میکروسکوپ نوری

حال به قندمان برگردیم. به نظر شما بزرگ‌ترین تصویری که می‌توانیم زیر میکروسکوپ نوری از قند ببینیم چقدر است؟ به نظر شما آیا می‌توان ریز ساختارهای نانومتری قند را در زیر میکروسکوپ دید؟ اگر پاسخ شما منفی است آیا با تغییر قطر عدسی یا سایر قسمت‌های میکروسکوپ می‌توان ساختارهایی نانومتری را مشاهده کرد؟

ما با استفاده از نور مرئی نمی‌توانیم مقیاس نانومتر (اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) را ببینیم. البته محدودیت ما میزان بزرگ‌نمایی عدسی‌های در دسترس نیست بلکه مشکل ماهیت نور مرئی و اساس کار میکروسکوپ‌های نوری است.

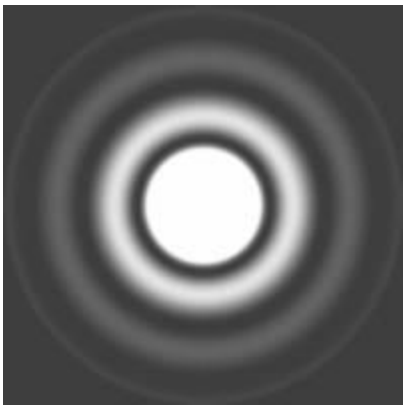
طول موج نور مرئی بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است. در صورتی که می‌دانیم فضای نانومتری که ما خواستار بررسی و مشاهده آن هستیم، مقیاسی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارد. برای این که بدانیم چرا نمی‌توان از طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر برای مشاهده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر استفاده کرد، باید با پارامتر "تفکیک‌پذیری" آشنا شویم.



شکل ۴- طول موج طیف‌های مختلف نور مرئی بر حسب نانومتر

شما حتماً عبارت رزولوشن را بسیار شنیده‌اید. تفکیک‌پذیری یا رزولوشن پارامتری است که برای دستگاه‌های نوری مختلف (مانند دوربین عکاسی و ...) تعریف می‌شود. به‌طور خاص برای یک میکروسکوپ، منظور از تفکیک‌پذیری توانایی تمایز گذاشتن بین نقاط نزدیک به هم است به‌طوری‌که آن‌ها را نقاطی جدا از هم نشان دهد. بنابراین محدودیت عملکرد یک میکروسکوپ در کوچک‌ترین فاصله‌ای است که می‌تواند تمیز دهد. در حالت ایده‌آل یک عدسی باید هر نقطه روی شیئ مورد مطالعه را به‌عنوان یک نقطه تصویر کند. اما در عمل یک عدسی هر نقطه را به‌صورت یک دایره توپر نشان می‌دهد و در نتیجه وضوح تصویر کم می‌شود. به این دایره‌ها "دیسک ایری" می‌گویند. دقت یک میکروسکوپ، وابسته به قدرت آن در متمایز کردن دو دایره ایری نزدیک به هم است. علت به‌وجود آمدن دیسک‌های ایری، پدیده پراش است.

شعاع‌های موازی نور هنگام عبور از یک روزنه کوچک، از همدیگر دور می‌شوند و با یکدیگر تداخل می‌کنند. به این پدیده پراش گفته می‌شود. هر چقدر اندازه روزنه در مقایسه با طول موج نور کوچک‌تر باشد، این پدیده شدیدتر می‌شود. به علت تداخل امواج نور، برخی از این شعاع‌ها همدیگر را خنثی می‌کنند و برخی به هم اضافه می‌شوند. اگر روزنه عبور نور دایره‌ای شکل باشد، این پدیده باعث ایجاد الگویی شبیه به شکل (۵) می‌شود که دیسک ایری نامیده می‌شود.



شکل ۵- دیسک‌های ایری

اندازه دیسک ایری (یا به‌طور دقیق‌تر قطر اولین دایره سیاه رنگ آن) به دو عامل اندازه روزنه و طول موج نور بستگی دارد. اندازه دیسک‌های ایری که با طول موج ۴۰۰ نانومتر تشکیل می‌شود، بسیار بزرگ‌تر از آن است که بتوان فاصله‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر را مشاهده کرد. همان‌طور که گفتیم طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر نیز مرئی نیستند و نمی‌توان برای دیدن از آن‌ها استفاده کرد.

برای حل این مشکل خانواده جدیدی از میکروسکوپ‌ها ساخته شده‌اند که در آن‌ها به جای پرتوهای نور از پرتوهای الکترونی استفاده می‌شود. نحوه کار میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار شبیه میکروسکوپ‌های نوری است با ذکر این نکته که طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتوهای نوری است. میکروسکوپ‌های الکترونی به دو دسته میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) تقسیم می‌شوند.

با استفاده از میکروسکوپ TEM که بسیار شبیه به میکروسکوپ‌های نوری عمل می‌کند، اجسامی با اندازه چند آنگستروم را نیز می‌توان مشاهده کرد. وضوح تصویر در این میکروسکوپ هزار برابر بیشتر از میکروسکوپ نوری است. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی سطح نمونه را با پرتوهای پرانرژی الکترون روبش می‌کنند (روبش از مصدر روبیدن به معنی جارو کردن گرفته شده است، زیرا کار پرتوهای الکترون در این جا شبیه کار یک جارو است)SEM. ها تصویر جسم مورد نظر را ۱۰ تا ۱۰۰۰۰ برابر بزرگ می‌کنند و قدرت تفکیک آن‌ها در حد چند نانومتر است.

NANOFLUB
باشگاه نانو

جدول ۱. تفاوت میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی

میکروسکوپ‌های الکترونی	میکروسکوپ‌های نوری
عدسی‌ها از مواد فرو مغناطیسی و یک سیم پیچ مسی ساخته‌شده‌اند و با تغییر جریان در سیم پیچ، فاصله کانونی آنها تغییر می‌کند.	عدسی‌ها از شیشه ساخته شده‌اند و فاصله کانونی آنها ثابت است.
بزرگ‌نمایی با تغییر فاصله کانونی عدسی‌ها انجام می‌شود.	بزرگ‌نمایی با تغییر نوع عدسی که بر صفحه گردان نصب شده، انجام می‌شود.
منبع تشعشع روی آنها قرار دارد.	منبع تابش زیر آنها قرار دارد.
برای تصویرسازی از الکترون استفاده می‌کنند.	برای تصویرسازی از نور مرئی استفاده می‌کنند.
در خلاء کار می‌کنند (چرا که مسیر آزاد الکترون‌ها در هوا بسیار کم است)	در هر سیالی عمل می‌کنند.
به‌خاطر وجود خلاء موجودات زیستی در زیر میکروسکوپ می‌میرند.	انتخاب شی مورد آزمایش آزاد است.
بزرگ‌نمایی بهتری دارند.	قیمت کمتری دارند.

شاید جالب باشد که بدانید میکروسکوپ‌های بسیار قوی‌تری وجود دارند که اجسام را به وسیله نور یا الکترون نمی‌بینند؛ بلکه از طریق لمس کردن سطح نمونه، جسم را مورد مطالعه قرار می‌دهند.

این میکروسکوپ‌های قوی که میکروسکوپ‌های پیمایشگر روبشی (Scanning Probe Microscope) نام دارند و به اختصار SPMخوانده می‌شوند، به طور گسترده‌ای برای مشاهده و تعیین مشخصات نمونه‌های نانومتری به کار می‌روند. در این میکروسکوپ‌ها، یک قطعه فیزیکی به صورت مکانیکی بر سطح نمونه حرکت می‌کند و آن را خط به خط و نقطه به نقطه جارو می‌کند و می‌روبد. اصطلاحاً گفته می‌شود که سطح را می‌پیماید، به همین دلیل به این قطعه پیمایشگر گفته می‌شود. برای این که تصویر سطح نمونه را تهیه کنند، مکان پیمایشگر را ثبت می‌کنند. آیا می‌دانید چه چیز باعث تغییر مکان پیمایشگر می‌شود؟ برای یافتن پاسخ این سوال بهتر است عملکرد دو میکروسکوپ پیمایشگر را به‌عنوان نمونه بررسی کنیم.

میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی (STM) اولین عضو خانواده میکروسکوپ‌های پیمایشگر روبشی است. این میکروسکوپ با استفاده از یک سوزن بسیار ریز تنگستنی (که در اینجا نقش پیمایشگر را بازی می‌کند)، اجسام را مشاهده می‌کند. البته سطح جسمی که زیر STM قرار می‌گیرد، باید رسانا باشد. زمانی‌که سوزن این میکروسکوپ در فاصله ۱ نانومتری سطح رسانای جسم قرار می‌گیرد،

بر اثر یک پدیده کوانتومی، جریانی از الکترون‌ها بین نوک سوزن و سطح رسانا برقرار می‌شود. به این پدیده "تونل زدن" گفته می‌شود. هر چه نوک سوزن به سطح نزدیک شود، جریان قوی‌تر می‌شود. اگر فاصله سوزن نسبت به یک نقطه مشخص از سطح ثابت باشد، با حرکت آن بر روی سطح و با توجه به پستی و بلندی‌های سطح، شدت جریان تونلی تغییر می‌کند. برای دیدن یک جسم نانومتری، سوزن میکروسکوپ را بر تمامی نقاط سطح حرکت می‌دهند و شدت جریان تونلی را به‌وسیله رایانه در نقاط مختلف ثبت می‌کنند. با کمک داده‌های ثبت شده، یک شکل سه بعدی از جسم به‌دست می‌آید.

در میکروسکوپ‌های پیمایشگر روبشی برای تهیه تصویر سطح نمونه از یک برهم‌کنش فیزیکی استفاده می‌کنند. در STM این برهم‌کنش جریان تونلی است و در میکروسکوپ دیگری به نام" **میکروسکوپ نیروی اتمی** "این برهم‌کنش نیروی بین اتمی است. میکروسکوپ نیروی اتمی یاAFM ، میکروسکوپ دیگری است که پس از STM ساخته شد. عملکرد AFM تا حدودی شبیه به STMاست با این تفاوت که این میکروسکوپ به جای استفاده از شدت جریان تونلی، نیروی بین اتمی میان اتم‌های سطح سوزن و اتم سطح جسم را معیار قرار می‌دهد AFM .کاربری بسیاری برای مشاهده مواد و اشیای زیستی دارد.

میکروسکوپ‌های الکترونی و میکروسکوپ‌های پیمایشگر روبشی مهم‌ترین ابزارهای ما برای کار کردن در مقیاس نانومتر هستند .

۲- نور یا الکترون، کدام‌یک مناسب است؟

۲-۱- درآمدی بر میکروسکوپ الکترونی عبوری

دانشمندان از روش‌های مختلفی برای بررسی ماده بهره می‌برند. دسته‌ای از این روش‌ها شامل روش‌های مبتنی بر استفاده از پرتوهای الکترومغناطیسی، پرتوهای الکترونی و پرتوهای نوترونی است. در دسته‌های دیگر از این روش‌ها با اعمال نوعی شرایط ویژه، نوع رفتار ماده در پاسخ به این شرایط اعمالی سنجیده می‌شود. در حالت بسیار ساده، می‌توان به اندازه گیری میزان مقاومت الکتریکی یک ماده، که با دانش دبیرستانی از فیزیک قابل درک و طرح‌ریزی است، اشاره کرد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری دستگاهی است که با استفاده از باریکه‌ای از پرتوهای الکترونی، نگاه پرسش‌گر انسان را به اعماق ساختار ماده برده و پرده از گوشه‌ای از اسرار خلقت آفرینش برمی‌دارد.

۲-۲- چرا از الکترون‌ها استفاده می‌کنیم؟

همان گونه که احتمالاً می‌دانید، استفاده از باریکه‌های الکترونی به عنوان جایگزینی برای پرتوهای نوری بسیار متداول است. استفاده از پرتوهای نوری در بررسی مواد زیستی و مهندسی سابقه بسیار طولانی در علوم دارد. از نظر تاریخی، دلیل روی آوردن به استفاده از الکترون‌ها را باید در محدودیت «حد تفکیک» یا «رزولوشن» تصاویر در میکروسکوپ‌های نوری دانست. این محدودیت به دلیل اندازه طول موج پرتوهای نور مرئی ایجاد می‌شود. گرچه پس از این که میکروسکوپ‌های الکترونی توسعه یافتند، دلایل بیشتری برای استفاده از الکترون‌ها به جای پرتوهای نور به دست آمد. برخی قابلیت‌های میکروسکوپ‌های TEM کنونی مرهون این ویژگی‌های متمایز الکترون‌ها است.

۲-۳- مختصری از تاریخچه TEM

همان طور که در کتاب شیمی سال دوم دبیرستان اشاره شده است، در سال ۱۹۲۵ دانشمندی به نام لویی دوبروی به الکترون که ذره‌ای بودن آن قبلاً به اثبات رسیده بود، طول موجی نسبت داد. این طول موج مقدار بسیار کمتری از طول موج نور مرئی دارد.

در سال ۱۹۲۷ دانشمندانی از دو گروه تحقیقاتی به تجربیاتی از پدیده‌ای مشهور به تفرق الکترونی دست یافتند. این پدیده رفتار موجی الکترون‌ها را تأیید کرد. دیری نگذشت که ایده طراحی یک میکروسکوپ الکترونی شکل گرفت. اصطلاح میکروسکوپ الکترونی برای اولین بار در مقاله‌ای که آقایان نول و روشکا در سال ۱۹۳۲ به چاپ رساندند، به کار رفت. در این مقاله ایشان موفقیت خود را در زمینه لنزهای الکترونی توضیح دادند و هم‌چنین تصاویری را که توسط میکروسکوپ ابداعی خود تهیه کرده بودند، نمایش دادند (شکل ۶).

شکل ۶- میکروسکوپ الکترونی ساخته شده توسط روشکا (با لباس آزمایشگاه) و نول در برلین

این کار قدم بزرگی بود که منجر شد روشکا دو سال قبل از وفات، به دریافت جایزه نوبل در سال ۱۹۸۶ مفتخر گردد.

پس از آن، اولین نمونه تجاری این دستگاه در سال ۱۹۳۶ به بازار ارائه شد. این دستگاه ایرادات بسیاری داشت و اولین نمونه مورد قبول از TEM در سال ۱۹۳۹ عرضه شد. در اواسط دهه ۱۹۵۰ دانشمندانی به نام بولمن در سوئیس و هیرش در انگلستان به روش‌هایی برای نازک کردن نمونه‌های فلزی دست یافتند. این نمونه‌ها به گونه‌ای بودند که عبور باریکه الکترونی از آن‌ها به راحتی امکان‌پذیر بود. این رویداد برای محققین حوزه مهندسی و علم مواد بسیار حائز اهمیت بود.

۲-۴-میکروسکوپ و مفهوم حد تفکیک

بسیاری از مردم خواهند گفت که میکروسکوپ ابزاری است که می‌تواند اشیای بسیار ریز را که با چشم غیرمسلح دیده نمی‌شوند، بزرگ کند. البته ممکن است در برخی موارد به میکروسکوپ نوری نیز اشاره کنند. در این جا تعریفی جدید از میکروسکوپ ارائه می‌دهیم که بر مبنای یکی از مهم‌ترین مفاهیم میکروسکوپی بنا شده است .

چشم انسان می‌تواند، بین نقاطی که حداقل فاصله‌شان در حدود ۰,۲-۰,۱ میلی‌متر باشد، تفکیک قائل شود و آن‌ها را از هم تشخیص دهد. البته این عدد در بهترین حالت به دست می‌آید. طبق تعریف، به این عدد «حد تفکیک» یا در اصطلاح متداول انگلیسی آن، «رزولوشن» می‌گوییم. بنابراین هر ابزاری که بتواند تصویری را به ما ارائه دهد که در آن جزئیات ظریف‌تر از ۰,۱ میلی‌متر را نمایان کند، با عنوان میکروسکوپ توصیف می‌شود. بیشترین بزرگ‌نمایی مجاز و قابل استفاده هر میکروسکوپ نیز به حد تفکیک آن بستگی دارد .

میکروسکوپ TEM جذابیت‌های بسیاری در نظر محققین دارد. با توجه به این که اندازه الکترون‌ها بسیار کوچک‌تر از اندازه اتم‌هاست، حداقل از دیدگاه نظری می‌توان میکروسکوپی ساخت که بتوان جزئیاتی پایین‌تر از سطوح اتمی را با آن مشاهده کرد. این نکته کلیدی انگیزه‌های بسیاری را برای توسعه سریع میکروسکوپ‌های TEM ایجاد کرد.

۲-۴-۱- حد تفکیک چگونه به دست می‌آید؟

از نظر یک متخصص، حد تفکیک TEM وابسته به عوامل متعددی است. در این جا برای سادگی می‌توانیم از معیار کلاسیک ریلی (Rayleigh)که برای میکروسکوپ‌های نوری ارائه شده است، استفاده کنیم. طبق این رابطه، کم‌ترین فاصله‌ای که می‌توان بین دو نقطه تشخیص داد، r، به طور تقریبی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$r = \frac{0.61\ \lambda}{\mu\ sin\beta}$$

NANOCLUB

در این رابطه، λطول موج پرتو مورد استفاده، μضریب شکست محیط و β برابر با نصف زاویه همگرایی لنز مورد استفاده است. برای سادگی درک این رابطه می‌توان مقدار μsinβ را برابر با یک در نظر گرفت. در این حالت مقدار حد تفکیک تقریباً برابر با نصف طول موج مورد استفاده خواهد بود. در صورت استفاده از این ساده‌سازی، مقدار حد تفکیک برای نور سبز که با طول موج حدود ۵۵۰ نانومتر در میانه طیف نور مرئی قرار دارد، برابر با ۳۰۰ نانومتر خواهد بود. با وجود این که این عدد بسیار کوچک است و دستیابی به آن در میکروسکوپ‌های نوری یک موفقیت بزرگ محسوب می‌شود، اما این اندازه تقریباً برابر با اندازه ۱۰۰۰ اتم در کنار هم است. بنابراین برای مشاهده جزئیات مهم در فناوری نانو و بسیاری از کاربردهای دیگر مناسب نیست.

در TEM با استفاده از رابطه‌ای مشابه رابطه ریلی، می‌توان به حد تفکیک‌های بسیار کوچک‌تری دست یافت .

$$r = \frac{1.22\ \lambda}{\beta}$$

بنابراین دیده می‌شود که استفاده از پرتوهای الکترونی با طول موج‌های بسیار کوچک و از مرتبه هزارم و ده هزارم نانومتر می‌تواند در دست‌یابی به حد تفکیک‌های زیر اتمی مفید باشد.

منابـــع و مراجـــع

کتاب مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو

NANOCLUB
باشگاه نانو