

تعیین اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری

امروزه پیشرفت های موثری در سنتز نانوذرات حاصل شده است که به دلیل پیشرفت در روش مطالعه آنها می باشد. یکی از مواردی که در مطالعه نانوذرات نقش اساسی ایفا می کند، تعیین اندازه آنها می باشد. استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یکی از روش های موثر در تعیین اندازه ذرات می باشد که می تواند اطلاعات کمی و کیفی مفیدی را در اختیار ما قرار دهد TEM . روشی است که قابلیت تصویربرداری مستقیم از ذرات تا اندازه یک اتم را ایجاد می کند و این مزیت تصویر مستقیم باید در کار با میکروسکوپ در نظر گرفته شود. در مقاله حاضر به برخی از این موارد پرداخته خواهد شد. برای تعیین خاصیت ذرات نیز تعیین نوع دقیق تصویر زمینه روشن یا زمینه تاریک، بزرگنمایی و روش آنالیز (دستی یا اتوماتیک) بسیار مهم می باشد. این پارامترها در میزان وضوح تصویر و کنتراست بین ذرات و زمینه، تعداد ذرات در هر تصویر، و در نتیجه آنالیز نهایی ذرات موثر می باشد.

۲- تصویربرداری از نانوذرات

برای آنالیز ذرات تکنیک های تصویر برداری متعددی مورد استفاده قرار می گیرد که این تکنیک ها شامل تصویربرداری زمینه روشن^۱، تصویربرداری زمینه تاریک^۲، و تصویربرداری تفکیک فازی^۳ می باشد. حال به مطالعه هر یک از این تکنیک ها می پردازیم .

قبل از این که به بحث در مورد روش های تشکیل تصویر بپردازیم باید به این نکته اشاره کرد که به دلیل نقص اجتناب ناپذیر در ساخت لنزهای الکترومغناطیس، بیشتر میکروسکوپ های TEM مرسوم دارای انحراف^۴ در لنزها، که باعث نقصان در وضوح تصویر می شود، است. این نقص ها شامل انحراف کروی، انحراف کروماتیک و انحراف آستیگمات می باشد. شدیدترین نوع انحراف کروی می باشد که باعث عدم استقرار یا عدم توانایی برای تعریف مکان نقاط تصویر می شود که در این صورت نقاط به صورت دیسکی لکه دار مشاهده می شوند. این عدم استقرار یا لکه دار شدن تصاویر، باعث محدودیت در وضوح تصویر، و قابلیت تفسیر تصویر می شود. جهت کاهش میزان انحراف باید تکنیک های خاصی را مورد استفاده قرار داد که خود بحث مفصلی را می طلبد.

۲-۱- تصویربرداری زمینه روشن

در تصویربرداری زمینه روشن از بیم الکترونی که از الکترون های پراشیده مستقیم^۵ تشکیل شده است، استفاده می شود. این بیم الکترونی به صورت غیرالاستیک پراکنده شده و مسیر آن موازی بیم تابیده شده است و در حقیقت شامل الکترون هایی است که از نمونه عبور کرده اند. تصویر زمینه روشن را عموماً می توان با الحاق روزنه شیئی^۶ تشکیل داد. این روزنه باید به اندازه کافی کوچک باشد تا فقط اجازه عبور بیم الکترونی مستقیم را بدهد. در تشکیل تصویر زمینه روشن می توان کنتراست بین زمینه و نمونه را با

¹ Bright field

² Dark field

³ Phase Contrast Imaging

⁴ aberration

⁵ Direct Electron Beam

⁶ aperture

تغییر پارامترهای زیر افزایش داد:

- افزایش ضخامت نمونه
- افزایش چگالی ماده در ضخامت ثابت
- کریستالی بودن نمونه در جهتی که قانون براگ برقرار است

برای ذرات کوچکتر از ۲ نانومتر، تمام مکانیزم های پراکندگی مینیمم می باشد و کنتراست بین زمینه (که معمولا فیلمی از کربن آمورف است) و نانوذرات محدود می باشد و این به دلیل محدودیت تعداد مراکز پراکندگی ذرات نسبت به تعداد مراکز پراکندگی در زمینه است. برای اینکه الکترون های پراشیده شده را به دامنه کنتراست قابل بررسی تبدیل کنیم، باید بیم مستقیم یا بیم پراشیده شده در ناحیه پراش انتخاب شده^۷ را انتخاب کرده تا تصویر زمینه روشن یا تصویر زمینه تاریک به ترتیب تشکیل شود. باید به خاطر داشته باشیم اگر بدون روزنه تصویر را تشکیل دهیم، کنتراست کاهش می یابد و این به دلیل تعداد زیاد بیم های الکترونی است که در تشکیل تصویر شرکت می کنند. علاوه بر این انحراف الکترون های خارج از محور، تشکیل تصویر را غیرممکن می سازد. دقت در انتخاب اندازه روزنه، شرکت الکترون ها در تشکیل تصویر را کنترل کرده و در نتیجه کنتراست قابل کنترل می گردد.

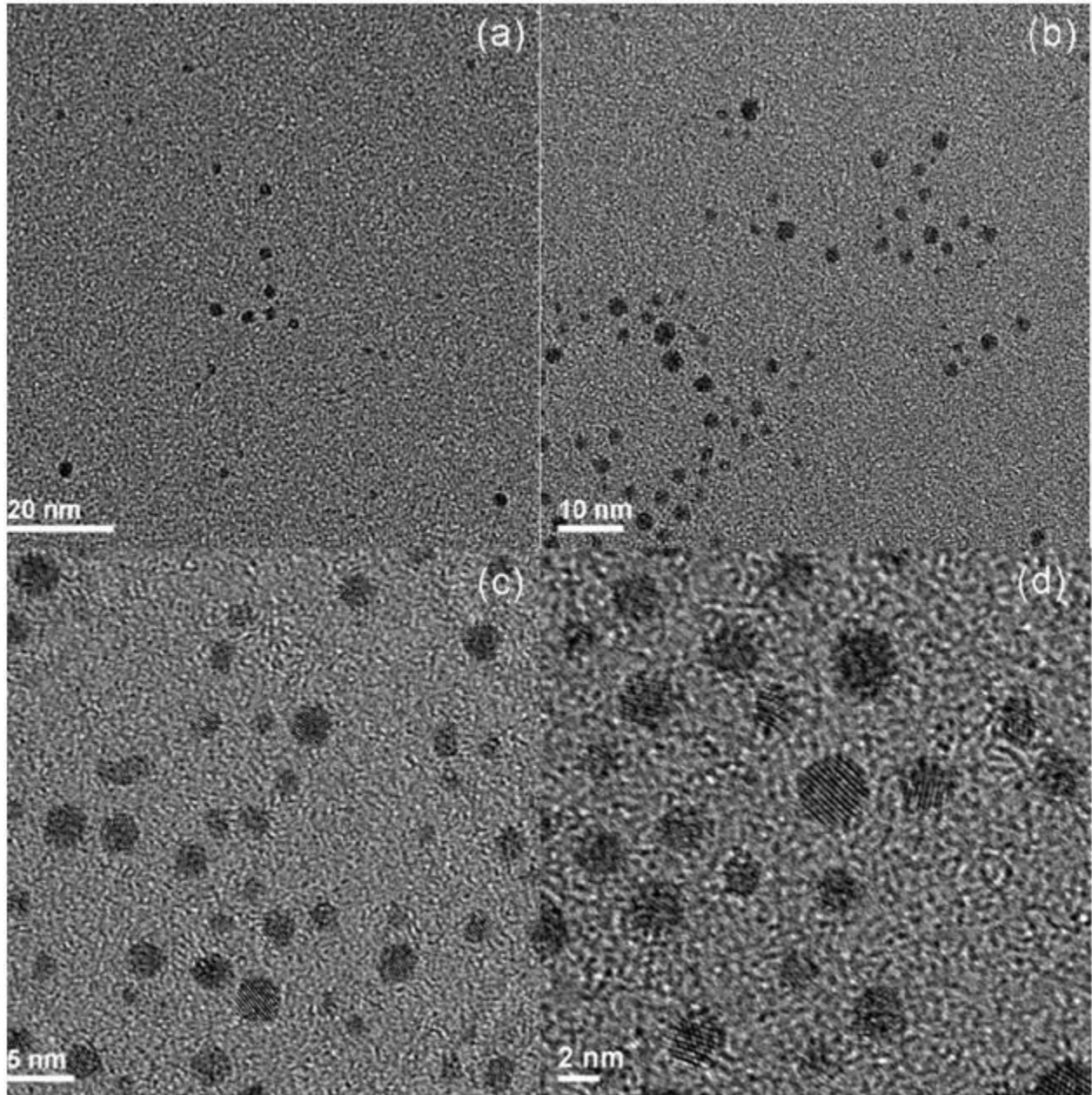
۲-۲- تصویربرداری به روش تفکیک فازی

تصویربرداری به روش تفکیک فازی مشابه روش زمینه روشن می باشد. ولی استفاده از روزنه شیئی بزرگ یا برداشتن کلی روزنه در این روش به کار می رود تا هم پرتوهای الکترونی مستقیم و هم پرتوهای الکترونی پراشیده شده براگ برای تولید تصویر بکار رود. همانطور که ذکر شد چندین نوع پرتوهای الکترونی در تشکیل تصویر استفاده می شود. روزنه بزرگ این اجازه را می دهد تا بیم پراکنده شده بیشتری در تشکیل تصویر شرکت کرده در نتیجه وضوح تصویر بیشتر شود. شکل ۱ تصاویر تفکیک فازی از ذرات طلا بر روی گریدی از کربن آمورف را در بزرگنمایی مختلف نشان می دهد.

NANOCLUB

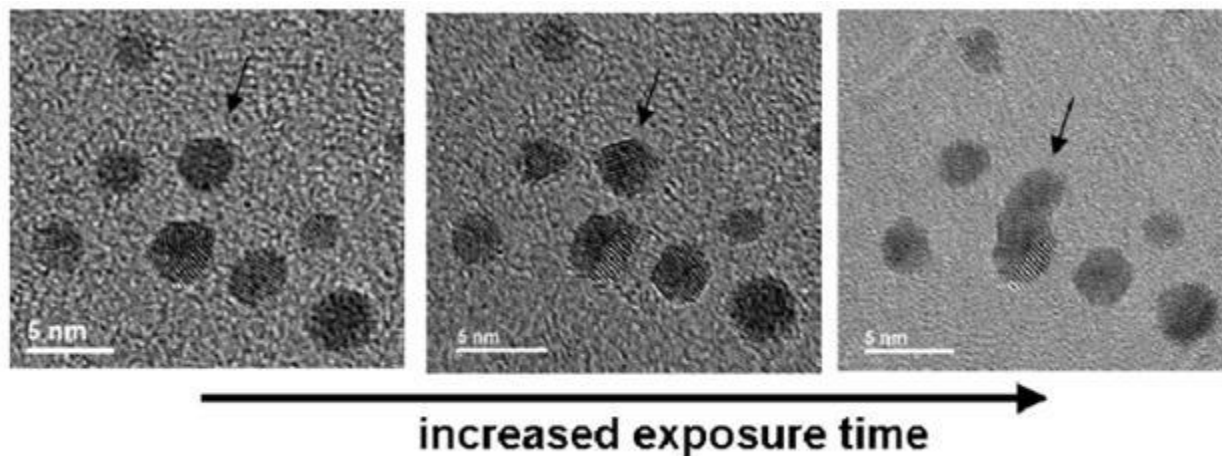
باشگاه نانو

⁷ selected area diffraction pattern



شکل ۱- تصاویر ذرات طلا در بزرگنمایی های متفاوت

Angle Annular Dark Field یا تصویربرداری با کنتراست در جهت (z) ، Z-contrast معروف می باشد. شکل ۲ مثالی از کنتراست افزایش یافته بوسیله روش HAADF ، از ذرات پلاتین بر روی کربن، نشان داده شده است.



شکل ۲- تصاویر کنتراست فازی ذرات پلاتین بر روی کربن، با در نظر گرفتن تصاویر از سمت چپ به سمت راست، ذرات پلاتین که حرکت کرده و به هم می پیوندند. این پدیده به دلیل انرژی است که توسط بیم الکترونی ایجاد می گردد.

در ادامه باید به این نکته اشاره شود که یکی دیگر از پارامترهایی که می تواند در افزایش کنتراست بین ذرات و زمینه، علی الخصوص در مورد عناصر سنگین تر از $Z > 30$ ، نقش اساسی ایفا کند، ولتاژ شتاب دهنده می باشد. چرا که با افزایش ولتاژ احتمال پراکندگی کاهش می یابد که این اثر در مورد عناصر سبکتر بیشتر گزارش شده است. بنابراین با استفاده از ولتاژ شتاب دهنده بالا، کنتراست بالایی بین Pt و کربن حاصل می گردد که این موضوع به دلیل تقلیل یافتن پراکندگی از کربن در مقایسه با Pt می باشد. باید توجه داشت با بالا بردن ولتاژ شتاب دهنده، امکان آسیب دیدن نمونه با بیم الکترونی پر قدرت نیز بالا می رود. امروزه میکرو سکوپ های الکترونی با ولتاژ ۸۰ تا ۳۰۰ کیلو الکترون ولت اداره می شوند. در بیشتر میکرو سکوپ ها بزرگنمایی نشان داده شده صوری بوده و لازم و ضروری است که بزرگنمایی به طور مناسبی برای هر مد اداره و با استفاده از نمونه استاندارد کالیبره شود. این کالیبره کردن به طور تناوبی توصیه می شود. مشکل دیگر تصویربرداری در بزرگنمایی بالا این است که چه تعداد ذره باید در هر تصویر وجود داشته باشد. این موضوع معمولاً توسط اپراتور دستگاه تعیین می شود. با تعداد کمتری ذره در حوزه دید می توان توجه را معطوف یک ذره در مقابل ذرات دیگر نمود. معمولاً با تصویربرداری در بزرگنمایی بالا و هم در بزرگنمایی پایین اطلاعات بیشتری در اختیار ما قرار می گیرد. یکی دیگر از مشکلات مطالعه ذرات وقتی سایز ذرات کاهش می یابد، این است که در زیر بیم الکترونی نانوذرات پایداری کمتری دارند. این ناپایداری ذرات شامل حرکت ذرات، نوسان ساختار، تجزیه و به هم چسبیدن ذرات می باشد. شکل ۲ تصاویر کنتراست فازی پشت سر هم ذرات ناپایدار در زیربیم الکترونی را نشان می دهد. مطابق شکل مشخص است که ذرات چطور با گذشت زمان به هم می چسبند. برای مطالعه ناپایداری ذرات کافی است تصاویر پشت سر هم از نظر زمانی ثبت شود، در این صورت تغییرات فیزیکی، ساختاری، و مکانی به راحتی قابل مشاهده می باشد. شدت بالای پرتوهای الکترونی در تصاویر HRTEM باعث تغییر در ساختار و آسیب در موارد مورد مطالعه می گردد. در حالت کلی شرایط تشکیل تصویر باید به نحوی انتخاب شود که تعداد مناسبی از ذرات در هر تصویر وجود داشته باشد ولی باید وضوح تصویر به گونه مناسبی انتخاب شود تا

عدم قطعیت در اندازه گیری به کمترین مقدار خود برسد. همچنین باید به پایداری ذرات و آسیبی که بیم الکترونی در نمونه بوجود می آورد توجه داشت تا آنالیز درستی از اندازه ذرات و ترکیبات آن بدست آید.

تا به اکنون در مورد استراتژی های مختلف در انتخاب تصویر مطالبی ارائه شد. اکنون فرض می کنیم که تصویری در اختیار ما قرار دارد، حالا زمان آن رسیده است که تصویر تحت عملیات های ریاضی قرار گیرد. در این جا فرض ما بر این است که TEM به دقت کالیبره شده و کاملاً فوکوس باشد تا مقادیر اعوجاج لنزی و موانع دیگر به حداقل میزان خود رسیده باشد. عملیات ریاضی بر روی تصویر می تواند به صورت دستی، و یا اینکه با نرم افزار و به صورت کاملاً اتوماتیک انجام شود. آنالیز دستی را می توان از طریق اندازه گیری مستقیم تصویر کالیبره شده انجام داد. این در حالی است که در روش اتوماتیک به کمک نرم افزارهای پردازش تصویر که آرایه ای از ابزارهای اندازه گیری را در اختیار ما قرار می دهند، می توان به صورت اتوماتیک تصاویر را آنالیز نمود.

۳-آینده TEM برای آنالیز اندازه ذرات

آینده تعیین اندازه ذرات بوسیله میکروسکوپ TEM تقریباً تضمین شده می باشد. میکروسکوپ هایی با انحراف تصحیح شده^۸ افزایش یافته است. برای هر یک از میکروسکوپ های TEM و STEM که در ولتاژ 200 Kev کار می کنند تا سال ۲۰۰۶، وضوح تصویر در حدود یک انگستروم در هر دو مد DF و BF گزارش شده است. حتی گزارش هایی وجود دارد که وضوح تصویر برای میکروسکوپ الکترونی 300 Kev به نیم انگستروم هم می رسد.

۴-نتیجه گیری

میکروسکوپ الکترونی عبوری روشی است که برای مشاهده مستقیم ریز ساختارها تا اندازه اتمی بکار می رود. آنالیز کیفی مناسب نانوذرات نیازمند بهینه سازی انتخاب روش های مختلف تصویربرداری، بزرگنمایی و روش آنالیز دستی یا اتوماتیک می باشد که هدف آن بهینه سازی وضوح تصویر و کنتراست بین ذرات نمونه و تعداد مناسب ذرات در هر تصویر، در حالیکه کمترین آسیب به نمونه برسد، می باشد. در بزرگنمایی های پایین تصویر، امکان مطالعه توزیع ذرات وجود دارد، حال آنکه در بزرگنمایی بالا تعداد زیادی از ذرات مشاهده نمی شود و فقط اطلاعاتی در زمینه جهت گیری صفحات و ساختار در اختیار ما قرار می گیرد. در ضمن در بزرگنمایی بالا جریان الکترونی بالا موجب ناپایداری و آسیب دیدن ساختار مورد مطالعه می شود.

منابع و مراجع

1. William D. Pyrz and Douglas J. Buttrey, Langmuir, 24, 11350-11360, 2008

⁸ Aberration Corrected