

تقنيات المجهر الإلكتروني لتوصيف المواد النانوية Electron Microscopy Techniques for Characterization of Nanomaterials

جيان مين (جيم) زوو Jian-Min (Jim) Zuo

يصف هذا الفصل الممارسة ونظرية التصوير والحيود الإلكتروني لغرض التحليل التركيبي للمواد النانوية. ويوضح هذا الفصل أن المعلومات التي يمكن الحصول عليها من الحيود الإلكتروني بمسبار صغير والتفاعلات القوية، تتمم تقنيات التوصيف الأخرى، مثل حيود الأشعة السينية والحيود النيتروني اللذين يستخدمان حجماً كبيراً من العينة، ويصوران الفضاء الحقيقي عن طريق المجهر الإلكتروني عالي الوضوح HREM بدقة محدودة. والتطورات الحديثة في ترشيح طاقة الإلكترون، والكاشفات الرقمية ثنائية الأبعاد، وتحليل ومحاكاة الصورة المعتمد على الكمبيوتر؛ قد حسنت التكميم (القياس الكمي) للحيود الإلكتروني بشكل ملحوظ. وسيتم إعطاء الأمثلة لتوضيح حساسية وضوح الحيود الإلكتروني ودرجته لتراكيب نانوية فردية.

٦,١ المقدمة Introduction

يصف هذا الفصل تقنيات استخدام المجهر الإلكتروني لتوصيف المواد النانوية. وسوف ينصب التركيز على علم البلورات النانوية (البلورات النانوية)

nanocrystallography ؛ لدراسة التركيب الجزيئي والذري للأشكال التركيبية ، التي لها سمة وجود ، بطول يتراوح من بضعة إلى مئات النانومترات. وللتقنيات المجهرية القدرة على توفير البيانات التركيبية الكمية للتركيبات النانوية الفردية في دور مشابه لحيود النيوترون والأشعة السينية للبلورات الضخمة. وهذه الإمكانية قيد التطوير حالياً لعدة أسباب ، منها أن أنماط حيود الإلكترون ، يمكن تسجيلها بشكل انتقائي من تراكيب نانوية فردية في أحجام صغيرة ، مثل النانومتر باستخدام عدسات تشكيل المسبار الإلكتروني ، بينما يوفر التصوير الإلكتروني معلومات عن الفضاء التركيبي الحقيقي مباشرة.

إن هذا الفصل منظم في سبعة مقاطع ، المقطعان ٦.٢ و ٦.٣ يشكلان مقدمة عن تقنيات ونظرية الحيود الإلكتروني ، بينما يقدم المقطع ٦.٤ التصوير الإلكتروني عالي الوضوح ، ويركز المقطع ٦.٥ على تحليل البيانات التجريبية. وينصب التركيز على الحيود الإلكتروني المترابط من المساحة النانوية والمتطور حديثاً ، والحيود الإلكتروني من التراكيب النانوية الفردية. ويعطي المقطع ٦.٦ مثالين عن توصيف التركيب النانوي ، باستخدام مزيج من الحيود والتصوير الإلكتروني.

في مركز البلورات النانوية الإلكترونية ، يكون التصوير والحيود الإلكتروني عالي الوضوح. أصبح استخدام المجهر الإلكتروني عالي الوضوح HREM ؛ أحد التقنيات الرئيسة منذ تطويره في الثمانينيات ، حيث يتميز بقوة تكبير أكبر من 100K ، وبدرجة وضوح قادرة على تحليل الشبكيات البلورية. ويعد تطوير الحيود الإلكتروني عالي الوضوح جديداً نسبياً في التقارب بين العديد من التقنيات المجهرية. وقد أدى تطوير قاذفات انبعاث المجال (FEG) field mission guns في السبعينيات ، واستخدامها في المجاهر الإلكترونية النفاذة التقليدية (TEM) ؛ إلى سطوع مصدري عالٍ ، وحجم مسبار صغير ، وترابط للحيود الإلكتروني. إن التأثير المهم ، هو القدرة على تسجيل أنماط

الحيود؛ للحصول على المعلومات البلورية من تراكيب (نانوية) صغيرة جداً. مرشح الطاقة الإلكترونية، مثل مرشح طاقة العمود الداخلي بأربع مغناطيسيات، والذي ينجني (يثني) الشعاع الإلكتروني في شكل حرف أوميغا Ω (مرشح Ω)، يسمح بإزالة الخلفية غير المرنة الناشئة من فقدان البلازمون وطاقة الإلكترون العليا، بتحليل طاقة يصل إلى بضعة إلكترون فولت (وحدة قياس للطاقة) electron volts. يمنح تطوير كاشفات مصفوفة كاميرات ذات جهاز مزدوج الشحنة (CCD) أو ألواح التصوير، القدرة على التسجيل المتوازي لأنماط الحيود، وتكميم شدة الحيود عبر مدى ديناميكي كبير، والذي لم يتوفر قبل استخدام المجهر الإلكتروني. وتعطي العدسات قبل العينة في المجهر الإلكتروني النفاذ TEM مرونة لتسجيل أنماط الحيود الإلكتروني عند تكبيرات مختلفة. وأخيراً، لقد حسّن التطوير الفعال والدقيق للخوارزميات لمحاكاة الحيود الإلكتروني، ونمذجة التراكيب على أساس مبدأ أولي باستخدام كميوترات حديثة وسريعة قدرتنا على تفسير أنماط الحيود التجريبية بشكل ملحوظ.

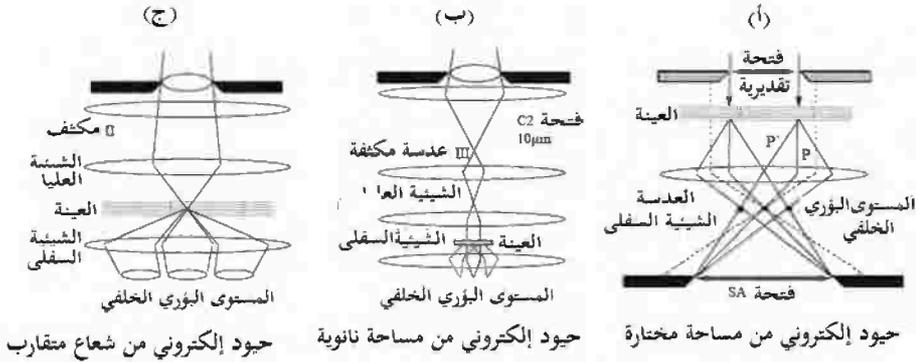
هناك العديد من الكتب التمهيدية في مجال المجهر الإلكتروني يستطيع القراء الجدد الاستعانة بها [1-4]. تم تغطية التقريب الحركي للحيود الإلكتروني وهندسة الحيود للتحليل الكيفي لأنماط الحيود الإلكتروني في المرجع [1]. ويعتبر الكتاب المقدم من قبل ويليام Williams وكارتر Carter كتاباً دراسياً تمهيدياً رائعاً للطلاب. ويمكن الحصول على الكتب الأكثر تخصصاً في مجال الحيود والتصوير الإلكتروني في المراجع [5-8].

٦,٢ الهندسة والحيود الإلكتروني

Electron Diffraction and Geometry

إن البصريات الإلكترونية في المجهر، يمكن تهيئتها لأنماط حيود مختلفة، من إضاءة الشعاع المتوازي، إلى الأشعة المتقاربة (المتجمعة). ويوضح الشكل رقم (٦,١) ثلاثة أنماط للحيود الإلكتروني، وهي: حيود إلكتروني المساحة المختارة (SAED)،

وحيود إلكتروني المساحة النانوية (NED)، وحيود إلكتروني الشعاع المتقارب (CBED). وتشمل التنوعات من تلك التقنيات الثلاث حيود إلكتروني الشعاع المتقارب CBED، ذو الزاوية الكبيرة [9]، وتصوير الشعاع المتقارب [10]، وحيود إلكتروني نانوي [11]، وتعديلاتها [12]. ولتوصيف التركيب النانوي، تم تطوير تقنية حيود إلكتروني نانوي من قبل كاولي Cowley وآخرين في أواخر السبعينيات، باستخدام المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح (STEM)، وهي ذات أهمية خاصة. وفي هذه التقنية، يتم وضع مسبار إلكتروني صغير، بحجم يتراوح من بضعة إنجسترومات إلى بضعة نانومتترات مباشرة في العينة. وهكذا يمكن الحصول على نمط حيود من مساحة متركزة صغيرة كعمود ذري وحيد، والذي يكون حساساً جداً للتركيب الموضعي ومواضع المسبار. ويستطيع القراء المهتمون بهذه التقنيات أن يعثروا على وصفها وتطبيقاتها في المراجع المذكورة أعلاه.



الشكل رقم (٦، ١). ثلاثة أنماط للحيود الإلكتروني، كل من (أ) حيود إلكتروني من المساحة المختارة SAED. (ب) حيود إلكتروني من المساحة النانوية NED، باستخدام إضاءة متوازية. وحيود إلكتروني من المساحة المختارة SAED، يحد من مساهمة حجم العينة في الحيود الإلكتروني باستخدام فتحة في مستوى الصورة لعدسات تشكيل الصورة (الشيئية). ويحقق حيود إلكتروني المساحة النانوية NED مسباراً صغيراً جداً بتصوير فتحة المكثف على العينة، باستخدام عدسة مكثف ثالثة. حيود إلكتروني شعاع متقارب (CBED)، يستخدم مسباراً بورياً.

٦,٢,١ الحيود الإلكتروني من المساحة المختارة

Selected area Electron Diffraction

يتم تشكيل الحيود الإلكتروني من المساحة المختارة SAED ، بوضع فتحة في مستوى تصوير العدسة الشيئية [انظر الشكل رقم ٦,١ (أ)]. تساهم الأشعة المارة فقط من خلال هذه الفتحة في نمط الحيود في المجال البعيد. وبالنسبة للعدسة المثالية بدون زيغ أو انحراف ، تأتي هذه الأشعة من مساحة محددة بصورة فتحة مسقطة خلفية. وتكون صورة الفتحة عاملاً نموذجياً لصورة أصغر بعشرين مرة ؛ بسبب تصغير العدسة الشيئية. وفي المجهر الإلكتروني التقليدي ، يكون الاختلاف في البؤرة للأشعة عند زوايا مختلفة للمحاور البصرية ؛ بسبب زيغ (انحراف) العدسة الشيئية ، حيث تنتج صورة فتحة مزاحة لكل الأشعة الحائده. خذ الأشعة الموسومة (المؤشرة) P ، P' على سبيل المثال. فبينما يحدد الشعاع P الموازي للمحاور البصرية صورة فتحة المسقط الخلفي المثالية ، فسوف يتحرك الشعاع P' عند زاوية α ، بزيغ مسافة $C_s \alpha^3 = \gamma$. وبالنسبة للمجهر ذي Cs = ١م و $\alpha = ٥$ ملي راد (وحدة قياس الجرعة الإشعاعية) ، فإنه يعطي إزاحة بمقدار ١٢٥ مم. وهكذا تكون المساحة الأصغر ، التي يمكن اختيارها في حيود إلكتروني المساحة المختارة SAED محدودة بزيغ العدسة الشيئية.

إن دمج التصوير والحيود في نمط الحيود الإلكتروني من المساحة المختارة SAED ، يجعله - على وجه الخصوص - مفيداً لوضع شروط حيود التصوير الإلكتروني في المجهر الإلكتروني النفاذ TEM ، مثل صور الشبكية ، أو تباين الحيود ، كما أنها تعد أيضاً إحدى تقنيات المجاهر الإلكترونية الرئيسة لتعريف طور المواد وتعيين الاتجاه. إن تفسير الحيود الإلكتروني من المساحة المختارة SAED لتعريف طور المواد ، وعلاقات الاتجاه ، والعيوب تم وصفها من قبل إدنجتون [1].

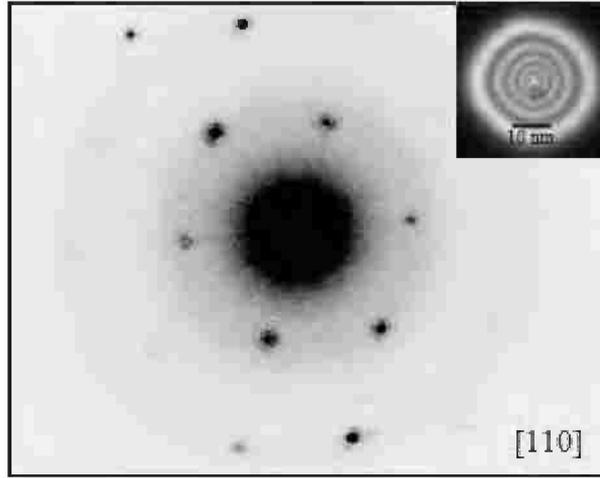
٦,٢,٢ الحيود الإلكتروني من المساحة النانوية Nano-Area Electron Diffraction

يعرض الشكل رقم (٦,١ ب) رسماً تخطيطياً لمبدأ حيود إلكترون الشعاع المتوازي، من مساحة ذات حجم نانومتري في مجهر إلكتروني نفاذ. ويكون شعاع الإلكترون مركزاً على المستوى البؤري لمجال سابق الهدف، والذي يشكل حينئذ إضاءة شعاع متوازٍ على العينة. وبالنسبة لفتحة مكثف قطرها ١٠ مم، فإن المسبار بقطر حوالي ٥٠ نانومتر، يكون أصغر بكثير من المساحة الأصغر التي يمكن تحقيقها في حيود إلكتروني المساحة المختارة SAED التقليدي، ولا يعاني من إزاحة الصورة المستحثة بالزيع (انظر أعلاه). ونمط الحيود المسجل في هذه الطريقة، يكون مشابهاً لذلك الموجود في حيود إلكتروني المساحة المختارة SAED. وعلى سبيل المثال، يتكون نمط الحيود من بقع حيود حادة للبلورات المثالية.

إن الحيود الإلكتروني من المساحة النانوية NED في مجهر قاذفات انبعث المجال FEG، يوفر أيضاً شدة شعاع أعلى من الحيود الإلكتروني من المساحة المختارة SAED (شدة تيار المسبار تكون $\sim 10^{-1}$ إلكترون ث 1^{-1} نانومتر^٢)، حيث يتم تسجيل الإلكترونات التي تُضيء العينة في نمط الحيود. ويُمكننا حجم المسبار الصغير من اختيار تركيب نانوي مفرد للحيود الإلكتروني.

إن تطبيق الحيود الإلكتروني من المساحة النانوية لبلورات الإلكترون النانوية مبين في الشكل رقم (٦,٢)، والذي يوضح نمط حيود تجريبي مسجل من بلورة ذهب Au نانوية مفردة، قريبة من محور النطاق [110]. ولدى الإضاءة الصغيرة القدرة على عزل بلورة نانوية مفردة للحيود، حيث يعطي الشعاع المتوازي تحليلاً (تبيئاً) زاوياً عالياً لتسجيل تفاصيل التشتت الانتشاري الصادر من الحجم، والانحرافات المحدودة من تركيب بلوري مثالي.

تختلف تقنية الحيود الإلكتروني من المساحة النانوية NED الموصوفة هنا عن الحيود الإلكتروني النانوي في المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح STEM [9]. وفي الحيود الإلكتروني النانوي، يكون الشعاع مركزا على / قرب العينة. ويتم استخدام فتحة مكثف صغيرة؛ لتقليل زاوية تقارب الشعاع، ويحدد تقارب الشعاع التحليل الزاوي في أنماط الحيود المسجلة. وتفتقر العديد من التراكيب النانوية غير الدورية إلى الترتيب البلوري المثالي الناتج عن أي من الحجم الصغير أو الترتيبات الذرية، وكما هو موضح في الشكل رقم (٦,٢)، تكون أنماط حيودها انتشارية. وهكذا فإن التحليل الزاوي العالي ضروري لتسجيل التشتت الانتشاري.



الشكل رقم (٦,٢). مثال عن الحيود الإلكتروني من المساحة النانوية. وكان نمط الحيود مسجلا من بلورة ذهب Au نانوية مفردة قريبة بـ ٤ نانومتر من محور النطاق [110]. وحول كل بقعة حيود، حلقتا تذبذب مرئيتان بوضوح. والحلقات غير متصلة، بسبب شكل البلورة. والمسبار الإلكتروني وصورة البلورة النانوية معروضان بالأعلى على اليمين.

توفر العدسة المكثفة الثالثة، أو العدسة المصغرة، المرونة والتصغير لتشكيل شعاع متوازٍ بحجم نانومتري. في تصميم المجاهر الإلكترونية بنظام إضاءة ذو عدستين مكثفتين، تستخدم العدسة الأولى لتصغير مصدر الإلكترون، والثانية لنقل صورة المصدر المصغّر إلى العينة في البؤرة (لتشكيل المسبار)، أو تحت البؤرة لإضاءة مساحة كبيرة. وتوضع فتحة المكثف بعد العدسة الثانية.

٦,٢,٣ الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب

Convergent-Beam Electron Diffraction

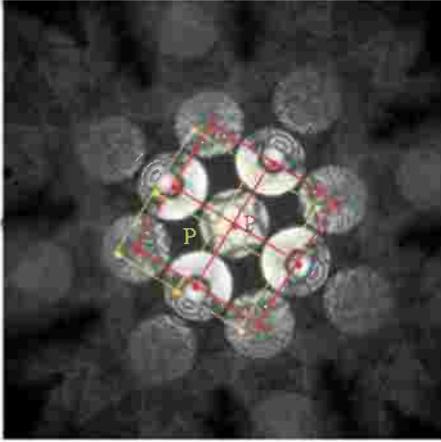
يتم تشكيل الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED بتركيز المسبار الإلكتروني على العينة (انظر الشكل رقم ٦.١ ج). وبالمقارنة مع حيود إلكتروني المساحة المختارة SAED، نجد أن للحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED ميزتين رئيسيتين لدراسة البلورات المثالية *perfect crystals*، أو التركيب الموضعي للمواد متعددة البلورات polycrystalline materials أو البلورات ذات العيوب:

١- إن النمط مأخوذ من مساحة أصغر بكثير مع مسبار مركّز. إن أصغر مسبار إلكتروني متوفر حالياً FEG-STEM بدرجة وضوح عالية، يكون قريباً من ١ أنجستروم. وهكذا من حيث المبدأ والممارسة، يمكن تسجيل الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED من أعمدة ذرية فردية. وللتطبيقات البلورية، يتم تسجيل أنماط الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED نموذجياً بمسبار، يتراوح من بضعة إلى عشرات النانومترات.

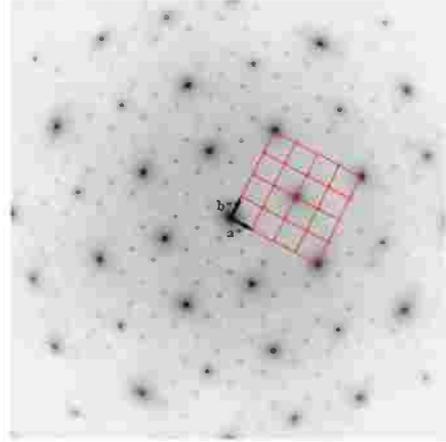
٢- تُسجّل أنماط الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED شدة الحيود كدالة في اتجاهات الشعاع الساقط. ومثل هذه المعلومات مفيدة جداً في تحديد التماثل والتحليل الكمي لأنماط الحيود الإلكتروني.

إن المقارنة بين الحيود الإلكتروني من المساحة المختارة SAED، والحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED مبنية في الشكل رقم (٦.٣). تتكون أنماط

الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED من أقراص ، ويمكن أن يقسم كل قرص إلى العديد من نقاط الشاشة أو البكسيالات pixels ، حيث يمثل كل بكسيل اتجاه شعاع ساقط واحد تقريباً. وعلى سبيل المثال ، دعنا نأخذ الشعاع P في الشكل رقم (٦.٣) ، إذ يعطي هذا الشعاع المحدد مجموعة من نمط الحيود الموضح كخطوط كاملة. ويكون نمط الحيود بالشعاع الساقط P مشابهاً تماماً لنمط حيود المساحة المختارة بشعاع ساقط متوازٍ وحيد ، كما أنه يكون مشابهاً للشعاع الثاني P' ، الذي يأتي عند زاوية مختلفة مقارنة إلى P ، حيث إن نمط الحيود في هذه الحالة ، يكون مزاحاً عن نمط حيود الـ P بمقدار α/λ ، حيث α تمثل الزاوية بين الشعاعين الساقطين.



(ب)



(أ)

الشكل رقم (٦.٣). المقارنة بين الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED ، والحيود الإلكتروني من المساحة المختارة SAED. (أ) نمط حيود مسجل على طول [001] من مغنيتيت magnetite مبرد إلى درجة حرارة النيتروجين السائل. وهناك نوعان من بقع الحيود، أحدهما ضعيف، والآخر قوي. ويأتي الضعيف من التحول التركيبي منخفض درجة حرارة. ويمكن فهرسة كل بقع الحيود في هذا النمط استناداً إلى متجهات الشبكة العكسية أو المعكوسة (a^* و b^*). (ب) نمط حيود إلكترون الشعاع المتقارب CBED المسجل من سبائيل $MgAl_2O_4$ spinel على طول [100] عند ١٢٠ كيلو فولت.

وتجريبياً، يتم تحديد حجم قرص الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED بفتحة المكثف، والطول البؤري لعدسات مسبار التشكيل. في المجاهر الحديثة المزودة بعدسات مصغرة إضافية، موضوعة في المجال قبل الهدف (الشيء)، يكون من الممكن أيضاً تغيير زاوية التقارب، عن طريق تغيير قوة العدسة المصغرة. ويعطي الشعاع الإلكتروني تحت التركيز البؤري زاوية تقارب أصغر، ولكنه يؤدي إلى مسبار أكبر، والذي قد يعد مشكلة للعينات ذات الزاوية الإسفينية (الوتدية) الكبيرة.

إن الميزة بأنها قادرة على تسجيل شدة الحيود خلال مدى من زوايا الشعاع الساقط، يجعل من السهل الحصول على الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED، من أجل المقارنة مع عمليات المحاكاة. ولهذا السبب يُعد الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED تقنية حيود كمية. وفي خلال الخمسة عشر عاماً الماضية، تم تطوير الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED من أداة أولية، لتحليل التماثل البلوري إلى تقنية أكثر دقة؛ لتنقيح التركيب، وقياس عامل التركيب والإجهاد [13]. وبالنسبة للعيوب، فتقنية الحيود الإلكتروني من الشعاع المتقارب CBED كبير الزاوية، يمكن أن تُميز الانخلاعات الفردية، والأخطاء المتراكمة، والأسطح الفاصلة. وللتطبيقات في التراكيب المعيبة، والتركيب عديم الدورية ثلاثي الأبعاد، فإنه يستلزم إضاءة شعاع متوازٍ، مع تقارب شعاع صغير جداً.

٦,٣ نظرية الحيود الإلكتروني Theory of Electron Diffraction

ويمكن وصف الحيود الإلكتروني من تراكيب نانوية بشكل بديل، بتفاعل الإلكترونات مع تجمع من الذرات (الأيونات)، أو من بلورة بحجم وشكل محدود. ويعتمد الوصف الأكثر ملاءمة على أفضل تقدير تقريبي للتركيب، وتم تغطية كلتا الحالتين هنا. وسوف نبدأ بالحيود الإلكتروني الحركي من ذرة وحيدة، ثم ننتقل إلى تجمع الذرات (الأيونات) والبلورات. التشتت متعدد الإلكترونات، أو الحيود

الديناميكي الإلكتروني، يكون قويا في البلورات المثالية أو التامة، ولكن يمكن إهماله لتقريب الرتبة الأولى للبنىات النانوية الصغيرة جداً أو الجزئيات الكبيرة، مثل أنابيب الكربون النانوية المصنوعة من الذرات الخفيفة غالباً.

١, ٣, ٦ الحيود الإلكتروني الحركي والتشتت الذري الإلكتروني

Kinematic Electron Diffraction and Electron Atomic Scattering

يتفاعل الإلكترون مع الذرة عن طريق جهد كولوم Coulomb للنواة الموجبة والإلكترونات المحيطة بالنواة، وتُعطى العلاقة بين الجهد والشحنة الذرية بمعادلة بويسون Poisson:

$$(1) \quad \nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{e[Z\delta(\vec{r}) - \rho(\vec{r})]}{\epsilon_0}$$

والجهد هنا هو V ، والكثافة الإلكترونية ρ ، وشحنة الإلكترون e ، والسماحية الحجمية ϵ_0 ، والعدد الذري Z . وإذا أخذنا حجماً صغيراً، $d\vec{r} = dx dy dz$ ، من الجهد الذري على الموقع \vec{r} ، فإن موجة الإلكترون الموجود ϕ_0 من هذا الحجم الصغير، تُعطى تقريبا بالمعادلة التالية:

$$(2) \quad \phi_e = (1 + i\pi\lambda U dx dy dz)\phi_0$$

وهنا نستطيع أن نأخذ المعادلة $U = 2meV(\vec{r})/h^2$ ، حيث m الكتلة النسبية للإلكترونات عالية الطاقة و h ثابت بلانك Planck constant، و λ الطول الموجي للإلكترون. ويتم معاملة جهد التفاعل U على أنه ثابت ضمن الحجم الصغير. والمعادلة رقم (٢) معروفة بتقريب جسم الطور الضعيف. للشعاع المتوازي من الإلكترونات الساقطة، يتم وصف الموجة الساقط بالموجة المستوية $\exp(2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r})$. وللإلكترونات عالية الطاقة عندما $V \gg E$ ، يكون التشتت بالذرة ضعيفا، وسيكون لدينا تقريبا التالي:

$$(3) \quad \phi_s = \frac{2\pi m e}{h^2} \int \frac{V(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{2\pi i k|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

وبعيداً عن الذرة، يكون لدينا $|\vec{r}'| \gg |\vec{r}|$ ، وعن طريق استبدال $|\vec{r} - \vec{r}'|$ بـ $|\vec{r}|$ في المقام و

$$(4) \quad |\vec{r} - \vec{r}'| = r - \frac{\vec{r}' \cdot \vec{r}}{r}$$

للأس، فإننا نحصل على التالي :

$$(5) \quad \phi_s = \frac{2\pi m e}{h^2} \int \frac{V(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{2\pi i k|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \approx \frac{2\pi m e}{h^2} \frac{e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}}}{r} \int V(\vec{r}') e^{2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

هنا \vec{k} هو متجه الموجة المشتتة، والاتجاه مأخوذ على طول \vec{r} . ونصف الفرق بين الموجة المشتتة والموجة الساقطة $\vec{s} = (\vec{k} - \vec{k}_0)/2$ ، ويعرّف كمتجه التشتت، كما سنرى لاحقاً، أن هذا المتجه، هو نصف المتجه الشبكي المعكوس (g) لحيود من البلورة. ومن المعادلة رقم (5)، نقوم بتعريف عامل تشتت الذرية الإلكتروني كالتالي :

$$(6) \quad f(s) = \frac{2\pi m e}{h^2} \int V(\vec{r}') e^{4\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

إن الجهد مرتبط بكثافة الشحنة، وتحويل فورييه لكثافة شحنة الإلكترون معروف عامة باسم متجه تشتت الأشعة السينية. ويمكن توضيح ذلك بالعلاقة بين الإلكترون وعوامل تشتت الأشعة السينية، وتُعطى بالمعادلة التالية :

$$(7) \quad f(s) = \frac{m e^2}{8\pi \epsilon_0 h^2} \frac{(Z - f^x)}{s^2} = 0.023934 \frac{(Z - f^x)}{s^2} (\text{Å})$$

ويُعطى عامل تشتت الأشعة السينية بالوحدة نفسها بواسطة:

$$(8) \quad f^x(s) = \left(\frac{me^2}{mc^2} \right) f^x = 2.82 \times 10^{-5} f^x(\text{Å})$$

وللقيمة المثالية الـ $s \sim 0.2 \text{ Å}^{-1}$ النسبة $f / (e^2/mc^2) f^x \sim 10^4$. وهكذا يتم تشتيت الإلكترونات بالذرة بقوة أكبر بكثير من الأشعة السينية. وهناك نتيجتان نتيجة لهذا: الأولى هي أن الإلكترونات تكون حساسة أكثر بكثير إلى الحجم الصغير من المواد، مثل التراكيب النانوية، والنتيجة الأخرى هي التشتت المتعدد. والتشتت متعدد الإلكترون للبلورة السميكة، يكون تأثيره خطيرا، بينما يكون التشتت المتعدد ضعيفا عموماً في معظم التحاليل التركيبية بالأشعة السينية.

يعتمد التوزيع الإلكتروني في الذرة على التركيب الإلكتروني الذري، والترابط بالذرات المتجاورة. وعند زوايا تشتت كبيرة بشكل كافٍ، يمكننا أن نقرب الذرات في البلورة بذرات أو أيونات حرة كروية. ويمكننا حساب كثافة الشحنة الذرية، وتحويل فوريه لكثافة الشحنة بدقة عالية. إن نتائج هذه الحسابات منشورة في الأدبيات، ومجدولة في الجدول الدولي لعلم البلورات، كما تتوافر أيضاً الجداول المثالية لتطبيقات الحيود الإلكتروني.

٢, ٣, ٦ الحيود الإلكتروني الحركي من تجمع الذرات

Kinematical Electron Diffraction from an Assembly of Atoms

سوف نوسع هنا معالجتنا للتشتت الإلكتروني الحركي من ذرة وحيدة، إلى تجمع الذرات. وفي التراكيب النانوية ببضعة نانومترات، تُشكل المعالجة المطروحة هنا القاعدة لتفسير الحيود الإلكتروني وتحليل نمطه. ولتجمع كبير من الذرات في بلورة ما، بدورية ثلاثية الأبعاد محددة جيداً، فإننا سوف نستخدم هذا المقطع لتقديم مفاهيم الشبكية والفضاء المعكوس (المعكوس)، التي تعد الأساس لمعالجة الحيود البلوري.

إن التشتت الحركي من تجمع الذرات، يتبع المعالجة نفسها، كما في حالة الذرة

الوحيدة:

$$(9) \quad \phi_s = \frac{2\pi me}{h^2} \frac{e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}}}{r} \int V(\vec{r}') e^{2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \frac{2\pi me}{h^2} \frac{e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}}}{r} FT(V(\vec{r}'))$$

وترمز هنا الـ FT إلى تحويل فورييه، ويمكن التعبير عن جهد تجمع الذرات كمجموع الجهود الذرات الفردية:

$$(10) \quad V(\vec{r}) = \sum_i \sum_j V_i(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

والتجميع فوق i و j ، يكون لنوع الذرات، والذرات من كل نوع على التوالي.

لرؤية كيف يحيد التجمع الذري بشكل مختلف عن الذرة المفردة، فسوف نبحث أولاً في صف الذرات المنفصل دورياً بمسافات متساوية a ، حيث تساهم كل ذرة في الجهد عند النقطة \vec{r} ، ويتم الحصول على الجهد الكلي بجمع الجهد من كل ذرة. وإذا أخذنا الاتجاه $-x$ على طول الصف، فحينئذ يكون:

$$(11) \quad V(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N V_A(\vec{r} - na\hat{x})$$

يمكن اعتبار المجموع كوضع ذرة على كل مجموعة من النقاط؛ إذ تصف هذه النقاط الترتيب الهندسي للذرات. وفي البلورة، يكون الترتيب الدوري للنقاط محددًا للشبكية، وفي كلتا الحالتين، فإن جهد تجمع الذرات، هو التفاف (لغة) من الجهد الذري والشبكية:

$$(12) \quad V(\vec{r}) = V_A(\vec{r}) * \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - na\hat{x})$$

إن تحويل فورييه لهذا الجهد [انظر المعادلة رقم (٩)]، هو محصلة تحويل فورييه للجهد الذري، وتحويل فورييه للشبكية:

$$(13) \quad FT[V(\vec{r})] = FT[V_A(\vec{r})] \cdot FT\left[\sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - n\hat{x})\right]$$

ويعطي تحويل فورييه للجهد الذري عامل التشتت الذري ، بينما يعطي تحويل فورييه لمصفوفة دوال دلتا المعادلة التالية :

$$(14) \quad FT\left[\sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - n\hat{x})\right] = \sum_{n=1}^N e^{-2\pi i(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{x}na} = \frac{\sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{x}Na]}{\sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{x}a]}$$

وللدالة في المعادلة (١٤) عدد لانهاثي من الحدود القصوى عند الشرط :

$$(15) \quad (\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \hat{x} = h/2$$

هنا h عدد صحيح يتراوح من $-\infty$ إلى ∞ . ويتم توضيح الحدود القصوى أكثر تدريجياً بزيادة N . وعندما تكون N كبيرة بدرجة كافية ، فإن المعادلة (١٤) تُختزل إلى مصفوفة دورية لدوال دلتا بمسافة فاصلة $1/a$.

ولصف دوري ثلاثي الأبعاد من الذرات ، حيث يُعطى موقع الذرات بعدد صحيح من الإزاحة لخلية وحدة التركيب a ، b ، c ، فإن الجهد يعطى بالعلاقة :

$$(16) \quad V(\vec{r}) = V_A(\vec{r}) * \sum_{n,m,l} \delta(\vec{r} - n\vec{a} - m\vec{b} - l\vec{c})$$

تحويل فورييه للشبكية ثلاثية الأبعاد لمكعب $N \times N \times N$ ، يعطي :

$$(17) \quad FT\left[\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^N \delta(\vec{r} - n\vec{a} - m\vec{b} - l\vec{c})\right] = \frac{\sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{a}N] \sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{b}N] \sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{c}N]}{\sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{a}] \sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{b}] \sin[\pi(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{c}]}$$

على غرار الحالة أحادية البعد ، تحدد المعادلة (١٧) مصفوفة من القمم ، ويتم وضع موقع القمم حيث ال :

$$(18) \quad \begin{aligned} (\bar{k} - \bar{k}_0) \cdot \bar{a} &= h \\ (\bar{k} - \bar{k}_0) \cdot \bar{b} &= k \\ (\bar{k} - \bar{k}_0) \cdot \bar{c} &= l \end{aligned}$$

ومع h ، k و l كأعداد صحيحة، يمكن إثبات أن:

$$(19) \quad \Delta \bar{k} = \bar{k} - \bar{k}_0 = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$$

و

$$(20) \quad \bar{a}^* = \frac{(\bar{b} \times \bar{c})}{\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})}, \quad \bar{b}^* = \frac{(\bar{c} \times \bar{a})}{\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})}, \quad \bar{c}^* = \frac{(\bar{a} \times \bar{b})}{\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})}$$

تحدد المتجهات a^* ، b^* و c^* سوياً شبكية معكوسة ثلاثية الأبعاد.

للتراكيب النانوية ذات طوبولوجيا الشبكية الدورية، نستطيع وصف التركيب

بالشبكية، إضافة إلى الإزاحة المعتمدة على الشبكية:

$$(21) \quad V(\vec{r}) = V_A(\vec{r}) * \sum_{n,m,l} \delta(\vec{r} - \vec{R} - \vec{u}(\vec{R})), \quad \text{with } R = n\bar{a} - m\bar{b} - l\bar{c}$$

وللتبسيط، سوف نحدد المعالجة على الشبكيات الأولية أحادية الذرة.

والتعميم على الحالات المعقدة بالشبكيات غير الأولية، يتبع المبدأ نفسه، وسوف يؤدي إلى استنتاجات نوعية مماثلة، ولكن بتعابير أكثر تعقيداً. يعطي تحويل فورييه

للشبكية مجموع الحددين:

$$(22) \quad FT \left[\sum_{n,m,l} \delta(\vec{r} - \vec{R} - \vec{u}(\vec{R})) \right] = \sum_{n,m,l} \exp(2\pi i \Delta \bar{k}) \exp[2\pi i \Delta \bar{k} \cdot \vec{u}(\vec{R})]$$

وبالنسبة للإزاحة الصغيرة، فيمكن تمديد المعادلة (٢٢)، لتشمل الرتبة

الأولى:

$$(23) \quad FT \left[\sum_{n,m,l} \delta(\vec{r} - \vec{R} - \vec{u}(\vec{R})) \right] = \sum_{n,m,l} \exp(2\pi \Delta \vec{k}) + \sum_{n,m,l} 2\pi \Delta \vec{k} \cdot \vec{u}(\vec{R}) \exp(2\pi i \Delta \vec{k} \cdot \vec{R})$$

الحد الأول هو نفسه كما في المعادلة (١٧)، والذي يحدد صف قمم الحيود؛ ويتم تحديد الموقع لكل قمة بالشبكية المعكوسة للتركيب البلوري المتوسط. وبالمقارنة بالبلورات اللامحدودة (اللامتناهية)، فإن قمة الحيود للبلورة اللامحدودة، تملك توزيعاً عريضاً، والذي يتم تحديده بشكل البلورة. ويصف الحد الثاني التشتت الانتشاري حول الانعكاس المحدد بالشبكية البلورية المعكوسة. وإذا أخذنا الانعكاس كـ g وكتبنا التالي:

$$(24) \quad \Delta \vec{k} = \vec{g} + \vec{q} \quad \text{and} \quad \vec{g} \cdot \vec{R} = 2n\pi$$

وفي حالة $|g| \gg |q|$ ، فإنه يمكننا إعادة كتابة حد التشتت الانتشاري كالتالي:

$$(25) \quad \sum_{n,m,l} 2\pi \Delta \vec{k} \cdot \vec{u}(\vec{R}) \exp(2\pi \Delta \vec{k} \cdot \vec{R}) \approx \sum_{n,m,l} 2\pi i \vec{g} \cdot \vec{u}(\vec{R}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R})$$

والمعادلة رقم (٢٥)، هي مجموع فورييه للإزاحات على طول الاتجاه g . والكثافة المتوقعة بهذه المعادلة، سوف تزداد بالتابع g^2 . ويحتوي التشتت الذري على عامل ديبي-والر Debye - Waller factor، الذي يصف إخماد (تثبيط) damping التشتت عالي الزاوية؛ بسبب الاهتزازات الحرارية. يؤدي توازن هذين الحدين إلى مساهمة قصوى للتشتت الانتشاري من الانحراف التركيبي من الشبكية البلورية المثالية [5].

إن التذبذبات من حجم محدود للبلورات النانوية تكون مرئية بوضوح في نمط الحيود المعروض في الشكل رقم (٦،٢). وقد تأتي الفروق الطفيفة (غير الملحوظة) في تذبذبات الشدة للانعكاسات المختلفة من عدة عوامل، تتضمن الارتخاء السطحي، والميل الصغير، وإنحاء كرة (مجال) إيوالد Ewald sphere، وتأثيرات التشتت المتعدد غير

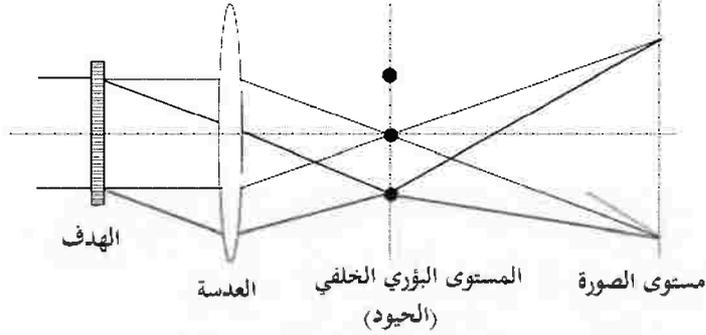
المهملة للذرات الثقيلة، مثل الذهب Au. ويمكن معالجة الارتخاء السطحي باستخدام التقريب المذكور أعلاه.

والخلاصة تتمثل في أننا وصفنا النظرية الحركية للتجمع الذري بالتمعن في التفاعل بين الترتيب فيما بين الذرات، والحجوم المحدودة، والتعديل التركيبي. وبشكل نوعي، توقعنا إيجاد عدة سمات في نمط الحيود لتجمع الذرات، بما في ذلك قيمة الكثافة القصوى من ترتيب الذرات، والتشتت الانتشاري من الشكل التخطيطي لتجمع الذرات، والتعديل التركيبي في شكل الإزاحات الذرية. إن خصائص التشتت الانتشاري من الشكل والإزاحات الذرية تكون مختلفة، بينما تكون دالة الشكل هي نفسها لجميع الانعكاسات، حيث إن للتشتت الانتشاري من الإزاحة الذرية توزيعاً مميزاً. ويمكن استخدام هذا الاختلاف في الدراسات التجريبية للتفريق بين هذين التأثيرين [5].

٦,٤ المجهر الإلكتروني عالي الوضوح

High-Resolution Electron Microscopy

يتم تشكيل صور المجهر الإلكتروني عالي الوضوح بإعادة توحيد الأشعة الحائدة من المستوى البؤري الخلفي لعدسات تشكيل الصورة (الشيئية) عند مستوى التصوير (انظر الشكل رقم ٦,٤). وبينما يسجل الحيود الإلكتروني معلومات هيكلية في الفضاء المعكوس، فإن التصوير الإلكتروني يعطي معلومات مباشرة حول التركيب الموضعي والمورفولوجيا بوضوح ذري قريب. وتكون المعلومات من المجهر الإلكتروني عالي الوضوح HREM متممة ومكملة للحيود الإلكتروني. وعلى أية حال، يتطلب تفسير صور المجهر الإلكتروني عالي الوضوح HREM معرفة تشكيل الصورة ودالة نقل التباين لعدسة تشكيل الصورة الإلكترونية.



الشكل رقم (٤، ٦). تشكيل صورة المجهر الإلكتروني عالي الوضوح، حيث يتشكل نمط الحيود الإلكتروني على مستوى بؤري خلفي للعدسة الشينية، وإعادة توحيد الأشعة الحائده لتشكيل الصورة.

للتراكيب النانوية الصغيرة جداً أو للأجسام ضعيفة التشتت، يكون الجهد الجسمي ضعيفا. وتحت هذه الشروط، وباتباع المعادلة (٢)، تعطى تقريبا دالة موجة الإلكترون الخارج بالتالي:

$$(26) \quad \phi_e(x, y, z) \approx 1 + in\lambda \bar{U}(x, y)$$

هنا:

$$(27) \quad \bar{U}(x, y) = \int_0^t U(x, y, z) dz$$

وهو الجهد الواقع (المسقط) على طول اتجاه الشعاع الإلكتروني. والجهد $U(x, y, z)$ ، هو المقاس بالانجستروم^{-٢} (انظر العلاقة بين U و V في المقطع ٣.١). ويكون الجهد U تابعا لفولطية تعجيل الإلكترون؛ بسبب التأثيرات النسبية. وغالباً ما تسمى المعادلة (٢٧) تقريب الطور الضعيف. وفي حالة $U \sim 10 \times 5$ أنجستروم^{-٢}، والطول الموجي للإلكترون $\lambda \sim 0.02$ أنجستروم، فإن المعادلة (٢٧) تكون تقريبا معقول بالنسبة للسلك $t > 100$ أنجستروم.

ويعتمد تباين صورة الإلكترون على بؤرة العدسة الشيئية وزيفها. ومن بين العديد من أشكال الزيغ، الزيغ الكروي C_s والزيغ اللوني، وهما السائدان في المجهر الإلكتروني النفاذ. وللنظر في تأثير هذين الزيغين (الفتحة وعدم التركيز على التصوير)، دعنا نبدأ بهدف الطور الجيبي الضعيف كالتالي:

$$(28) \quad \phi_e(x, y) \approx 1 + i\varepsilon \cos(2\pi qx)$$

إن تحويل فورييه للدالة الموجية هذه، هو دوال دلتا الثلاث التالية:

$$(29) \quad \phi_e(k_x, k_y) \approx \delta(k_x, k_y) + i\varepsilon[\delta(k_x - q, k_y) + \delta(k_x + q, k_y)]/2$$

لغرض المناقشة الآن، فسوف نحذف دالة الفتحة، وفي هذه الحالة، تُعطى

الدالة الموجية على المستوى البؤري الخلفي بالتالي:

$$(30) \quad \phi_f(k_x, k_y) \approx \{\delta(k_x, k_y) + i\varepsilon[\delta(k_x - q, k_y) + \delta(k_x + q, k_y)]/2\} \exp(i\chi(k_x, k_y))$$

هنا:

$$(31) \quad \chi(k_x, k_y) = [k_x^2, k_y^2] \left[\frac{C_s \lambda^2}{2} [k_x^2 + k_y^2] + \Delta f \right]$$

إزاحة الطور المقدمة بالزيغ الكروي (C_s) من عدسات تشكيل الصورة وفقدان

البؤرة (Δf defocus). والصورة الإلكترونية، هي تحويل فورييه من المعادلة (٣٠):

$$(32) \quad \phi_i(x) = 1 - \varepsilon \cos(2\pi qx) \sin \chi(q) + i\varepsilon \cos(2\pi qx) \sin \chi(q)$$

ومن هذه يمكننا الحصول على كثافة الصورة:

$$(33) \quad \begin{aligned} I(x) &= [1 - \varepsilon \cos(2\pi qx) \sin \chi(q)]^2 + \varepsilon^2 \cos^2(2\pi qx) \sin^2 \chi(q) \\ &= 1 - 2\varepsilon \cos(2\pi qx) \sin \chi(q) + \varepsilon^2 \cos^2(2\pi qx) \\ &\approx 1 - 2\varepsilon \cos(2\pi qx) \sin \chi(q) \end{aligned}$$

ويكون التقريب لمقدار ε الصغير، بناء على فرضية جسم الطور الضعيف. توضح المعادلة (٣٣)، بالإضافة إلى سعة الموجة الأصلية، أن تعديل كثافة الصورة يعتمد أيضاً على دالة جيب الطور الزائغ. ويعطي الفرق بين الكثافات الصغرى والكبرى تباين الصورة. ويتم الحصول على التباين الأقصى بمحاذاة $\sin \chi(q) = 1$ أو $\chi(q) = \pi/2$ ، وفي هذه الحالة يكون $I_{Max} - I_{Min} = 4\varepsilon$. ودالة نقل التباين، هي نسبة الفرق بـ $\sin \chi(q) \neq 1$ ، والمعروفة بالتالي:

$$CTF = \frac{I_{Max} - I_{Min}}{(I_{Max} - I_{Min})_{MAX}} = \frac{|4\varepsilon \sin \chi(q)|}{4\varepsilon} = |\sin \chi(q)| \quad (34)$$

وهكذا يتم وصف خواص تصوير العدسة الشيئية بدالة نقل التباين (CTF). ونظراً لأن دالة نقل التباين CTF مستقلة عن الجسم، فهي توفر آلية ملائمة لفهم عملية التصوير والتباين. وللجسم ذي الترددات العديدة، تعطي دالة نقل التباين CTF الإسهام النسبي لكل تردد، إلى الصور النهائية في التصوير المترابط. ويتم الحصول على التباين الأقصى عندما تكون إزاحة الطور تساوي $\pi/2$ ، ويتحقق التباين الأمثل لترددات كثيرة قدر الإمكان. والشرط لتحقيق هذا التباين، يُعرف ببؤرة شيرزير Scherzer، ويتم الحصول عليه في ظل الشروط التالية لزاوية الفتحة α وفقدان البؤرة Δf :

$$\alpha_{opt} = 1.41 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{1/4}; \Delta f_{opt} = -(C_s \lambda)^{1/2} \quad (35)$$

يُعطى نصف الاتساع (العرض) لكثافة الصورة لجسم نقطي في بؤرة شيرزير بالتالي:

$$\delta_h = 0.43 (C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (36)$$

ويستخدم هذا في أغلب الأحيان كمقياس لدرجة وضوح المجهر الإلكتروني. بالنسبة لـ $C_s = 0.5$ مم، و $\lambda = 0.025$ أنجستروم، و $\delta = 1.28$ أنجستروم. ويعتمد الطول البؤري للعدسات الإلكترونية على طاقة الإلكترون. ويأتي الزيغ اللوني من انتشار طاقة الإلكترون المحدودة، وتقلبات تيار العدسة الشبئية، وعدم استقرار الجهد العالي. وجميع هذه تقدم دالة تضمينية envelope function، إلى دالة نقل التباين:

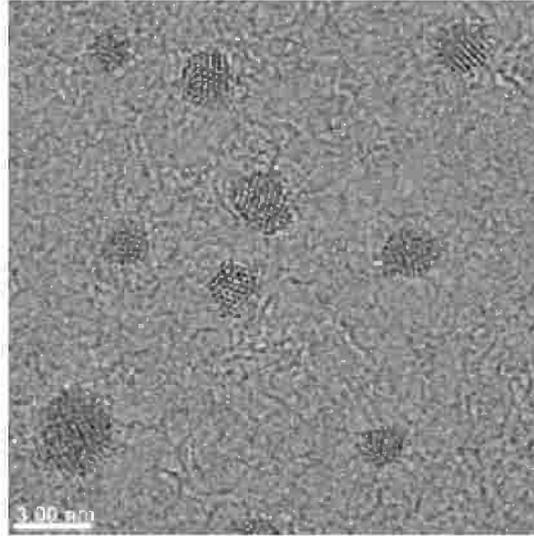
$$K_C = \exp\left[-\left(\frac{q}{\Lambda}\right)^2\right] \quad (37)$$

وهنا Λ دالة في معامل الزيغ اللوني، وانتشار الطاقة، وتيار العدسة، ودوال الجهد العالي.

يعرض الشكل رقم (٦.٥) صورة عالية الوضوح لجسيمات الذهب النانوية، المسجلة في شرط بؤرة شيرزير. وكانت الصورة مسجلة باستخدام مجهر الأنجستروم الواحد، في معمل لورنس بيركلي Lawrence Berkeley [15]. الجهاز الأساسي المعدل ماركة فليبس Philips CM300FEG/UT والـ TEM، مزود بمصدر إلكترون انبعث المجال، وعدسة شبئية مزدوجة فائقة، وزيغ كروي منخفض ($C_s = 0.65$ مم)، ودرجة وضوح أصلي من ١.٧ أنجستروم. ويتراوح حجم الجسيمات من ٢ إلى ٣ نانومتر، حيث كانت الجسيمات مدعمة على فيلم كربون رقيق.

التقنية الأخرى من التصوير الإلكتروني عالي الوضوح، هي المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح (STEM) scanning transmission electron microscopy. في المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح STEM، يتم تركيز الإلكترونات في مسبار صغير جداً، ويتم مسحها ضوئياً عبر العينة. ويتم الكشف عن الإلكترونات المشتتة بالعينة لتشكّل الصورة. وتتناسب كثافة الصورة تقريباً مع مربع العدد الذري Z^2 . وإذا كانت

الإلكترونات تشتتت في زوايا كبيرة فقط ، فإنه يتم الكشف عنها باستخدام كاشف المجال المظلم الحلقي عالي الزاوية (HAADF).



الشكل رقم (٦,٥). صورة عالية الوضوح لجسيمات الذهب النانوية، بحجم ٢-٣ نانومتر، تحت شرط بؤرة شيرزير. تكشف صورة التحليل (التبين) الذري المباشر بوضوح عن تنوع التراكيب من بلورة وحيدة، إلى جسيمات مزدوجة.

٦,٥ التحليل التجريبي Experimental Analysis

٦,٥,١ تسجيل نمط الحيود التجريبي

Experimental Diffraction Pattern Recording

إن الإعداد الأمثل للحيود الإلكتروني الكمي ، هو مزيج من نظام إضاءة مرن ، ومرشح تصوير ، ومصفوفة من كاشفات ثنائية الأبعاد بمدى ديناميكي كبير. ويمكن تحقيق نماذج الحيود الثلاثة ، الموصوفة في المقطع ٦,٢ ، من خلال نظام مكثف بثلاث عدسات. وحالياً ، تعرض كل من مجاهر JEOL (JEOL) ، الولايات المتحدة الأمريكية) وزايس Zeiss هذه الإمكانيات. ويستخدم حالياً نوعان من مرشحات الطاقة :

أحدهما مرشح الطاقة أوميغا- Ω ، داخل العمود، والآخر مرشح تصوير جاتان Gatan بعد العمود (GIF) [18]. ولكل منهما مزاياه الخاصة. فالمرشح- Ω داخل العمود، يأخذ الميزة الكاملة لعدسات العينات البعدية (أو ما بعد العينات) للمجهر الإلكتروني، ويمكن أن يُستخدم بالدمج مع كاشفات، مثل أغشية أو ألواح التصوير (IP)، بالإضافة إلى الكاميرا ذات الجهاز المزدوج الشحنة CCD. الخصائص المهمة للمرشحات، في حيود الإلكترون، هي التشويه الهندسي، والتساوي اللوني (تساوي في درجة الألوان) isochromaticity، والقبول الزاوي [19]. إن التشويه الهندسي يُعقد المقارنة بين التجربة والنظرية، والأفضل تصحيحها بالتجربة. يعرف التساوي اللوني مدى طاقات الإلكترون لكل موقع من مواقع الكاشف. ومثاليًا، يجب أن يكون التساوي اللوني، هو نفسه عبر مساحة الكاشف الكاملة. ويعرف المدى الأقصى لزاويا الحيود، التي يمكن تسجيلها على الكاشف بدون فقدان كبير في التساوي اللوني بواسطة القبول الزاوي.

تشمل كاشفات الإلكترون ثنائية الأبعاد الحالية كاميرات ذات جهاز مزدوج الشحنة CCD، وألواح تصوير IP. وقد تم قياس أداء الكاميرا ذات الجهاز المزدوج الشحنة CCD، وألواح التصوير IP؛ لتسجيل حيود الإلكترون [20]. وكل منهما يكون خطيا مع مدى ديناميكي كبير. وفي مدى الجرعة المنخفضة، تكون الكاميرا ذات الجهاز المزدوج الشحنة CCD محدودة بالتيار المظلم، وضوضاء قارئ الكاميرا ذات الجهاز المزدوج الشحنة CCD. وتضع ضوضاء القارئ حدا على أي من المعلومات يمكن أن تُستعاد من الصور المسجلة، إذا كانت الكاميرا ذات الجهاز مزدوج الشحنة CCD محدودة الوضوح. ولألواح التصوير IP أداء أفضل في مدى الجرعة المنخفضة؛ بسبب التيار المظلم المنخفض، وضوضاء القارئ من المضخم أو المضاعف الضوئي. وللجرعة المتوسطة والعالية، تكون ألواح التصوير IP محدودة بالضوضاء الخطية؛ بسبب

الاختلاف الحبيبي في الفوسفور، وعدم الاستقرار في نظام القارئ. إن الكاميرا ذات الجهاز المزدوج الشحنة CCD محدودة بالضوضاء الخطية في صورة الكسب أو الاكتساب، والتي يمكن أن تُصنع صغيرة جداً باستخدام التوسيط. وهناك شكوك في اتساق (تمائل) الجهاز مزدوج الشحنة CCD؛ بسبب اعتماده على صورة الكسب، مثل الملتقطة بالمجهر الإلكتروني. ويتفاوت أداء الجهاز مزدوج الشحنة CCD أيضاً من كاميرا إلى أخرى، الأمر الذي يجعل التوصيف الفردي ضرورياً.

يمكن تقدير الضوضاء في البيانات التجريبية باستخدام قياس كفاءة الكاشف الكمية (DQE) للكاشف:

$$\text{var}(I) = mgI / DQE(I) \quad (38)$$

هنا I هي الكثافة التجريبية المقدرة، و var ترمز إلى التباين، و m عامل الخلط المعرف بدالة الانتشار النقطية، و g الكسب من الكاشف [20]. وتسمح هذه الصيغة بتقدير التباين في الكثافة التجريبية، بمجرد معرفة كفاءة الكاشف الكمية DQE، وهو مفيد خصوصاً في مطابقة χ^2 ، حيث يستخدم التباين كالوزن أو كالثقل.

٢, ٥, ٦ مشكلة الطور والانقلاب The Phase Problem and Inversion

في التقريب الحركي، تتناسب الموجة الحائدة مع تحويل فورييه للجهد لمعادلة رقم (٩). وإذا كان كل من السعة وطور الموجة معروفين، فحينئذ يمكن إعادة بناء الصورة، والتي تكون متناسبة مع جهد الجسم المسقط (الواقع). وفي تسجيل نمط الحيود - على أية حال - ما يتم تسجيله، هو مربع سعة الموجة الحائدة، في هذه الحالة يُفقد الطور، ويعرف الطور المفقود بمشكلة الطور. وفي حالة الحيود الحركي، يمنع الطور المفقود إعادة بناء جهد الجسم بتشديد فورييه العكسي. ويتم الاحتفاظ بالطور في التصوير، حتى يصل إلى الحد الأقصى من المعلومات. وفي التصوير الإلكتروني، يُعاد

توحيد الموجات المشتتة لتشكيل الصورة، عن طريق التحويل بواسطة العدسة وكثافة الصور هي التي تسجل، وليس الحيود. التعقيد في التصوير، هو زيغ العدسة، حيث إن الزيغ الكروي يقدم طورا إضافيا للموجة المشتتة. ويتذبذب هذا الطور بسرعة، كلما زادت زاوية التشتت. وإضافة إلى ذلك، فالزيغ اللوني وانتشار الطاقة المحدود من مصدر الإلكترون، يفرض تثبيط موجة تضمينية لدالة تحويل التباين CTF (المقطع ٦.٤)، ويحد من مرور المعلومات عالية الوضوح خلال العدسة. وكنتيجة لهذا، يتم فقدان طور الموجات المشتتة بـ $1 \text{ \AA}^{-1} > \sin \theta/\lambda$ عادة في صور الإلكترون، ويكون وضوح الصورة ~ 1 أنجستروم لأفضل المجاهر المتوفرة حالياً. ويعد استرجاع الطور موضوعا ذا اهتمام عظيم في كل من حيود الأشعة السينية والإلكترون. وإذا أمكن إيجاد طور نمط الحيود، فحينئذ يمكن أن تتشكل الصورة بدون عدسة.

لم يكن الطور المفقود في الحيود الإلكتروني، هو العقبة الرئيسة نحو تطبيقه، والسبب في ذلك، هو أن تصوير الإلكترون- المعظم تطبيقات الحيود الإلكتروني- والإلكترونات، يكون مشتتاً متضاعفاً. والطور المفقود هو طور دالة الموجة الخارجة، ولن يكون عكس دالة الموجة الخارجة من جهد الجسم بسيطاً، مثل تحويل فورييه المعكوس. وتم تطوير النظرية من قبل مجموعتي بحث (سبينس Spence في جامعة ولاية أريزونا وألين Allen في أستراليا) اللتين عرضتا مبدأ العكس باستخدام مجموعات بيانات السمك المتعدد، والاتجاهات، وتداخل (تراكب) حيود إلكترون مترابط (متماسك) [21]. يعتمد الانقلاب على مصفوفة التشتت، التي تربط بين الموجة المشتتة والموجة الساقطة. ويمكن أن تشتق هذه المصفوفة بطريقة مستندة على طريقة موجة بلوخ Bloch، والتي لها حد قطري من الأسس الناتجة من القيم الذاتية والسمك. ويتم تحديد شدة حيود الإلكترون بمعاملات كل عناصر مصفوفة التشتت. وباستخدام خواص مصفوفة التشتت (التماثلية والوحدوية unitarity)، يمكن الحصول على مجموعة أكثر

تحديداً من المعادلات اللاخطية من هذه البيانات. ويعطي حل هذه المعادلات معلومات الطور المطلوبة، ويسمح بتحديد جهد البلورة (المسقط أو الواقعة) بالانعكاس [22].

لتوصيف تركيب المواد، وفي العديد من الحالات، يكون تركيب المواد معروفاً تقريباً، والذي يتم تحديده، هو المواقع الذرية الدقيقة، وحجوم خلية وحدة التركيب. ويمكن استنباط هذه البارامترات بطريقة أكثر فاعلية، باستخدام تقنية التصفية أو التحسين [23]. والحقيقة المهمة الأخرى، هي أن طور جهد الجسم يتم احتواؤه فعلياً في نمط الحيود، من خلال تداخل الإلكترون، عندما تشتت الإلكترونات بشكل مرن لمرات متعددة [24].

للتراكيب النانوية، مثل أنابيب الكربون النانوية الموضوعة أفقياً، فإن عدد الذرات يكون منخفضاً على طول اتجاه الشعاع الإلكتروني الساقط. وللتقريب الجيد، يمكن أن يُعالج الحيود الإلكتروني حركياً. وللعديد من التراكيب النانوية أيضاً تركيب معقد. والنمذجة، كالمطلوبة في أسلوب التنقية، تكون صعبة بسبب نقص المعرفة عن التركيب، وحينئذ يصبح الطور المفقود قضية مهمة. ولحسن الحظ، يكون استرداد الطور المفقود أسهل فعلياً بالنسبة للأجسام غير الدورية، عنه بالنسبة للبلورات الدورية. وسيتم وصف المبدأ والتقنية لاسترداد الطور لاحقاً.

٦,٥,٣ فرط عينة الحيود الإلكتروني واسترداد الطور للمواد النانوية

Electron Diffraction Oversampling and Phase Retrieval for Nanomaterials

إن استرداد طور الإلكترون يستخدم مسباراً إلكترونياً مترابطاً. وتشكيل مسبار إلكتروني مترابط في نمط حيود إلكترون المساحة النانوية NED يتبع المبدأ نفسه، كما في تشكيل مسبار المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح STEM، لكن في هندسة بصرية عكسية. وفي المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح STEM، يتم جلب الإضاءة المترابطة المتوازية إلى البؤرة بالعدسة الشيئية الإلكترونية. فرق الطور الناتج من زيبغ العدسات، وفقدان

البؤرة، وزاوية التقارب، يحدد حجم المسبار الإلكتروني وشكله. وفي نمط حيود إلكتروني المساحة النانوية NED، فإن مسبار ممرّكز (بعُدسة المكثف) عند المستوى البؤري الأمامي للعدسة قبل الشيئية؛ يكون مصوّراً في شعاع متوازٍ تقريباً. وبسبب زيغ العدسة، يتم تصوير الأشعة في زوايا مختلفة إلى المحور البصري في مسافات مختلفة. وللتراكيب النانوية الصغيرة، مثل أنابيب الكربون النانوية، يتم وصف الحيود الإلكتروني جيداً بالتقريب الحركي. وعند زاوية تشتت صغيرة، تكون موجة الإلكترون المشتتة عبارة عن مجموع الموجات المشتتة على حجم التركيب:

$$(39) \quad \phi_s(\bar{k}) \approx \int [1 + i\pi\lambda U(\bar{r}')] e^{-2\pi i\bar{k}\cdot\bar{r}'} \phi_0(\bar{r}') d\bar{r}' = \phi_0(\bar{k}) + i\pi\lambda \int U(\bar{r}') e^{-2\pi i\bar{k}\cdot\bar{r}'} \phi_0(\bar{r}') d\bar{r}'$$

وهنا $U(\bar{r})$ ، هو جهد التفاعل المعرف في المقطع ٣.١ و \bar{k} ، متجهة الموجه المشتتة. ويتم تشكيل دالة الموجة الإلكترونية المضاءة $\phi_0(\bar{r})$ بالعدسة الإلكترونية كالموصوفة أعلاه، والمعلومات عن التركيب موجودة في الحد الثاني. ولإضاءة موجة مستوية مثالية، يمكن التعبير عن شدة حيود الإلكترون من خلال تحويل فورييه للجهد $U(\bar{k})$ كالتالي:

$$(40) \quad I(\bar{k}) \approx \delta(\bar{k}) + (\pi\lambda)^2 |U(\bar{k})|^2$$

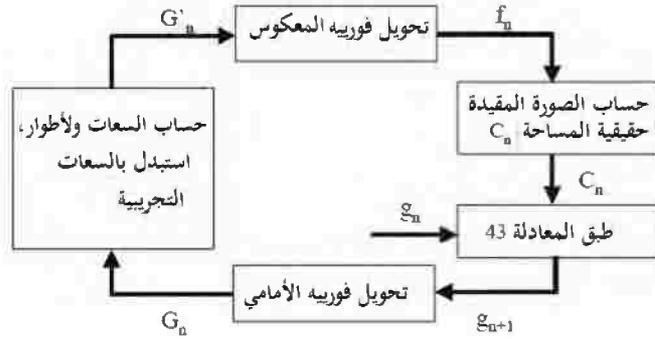
للتراكيب النانوية المحدودة، تكون شدة الحيود مستمرة في الفضاء المعكوس. وباستخدام مزيج من حيود إلكتروني المساحة النانوية NED المترابط، واسترداد الطور، قمنا للمرة الأولى بتوضيح أن التحليل (التبين) الذري، يمكن أن يتحقق من شدة الحيود بدون عدسة تصوير [25]. واستخدمت هذه التقنية لتصوير التركيب الذري لأنبوب الكربون النانوي ثنائي الجدار (DWNT). نمط الحيود الإلكتروني من أنبوب الكربون النانوي ثنائي الجدار DWNT مفرد تم تسجيله وضبط طوره. إن التحليل محدود

بشدة الحيود، حيث كان التحليل المتحصل عليه لأنبوب الكربون النانوي ثنائي الجدار DWNT ١ أنجستروم، من مجهر الوضوح الاعتباري ٢.٣ أنجستروم.

يستند مبدأ استرداد الطور لجسم متموضع (موضعي) على نظرية العينّة. ولجسم متموضع بحجم S ، يكون تردد العينّة الأدنى (تردد نيكويست Nyquist) في الفضاء المعكوس، هو $1/S$. إن العينّة بتردد أصغر (فرط العينّة)، تُزيد مجال الرؤية. والدوال الموجية في ترددات فرط العينات هذه، تكون عبارة عن مزيج من الدوال الموجية المختبرة في تردد نيكويست. وبسبب هذا، يتم الاحتفاظ بمعلومات الطور في شدة حيود فرط العينات، ويمكن تحقيق فرط العينّة فقط للجسم المتموضع. إن تردد العينّة الأصغر للبلورة الدورية، هو تردد نيكويست. ويعمل إجراء ضبط الطور التكراري، بفرض سعة نمط الحيود في الفضاء المعكوس، والشروط الحدية في الفضاء الحقيقي. وكان أول تطوير لهذا الإجراء من قبل فينوب Fienup [26]، وتم تحسينه بدمج القيود الأخرى، مثل التماثل [27]. ويظهر أسلوب التصوير الحيودي أو التصوير من شدة الحيود، لحل العديد من الصعوبات التقنية في التصوير التقليدي للأجسام غير الدورية، من الصعوبات مثلاً، حد الوضوح بزيف العدسة، وانحراف العينّة، وعدم استقرار الجهاز، والتباين المنخفض في الصور الإلكترونية.

ويتم عمل إجراء استرداد الطور بالبدا بالبدء بالسعة المقاسة من تحويل فورييه والأطوار العشوائية، حيث يتم حساب وتعديل تقدير الجهد الواقع (المسقط)؛ لاستيفاء قيود الفضاء الحقيقي، ويُستبدل الجهد المعدّل بتحويل فورييه والسعات المحسوبة بقيمتها المقاسة. ويتم تكرار هذا الإجراء، حتى يتم العثور على حل منسجم ذاتياً من الجهد. ويتم الحصول على السعات من تحول فورييه للجهد، استناداً على المعادلة (٤٠). وهناك قيودان رئيسان يمكن استخدامهما لاسترداد الطور الإلكتروني، أحدهما هو الشكل التقريبي للجسم من تصوير منخفض الوضوح، والآخر هو

الشكل اليقيني أو الإيجابي. وخارج الصورة، نفترض أن الجهد الواقع (المسقط) ثابت، والذي يعمل كداعم. ومن المفترض أن يكون الجهد الواقع موجب (الإشارة). وسوف نستخدم خوارزمية الخرج- الدخل الهجينة المعدلة (HIO)، الملخصة من قبل ميلان Millane وسترود Stroud [27] ؛ لاسترداد الطور التكراري. إن مبدأ التشغيل لهذه الخوارزمية موضح في الشكل رقم (٦,٦)، ويبدأ الإجراء بصورة مقدره f_n ، وبحسب الصورة المقيد C_n ، ويتم تطبيق القيد الداعم باستخدام:



الشكل رقم (٦,٦). مخطط رسم الخطوات المتتالية (كشف المتابعة) لخوارزمية الخرج والدخل الهجينة لاسترداد الطور التكراري. (من المرجع [273]).

$$(41) \quad C_n(\bar{k}) = 0, \bar{r} \in S$$

و

$$(42) \quad C_n(\bar{k}) > 0, \text{ and real } \bar{r} \in O$$

حيث S و O يرمزان لمناطق الدعم والجسم. ومن الصورة الابتدائية والصورة المقيدة المحسوبة C_n ، يتم اشتقاق دالة المشغل (المضخم الحافظ) g_{n+1} :

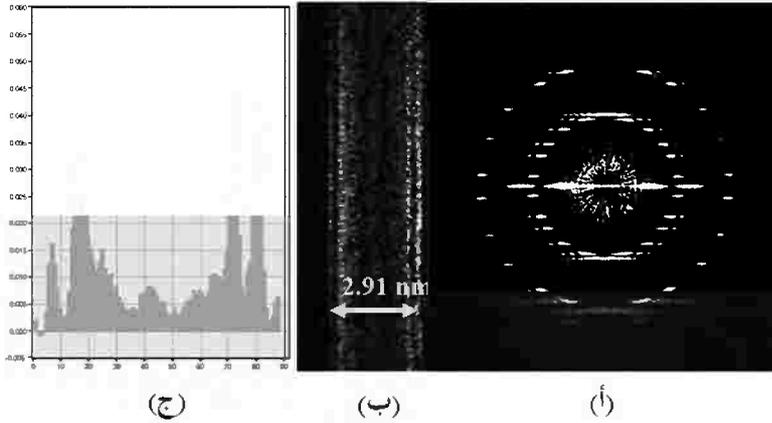
$$(43) \quad g_{n+1}(\bar{r}) = \begin{cases} f_n(\bar{r}) & \text{if } |C_n(\bar{r}) - f_n(\bar{r})| < \varepsilon \\ g_n(\bar{r}) + \beta P[C_n(\bar{r}) - f_n(\bar{r})] & \text{if } |C_n(\bar{r}) - f_n(\bar{r})| > \varepsilon \end{cases}$$

وعندما يتم دمج طور دالة المشغل (المضخم الحافز) هذه مع بيانات السعة التجريبية، فإنها تُنتج الصورة f_{n+1} ، التي تكون أكثر استيفاء لقيود الفضاء الحقيقي من الصورة الأصلية f_n . والبديل أن يأخذ التالي:

$$(44) \quad g_{n+1}(\bar{r}) = C_n(\bar{r})$$

لإعطاء خوارزمية تخفيض الخطأ (ER). وقد وجد أنه غالباً ما يكون من المفيد خلط خوارزمية الخرج-الدخل الهجينة المعدلة HIO، مع تكرارات قليلة من خوارزمية تخفيض الخطأ ER. ووجدنا أن خوارزمية تخفيض الخطأ ER، تتسم بالكفاءة في أغلب الأحيان عند المرحلة الابتدائية من التكرار، ولكن خوارزمية الخرج-الدخل الهجينة المعدلة HIO، تكون أقل كفاءة عند تكرارات المرحلة المتأخرة.

يعرض الشكل رقم (٦.٧) إعادة تركيب أنبوب كربون نانوي صغير، ثنائي الجدار DWNT من نمط الحيود الإلكتروني المسجل. وتشتت الكربون يكون ضعيفاً جداً عموماً بالنسبة لتصوير التركيب الذري مباشرة في المجهر الإلكتروني. ويتجنب التصوير الحيودي هذه المشكلة عن طريق تسجيل نمط الحيود، الذي له نسبة إشارة إلى الضوضاء أفضل من الصورة؛ بسبب التركيب المرتب جداً (الخلزوني) لأنابيب الكربون النانوية. إن تفاصيل تركيب الأنابيب مرئية بوضوح، وتعرض صورة الجهد الجانبية نوع المعلومات التي يمكن الحصول عليها من الصورة المعاد تركيبها.



الشكل رقم (٦,٧). (أ) صورة الإلكترون المسجلة لأنابيب الكربون النانوية ثنائية الجدار مفردة. (ب) الصورة المعاد تركيبها باستخدام خوارزمية الخرج- الدخول الهجينة المعدلة HIO. (ج) شكل الجهد المعاد تركيبه متوسط على الجزء الأوسط من الصورة، الشكل الجانبي يكون منسجماً مع أنبوب مجوف متمركز.

٦,٦ التطبيقات Applications

٦,٦,١ تحديد تركيب الأنابيب الكربونية النانوية أحادية الجدار

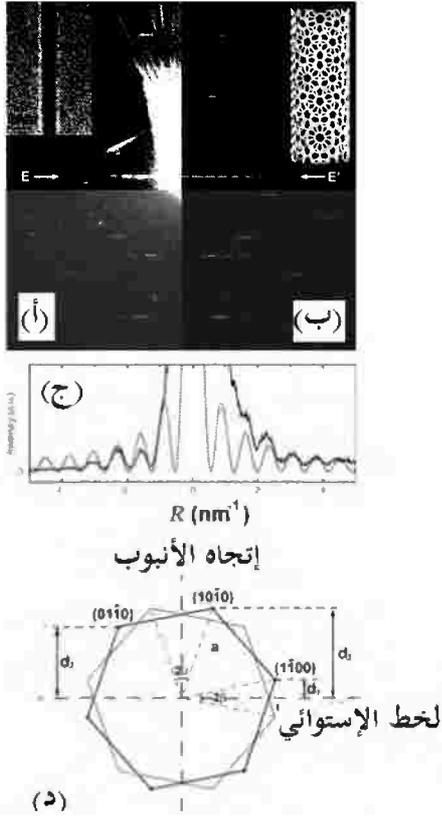
Structure Determination of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes

للتراكيب البسيطة، مثل الأنابيب الكربونية النانوية أحادية الجدار، يمكن تحديد التركيب بشكل فريد من نمط الحيود بمفرده. لقد جذبت أنابيب الكربون النانوية اهتماماً استثنائياً؛ بسبب خواصها الفيزيائية الفريدة، من التركيب الذري إلى الخواص الإلكترونية والميكانيكية، منذ أن قام إيجاما Iijima بعرض صورة المجهر الإلكتروني النفاذ TEM عالي الوضوح لأول مرة، والحيود الإلكتروني للأنابيب الكربونية النانوية متعددة الجدار [28]. ويمكن اعتبار الأنابيب الكربونية النانوية أحادي الجدار SWNT طبقة وحيدة من الجرافيت، التي تم لفها على شكل تركيب أسطواني. وبوجه عام، يكون الأنابيب حلزونية باتجاه كيرالي (n, m) chiral معرف بـ $\bar{c} = n\bar{a} + m\bar{b}$ حيث \bar{c} ،

محيط الأنبوب، وكل من \bar{a} ، \bar{b} ، هما متجه الوحدة لصفيحة (لرقاقة) الجرافيت. والسمة البارزة المميزة، هي أن الأنابيب بـ $n - m = 3l$ (عدد صحيح) تكون فلزية، بينما الأنابيب الأخرى شبه موصلة [29]. وهذه الخاصية غير العادية، بالإضافة إلى الاستقرار الظاهرية، قد جعلت أنابيب الكربون النانوية مادة جذابة لبناء الأجهزة الإلكترونية النانومترية. كما تمتلك الأنابيب الكربونية النانوية أحادية الجدار النامية، تشتت (انتشار) الكيرالية والأقطار. ومن هنا، تظهر قضية حرجة في تطبيقات أنبوب الكربون النانوي، وهي تحديد تركيب الأنبوب الفردي وارتباطه بخواص الأنبوب، ويستلزم هذا مسبارا تركيبيا يمكن تطبيقه إلى الأنابيب النانوية الفردية.

لقد قام جاو Gao وآخرون بتطوير تقنية تحديد التركيب الكمي للأنابيب الكربونية النانوية أحادية الجدار SWNTs، باستخدام حيود إلكترون المساحة النانوية [30]. واقترن هذا بتفسير نمط الحيود الإلكتروني المحسن؛ مما يسمح بتحديد كل من القطر والزاوية الكيرالية chiral angle، ومن ثم المتجه الكيرالي (m, n) للأنبوب الكربوني النانوي أحادي الجدار الفردي. وكانت الأنابيب الكربونية النانوية المدروسة منمأة بترسيب البخار الكيميائي. وتم تنفيذ رصد المجهر الإلكتروني النفاذ باستخدام مجهر إلكتروني نفاذ ماركة JEOL2010F، بجهد عالٍ ٢٠٠ كيلو إلكترون فولت.

ويعرض الشكل رقم (٦,٨) نمط الحيود من الأنبوب الكربوني النانوي أحادي الجدار. والسمات الرئيسة لهذا النمط، هي: (i) تذبذب استوائي قوي نسبياً، يكون عمودياً على اتجاه الأنبوب. و(ii) بعض خطوط الحيود الضعيفة جداً من صفيحة الجرافيت، وتكون مستطالة في اتجاه عمودي على اتجاه الأنبوب [31]. وفي هذه الحالة، تكون كثافة خطوط الحيود ضعيفة جداً. وفي الإعداد التجريبي، تكون الكثافة الأقوى من واحد بكسيل، تقريباً ١٠ تحللات نبضية، والتي تقابل أو تناظر ~ ١٢ إلكترونات.



يتم تحديد قطر الأنبوب من التذبذب الاستوائي، بينما يتم تحديد الزاوية الكيرالية بقياس المسافات من خطوط الحيود إلى الخط الاستوائي، والتفاصيل كالتالي. يتم وصف الحيود لأنبوب الكربون النانوي أحادي الجدار جيداً بنظرية الحيود الحركي

(المقطع ٦,٣). والتذبذب الاستوائي في تحويل فورييه من تركيب حلزوني ، مثل أنبوب الكربون النانوي أحادي الجدار ، هو دالة بسل Bessel بـ $n = 0$ صفر ، والتي تعطي التالي :

$$(45) \quad I_0(X) \propto J_0^2(X) \propto \left| \int_0^{2\pi} \cos^{X \cos \Omega} d\Omega \right|^2$$

وهنا $X = 2\pi R r_0 = \pi R D_0$ ، و R ، المتجه المعكوس الذي يمكن قياسه من نمط الحيود ، و D_0 ، هو قطر الأنبوب الكربوني النانوي أحادي الجدار. ونستخدم الموقع $J_0^2(X)$ بالحد الأقصى ($X_n, n = 0, 1, 2, \dots$) ؛ لتحديد قطر الأنبوب. ومع أول عدة حدود قصوى مشبعة وصعبة ، يمكن استخدام X_n/X_{n-1} لتحديد العدد N لكل حد أقصى في التذبذب الاستوائي. وهكذا ومن خلال مقارنة التذبذب الاستوائي التجريبي مع قيم X_n ، يمكن تحديد قطر الأنبوب بشكل فريد.

ويتم تمعن الشكل رقم (٦,٨ (د)) لقياس الكيرالية من نمط الحيود ، والذي يوضح هندسة نمط حيود أنبوب الكربون النانوي أحادي الجدار استناداً على الحيود من صفائح الجرافيت من أعلى لأسفل. والمسافات D_1, D_2, D_3 ذات علاقة بالزاوية الكيرالية α وبالتالي :

$$(46) \quad \begin{aligned} d_1 + d_2 &= d_3, \\ \alpha &= a \tan a \tan\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{d_2 - d_1}{d_3}\right) = a \tan(\sqrt{3} \cdot \frac{d_3 - d_2}{d_2 + d_3}), \\ \text{or } \beta &= a \tan(\sqrt{3} \cdot \frac{d_1}{d_2 + d_3}) = a \tan(\sqrt{3} \cdot \frac{d_3 - d_2}{d_2 + d_3}). \end{aligned}$$

لا تتأثر هذه العلاقات بزواوية إمالة الأنبوب (انظر أدناه). ونظراً لأن d_2 و d_3 تقابل خطوط الحيود ذات الشدة القوية نسبياً ، وبعيداً عن الخط الاستوائي ، فإنها تستخدم في دراستنا بدلاً من d_1 وذلك لتخفيض الخطأ ، ويمكن قياس المسافات بدقة من

الأشكال الرقمية. وتشير التقديرات إلى أن الأخطاء تكون أصغر من ١٪ بالنسبة لتحديد القطر، وأصغر من ٠,٢° للزاوية الكيرالية.

وباستخدام الطرائق المذكورة أعلاه، أعطى أنبوب الكربون النانوي أحادي الجدار نمط الحيود المبين في الشكل رقم (٦,٨)، والذي تم تحديد قطره بـ ١,٤٠ نانومتر ($0.2 \pm$ نانومتر)، وزاويته الكيرالية $16.9^\circ (\pm 0.2^\circ)$ ، ومن بين المتجهات الكيرالية الممكنة، كان أفضل تطابق، هو (١٤,٦)، الذي له قطر ١,٣٩ نانومتر، وزاويته الكيرالية 17.0° ، والبديل الأقرب هو (١٥,٦)، قطره ١,٤٦ نانومتر، وزاويته الكيرالية 16.1° ، وهي وراء نطاق الخطأ التجريبي بدرجة جيدة. ويرسم الشكل رقم (٦,٨ ب) نمط الحيود المحاكي لأنبوب الكربون النانوي أحادي الجدار (١٦,٤)، من نموذج التركيب الموضح في الشكل. ويبين الشكل رقم (٦,٨ ج) مقارنة بين الشدة الاستوائية للتجربة والمحاكاة، وتُظهر هذه النتائج توافقاً ممتازاً.

٦,٦,٢ تركيب العناقيد النانوية الصغيرة المدعمة والتناضد

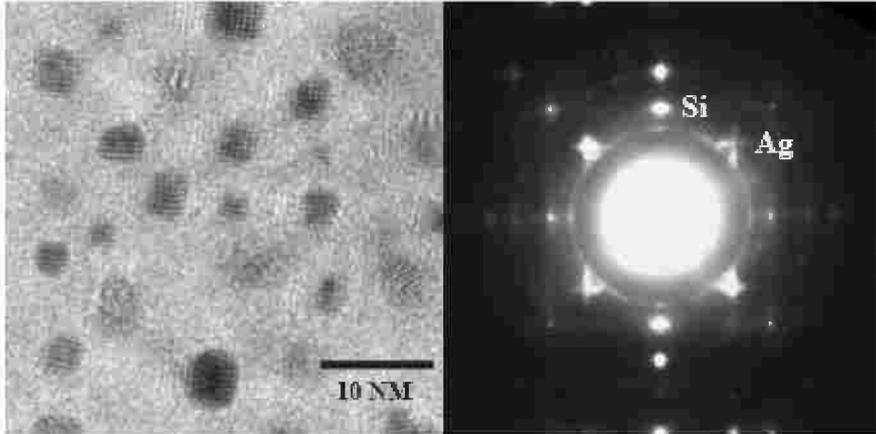
Structure of Supported Small Nanoclusters and Epitaxy

لقد لاقت مؤخراً تراكمات مجزأة نانوية في أشكال عناقيد، ونقاط، وأسلاك اهتماماً كبيراً لخواصها الميكانيكية والبصرية والانتقالية، المعتمدة على الحجم والتركيز، وينصب التركيز على تشييد التراكيب النانوية للأشكال المرغوبة بتوزيعات حجم ضيقة. وتناضد أو تنضيد (التناضد: طريقة ترسيب طبقة متبلورة منتظمة على ركيزة متبلورة) العناقيد أو البلورات النانوية على الركائز البلورية، يعطي الشكل طاقة سطح فاصل منخفضة؛ مما يؤدي إلى تعزيز الاستقرار، وتحكم أفضل في الخواص الإلكترونية البينية. وعلى المستوى النانومتري، يتم تحديد شكل التوازن العنقودي أيضاً بالسطح، والسطح الفاصل، وطاقات الإجهاد. والتحدي، بناء على ذلك، هو كيف يتم تحديد تركيب العناقيد الفردية. إن الحالة المسلط عليها الضوء أدناه على الفضة Ag،

والسيليكون Si (100) مأخوذة من العمل التجريبي للي Li وآخرين في جامعة إلينويز Illinois، شامبين أوربانا Urbana-Champaign. وخلال السنوات الثلاث الماضية، قاموا بتنفيذ دراسة أسلوية لتركيب العناقيد النانوية والسطوح الفاصلة، باستخدام مزيج من الحيويد الإلكتروني، واستعمال المجاهر [33-36].

يعرض الشكل رقم (٦,٩) أنماط الحيويد الإلكتروني للعينات المرسبة على أسطح السيليكون Si (100) المنتهية بذرة هيدروجين H. وتم أخذ أنماط الحيويد من محاور المساحة [100]؛ لتجنب تشتت متضاعف قوي في اتجاه محور المساحة. ويتكون نمط الحيويد للعينة المرسبة من حلقة {111} فضة Ag متصلة وقوية، ومن أقواس {200} فضة Ag قصيرة على حلقة {200} فضة Ag ضعيفة، ومن أقواس {220} فضة Ag قصيرة على حلقة {220} فضة Ag ضعيفة، ومن حلقات {311} ضعيفة. وبناء على التلدين في درجة حرارة ٤٠٠°م، فإن شدة انعكاس Ag (020) و(002)، تزداد بشكل كبير. ولكل منهما حوز (أخايد) انتشارية على طول الاتجاهين (011) و(0-11). وتكون الـ Ag (020) و(002) متماثلين؛ بسبب التوجيه المحوري خارج مساحة نمط الحيويد. وفي تلك الأثناء، تتناقص شدة الحيويد في الحلقة المتصلة بشكل كبير، ولكنها تظل مرئية. ويعرض الشكل رقم (٦,٩) صوراً عالية الوضوح لعناقيد الفضة Ag على H-Si(100) بعد التلدين، بتباين حافة مورير المظلمة strong moiré fringe القوية. وقد أخذت هذه الصور عند محور مساحة [100] Si، وعند هذا التوجيه، يتم تصوير مستويات الـ Si (022) و(0-22). كما لم تظهر غالبية عناقيد الفضة Ag النامية حافات مورير المظلمة المرئية، وهو ما يتفق مع نمط الحيويد الذي تحكمه الحلقة {111}. وتكون عناقيد قليلة بحافات مورير المظلمة في أغلب الأحيان معية. وفي الشكل رقم (٦,٩)، تساهم عناقيد التباين المظلم، بدون حافات مورير في الحلقة {111} في نمط الحيويد. وكما يبدو - من الوهلة الأولى - فإن اتجاه هذه العناقيد المرسبة (ليست معروضة هنا) عشوائي. وعلى

أية حال ، فعملية فحص قريب من نمط الحيود، تُظهر أن الحلقة {200} أضعف بكثير مما ستكون عليه في نمط حيود مسحوق الفضة Ag ، متعددة البلورية العشوائية. وللبلورات الوحيدة بتوجه بـ Ag(111)//Si(100) أو Ag(100)//Si(100) ، يكون المتوقع حلقة {220} Ag قوية أيضاً في كلتا الحالتين ، بينما يتوقع أيضاً أن تكون حلقة {200} Ag قوية في حالة الـ Ag(111)//Si(100). وكل من هاتين الحالتين يمكن التحكم فيهما. وفي الشكل رقم (٦,٩) ، تكون عناقيد الفضة Ag المربعة بحافات فورير المظلمة ثنائية الأبعاد (من التداخل بين شبكيات الفضة Ag والسيليكون Si [2]) متوازية بشكل مثالي لمستويات الشبكية (220) Si ، وفي توافق جيد مع تحليل الحيود الإلكتروني. وعند هذه المرحلة ، فالتحويل من التوجه العشوائي إلى التناضد epitaxial لم يتم إنهاؤه ؛ وذلك لأننا مازلنا نرى عناقيد الفضة Ag ضعيفة التباين ، ومن المفترض أن تكون عناقيد الفضة Ag عشوائية. وانعكاسات الـ Ag {200} لها شكل إشارة زائد (+) ، متمركزة على الموقع Ag {200} ، موحياً ببلورات الفضة Ag النانوية المكعبة المثالية بحوافها المترصفة ، بشكل مثالي للاتجاهات الـ Si (011) و (01-1).



الشكل رقم (٦,٩). حيود الإلكترون المتحد، وتصوير توصيف لعناقيد الفضة Ag لبلورات النانوية الفوقية /بلورات نانوية على ركيزة Si(100).

٦,٧ الاستنتاجات والمنظورات المستقبلية

Conclusions and Future Perspectives

لقد وصف هذا الفصل الممارسة والنظرية للحيود والتصوير الإلكتروني للتحليل التركيبي للمواد النانوية، وأوضح بأن المعلومات التي يمكن الحصول عليها من حيود إلكتروني بمسبار صغير وتفاعلات قوية؛ تتم تقنيات التوصيف الأخرى، مثل الأشعة السينية والحيود النيتروني، اللذين يستخدمان حجماً ضخماً من العينات، ويصوران الفضاء الحقيقي بالمجهر الإلكتروني عالي الوضوح HREM بدقة محدودة.

يتمثل التحدي في تمديد تطبيقات التقنيات المجهرية لتشمل المواد الحيوية والليثة، حيث إن التلف التركيبي المستحث بالإشعاع، هو المرجح حدوثه في مستويات الجرعة الإلكترونية العالية. بينما يمكن أن يكون تحسين التحمل الإشعاعي بشكل ملحوظ بالمجهر الإلكتروني منخفض الحرارة، وسيكون وضوح الصورة المتناهي محدوداً بنسبة الإشارة إلى الضوضاء الناتجة من جرعة الإلكترون المنخفضة، التي يمكن أن تتحملها العينة [37, 4]. والحساسية الموضحة هنا لأنابيب الكربون النانوية، ستكون مفيدة كذلك لتصوير التراكيب الجزيئية.

الاختصارات Abbreviations

CBED	حيود إلكتروني من شعاع متقارب
CCD	جهاز مقترن الشحنة
CTF	دالة نقل التباين
DQE	كفاءة الكاشف الكميّة
DWNT	الأنبوب الكربوني النانوي ثنائي الجدار
FEG	قاذفات انبعاث المجال

GIF	مرشح تصوير غاتان
HAADF	مجال مظلم حلقي عالي الزاوية
HIO	خرج - دخل هجين
HREM	مجهر إلكتروني عالي الوضوح
IP	ألواح تصوير
NED	حيود إلكتروني من المساحة النانوية
SAED	حيود إلكتروني من المساحة المختارة
STEM	مجهر إلكتروني نفاذ ماسح
SWNT	الأنبوب الكربوني النانوي وحيد الجدار
TEM	مجهر إلكتروني نفاذ

شكر وتقدير Acknowledgments

تم دعم هذا العمل من قبل DOE DEFG02-01ER45923 و DEFG02-91ER45439 ، وتسهيلات استخدام المجهر الإلكتروني النفاذ من مركز التحليل الدقيقة للمواد في مختبر بحوث المواد. كما يود المؤلف تقديم خالص الشكر والتقدير إلى ر. زانج R. Zhang و ل. ناجاهارا L. Nagahara (مختبرات موتورولا Motorola) ؛ لتزويده بأنايب الكربون النانوية ، وإلى الدكتور م. أوكيف Dr. M. O'Keefe وكريس نيلسون Chris Nelson ، عن الشكل رقم (٦,٥) ، والدكتور مين غاو Dr. Min. Gao ، عن الشكل رقم (٦,٨) ، وبوكوان لي Boquan Li ، عن الشكل رقم (٦,٩).

المراجع Reference

- 1 J.W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, Monograph 2, *Electron Diffraction in the Electron Microscope*, MacMillan, Philips Technical Library, 1975.
- 2 P. Hirsch et al., *Electron Microscopy of Thin Crystals*, R. E. Krieger, Florida, p. 19, 1977.
- 3 D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum, New York, 1996.
- 4 L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 4th edn, Springer, Berlin, 1997.
- 5 J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, North-Holland, New York, 1981.
- 6 J. C. H. Spence, J. M. Zuo, *Electron Microdiffraction*, Plenum, New York, 1992.
- 7 Z. L. Wang, *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*, Plenum, New York, 1995.
- 8 E. J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1998.
- 9 M. Tanaka, M. Terauchi, T. Kaneyama, *Convergent-Beam Electron Diffraction*, JEOL, Tokyo, 1988.
- 10 J. P. Morniroli, *Electron Diffraction, Dedicated Software to Interpret LACBED Patterns*, USTL, Lille, France, 1994.
- 11 J. M. Cowley, Electron nanodiffraction, *Microsc. Res. Tech* 46, 75, 1999.
- 12 L. J. Wu, Y. M. Zhu, J. Taftø, Picometer accuracy in measuring lattice displacements across planar faults by interferometry in coherent electron diffraction, *Phys. Rev. Lett* 85, 5126, 2000.
- 13 J. M. Zuo, Quantitative convergent-beam electron diffraction, *Materials Trans. JIM* 39, 938–946, 1998.
- 14 L. M. Peng, Electron atomic scattering factors and scattering potentials of crystals, *Micron* 30, 625, 1999.
- 15 M. A. O'Keefe, C. J. D. Hetherington, Y. C. Wang, E. C. Nelson, J. H. Turner, C. Kisielowski, J. O. Malm, R. Mueller, J. Ringnalda, M. Pan, A. Thust, *Ultramicroscopy*, 89, 215, 2001.
- 16 P. D. Nellist, S. J. Pennycook, High angular dark field scanning transmission electron microscopy, in *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 113, ed. P. W. Hawkes, Academic Press, San Diego, p. 147, 2000.
- 17 L. Reimer, ed., *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlin, 1995.
- 18 O. L. Krivanek, S. L. Friedman, A. J. Gubbens, B. Kraus, An imaging filter for biological applications, *Ultramicroscopy*, 59, 267, 1995.
- 19 H. Rose, in *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, ed. L. Reimer, Springer, Berlin, 1995.
- 20 J. M. Zuo, Electron detection characteristics of a slow-scan CCD camera, imaging plates and film, and electron image restoration, *Microsc. Res. Tech* 49, 245, 2000.

- 21 J. C. H. Spence, Direct inversion of dynamical electron diffraction patterns to structure factors, *Acta Cryst. A* 54, 7, 1998.
- 22 L. J. Allen, T. W. Josefsson, H. Leeb, Obtaining the crystal potential by inversion from electron scattering intensities, *Acta Cryst. A* 54, 388, 1998.
- 23 J. M. Zuo, Measurements of g electron densities in Solids, *Rep. Prog. Phys.* 67, 2053, 2004.
- 24 J. M. Zuo, J. C. Spence, R. Hoier, Accurate structure-factor phase determination by electron- diffraction in noncentrosymmetric crystals, *Phys. Rev. Lett.* 62, 547, 1989.
- 25 J. M. Zuo, I. Vartanyants, M. Gao, R. Zhang, L. A. Nagahara, Atomic resolution imaging of a single double-wall carbon nanotube from diffraction intensities, *Science*, 300, 1419–1421, 2003.
- 26 J. Fienup, Phase retrieval algorithms – a comparison, *Appl. Opt.*, 21, 2758, 1982.
- 27 R. P. Millane, W. J. Stroud, Reconstructing symmetric images from their undersampled Fourier intensities, *J. Opt. Soc. Am. A* 14, 568, 1997.
- 28 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56, 1991.
- 29 J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.* 68, 631, 1992.
- 30 M. Gao, J. M. Zuo, R. D. Twisten, I. Petrov, L. A. Nagahara, R. Zhang, Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nano-area electron diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2703–2706, 2003.
- 31 S. Amelinckx, A. Lucas, P. Lambin, Electron diffraction and microscopy of nanotubes, *Rep. Prof. Phys.* 62, 1471, 1999.
- 32 D. Sherwood, *Crystal, X-rays and Proteins*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 33 B. Q. Li, J. M. Zuo, Self-assembly of epitaxial Ag nanoclusters on H-terminated Si (111) surfaces, *J. Appl. Phys.* 94, 743–748, 2003.
- 34 J. K. Bording, Y. F. Shi, B. Q. Li, J. M. Zuo, Size- and shape-dependent energetics of nanocrystal interfaces: experiment and simulation, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 226104, 2003.
- 35 B. Q. Li, J. M. Zuo, The development of epitaxy of nanoclusters on lattice-mismatched substrates: Ag on H-Si(111) surfaces, *Surf. Sci.* 520, 7–17, 2002.
- 36 J. M. Zuo, B. Q. Li, Nanostructure evolution during cluster growth: Ag on H-terminated Si(111) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 88, 255502, 2002.
- 37 R. Henderson, The potential and limitations of neutrons, electrons and x-rays for atomic resolution microscopy of unstained biological molecules, *Q. Rev. Biophys.* 28, 171, 1995.