

سیستم‌های تفکیک انرژی و تفکیک طول موج در میکروسکوپ الکترونی روبشی

عناصر دارای مشخصات متنوعی هستند که برای تعیین هر کدام از آن‌ها، ابزار و وسایل دقیقی مورد نیاز است، سیستم EDS¹، یا EDAX² یا به عنوان ابزاری برای طیف‌سنجی تفکیک انرژی و سیستم WDS³ به عنوان طیف‌سنجی تفکیک طول موج معرفی شده‌است. این سیستم‌ها به عنوان تجهیزات جانبی دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد استفاده قرار می‌گیرند. در طیف‌سنجی EDS، با اندازه‌گیری انرژی پرتوهای X منتشر شده از نمونه، امکان بررسی کمی و کیفی نمونه میسر می‌شود. در طیف‌سنجی WDS، امواج پرتو X منتشر شده، بر اساس طول موج، دسته‌بندی و تفکیک می‌شوند و مورد بررسی قرار می‌گیرند. با استفاده از این روش‌ها می‌توان آنالیزهای کمی و کیفی روی نمونه انجام داده، نوع و میزان عناصر موجود در نمونه را مشخص کرد.

۱- مقدمه

عناصر دارای مشخصات متنوعی هستند که برای تعیین هر کدام از آن‌ها، ابزار و وسایل دقیقی مورد نیاز است. روش‌های شناسایی میکروسکوپی، ساختاری، عنصری، پیوندی، کلاسیک و روش‌های تعیین مشخصات سطح از جمله روش‌های شناسایی هستند که بدین منظور به کار می‌روند. اساس برخی از این روش‌ها، برخورد الکترون با ماده است که نتیجه آن به صورت تصویر، طیف یا گراف نشان داده می‌شود. با بررسی این نتایج، اطلاعاتی در مورد ابعاد، شکل، انواع پیوند و میزان تخلخل مواد به دست می‌آید. برخورد الکترون با ماده، شامل برهم‌کنش‌های مختلفی است که یکی از آن‌ها، برانگیختگی الکترون‌های تراز داخلی ماده است. الکترون‌های برانگیخته شده از طریق الکترون اوژه و تولید پرتو X به حالت پایه بر می‌گردند که با اندازه‌گیری هر کدام از آن‌ها می‌توان برخی از ویژگی‌های ماده نظیر شکل، اندازه، ساختار و ترکیب شیمیایی آن را به دست آورد. در پژوهش‌های مربوط به بررسی خواص مواد نانو ساختار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌هایی است که بر اساس برهم‌کنش الکترون با ماده کار می‌کند و در اغلب مطالعات، برای تعیین اندازه و شکل مواد نانو ساختار از این میکروسکوپ استفاده می‌شود. روش‌های شناسایی که در میکروسکوپ‌های الکترونی استفاده می‌شوند، انواع مختلفی دارند که این روش‌ها عبارتند از:

طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES)⁴

طیف‌سنجی تفکیک طول موج (WDS)

طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)

طیف‌سنجی کاهش انرژی الکترون (EELS)⁵

از اطلاعات به دست آمده از این روش‌ها برای بررسی کمی و کیفی ترکیبات شیمیایی استفاده می‌شود. در این روش‌ها، آشکار سازی عناصر با عدد اتمی بالا به سهولت امکان‌پذیر است ولی در مورد عناصر با عدد اتمی پائین (به خصوص در غلظت‌های

¹ Energy Dispersive Spectroscopy

² Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

³ Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

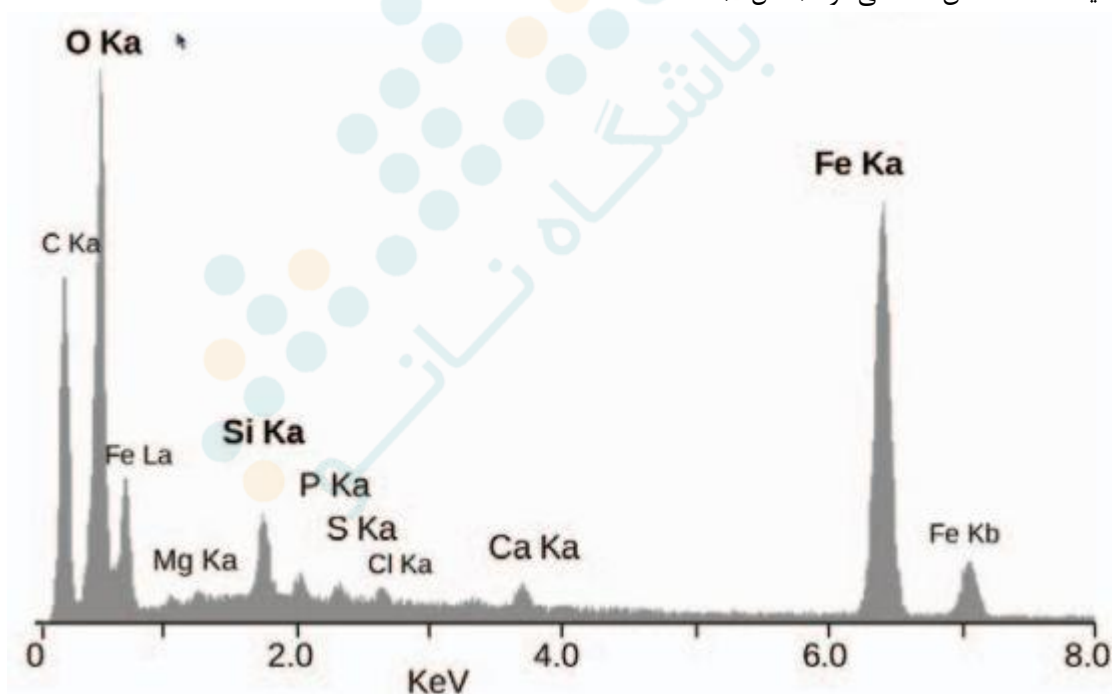
⁴ Auger Electron Spectroscopy

⁵ Electron Energy Loss Spectroscopy

جزئی)، مشـکل وجود دارد. در این مطالعه دو روش شناسایی WDS و EDS مورد مطالعه قرار گرفته است.

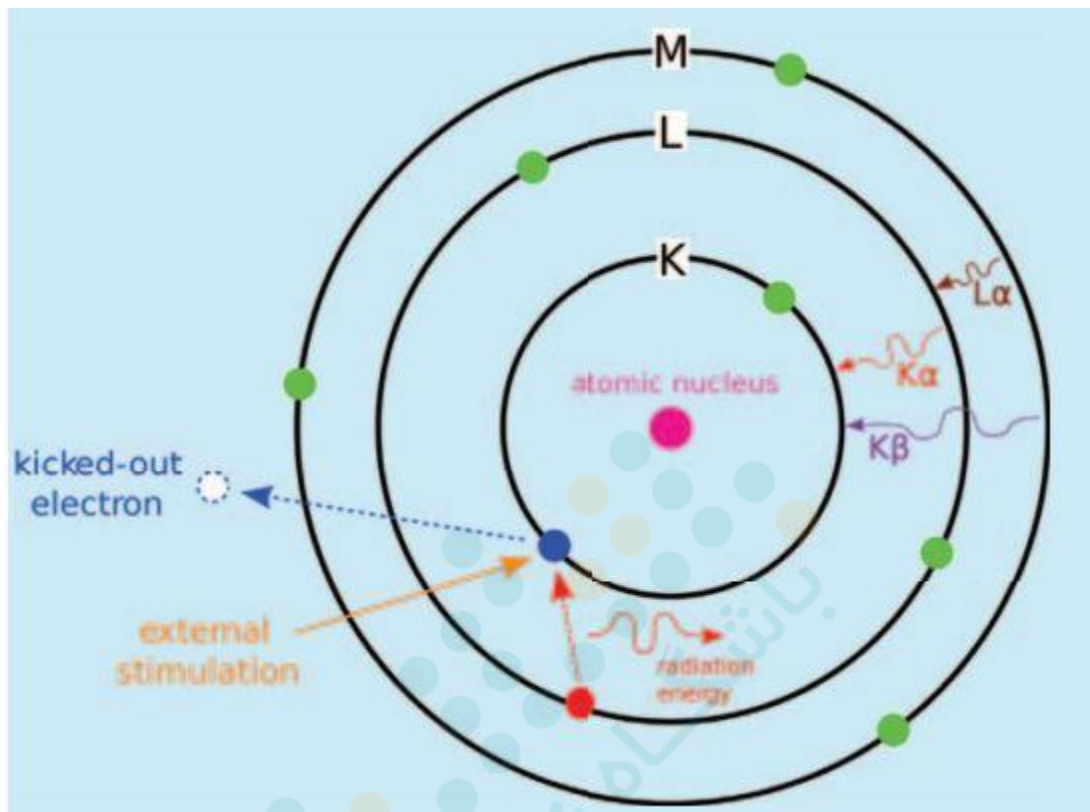
۲- اساس کار سیستم‌های EDS و WDS

در سیستم EDS، نمونه به وسیله پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم از جای خودشان خارج می‌شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده، جای خالی را پر می‌کند. برای انجام این عمل، الکترون‌های تراز بالاتر که دارای انرژی بیشتری هستند، باید بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده، پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر می‌شود. مقدار انرژی آزاد شده به ترازهایی که الکترون از آن جدا شده یا به آن مهاجرت کرده، بستگی دارد. از طرفی، اتم‌های هر عنصر در حین انتقال از تراز به تراز دیگر، پرتو X (با مقدار انرژی منحصر به فرد) از خودشان ساطع می‌کنند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه، می‌توان نوع اتم موجود در آن را مشخص کرد که نتایج آن به صورت یک طیف EDS نشان داده می‌شود (شکل ۱).



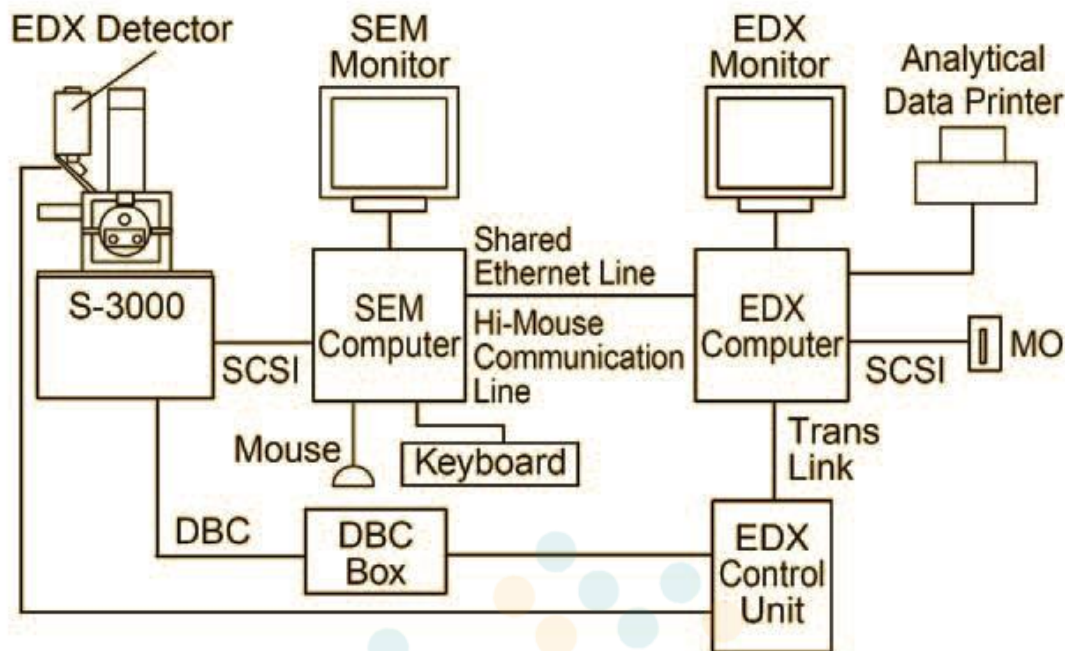
شکل ۱. یک نمونه طیف EDS

این نمودار بر اساس میزان دریافت انرژی X از هر تراز انرژی رسم شده است. هر یک از پیک‌های نشان داده شده در این نمودار، به یک اتم خاص اختصاص دارد. پیک‌های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. نکته دارای اهمیت در خصوص طیف EDS، تفاوت در نوع پرتو X آزاد شده است. به طور مثال، اگر الکترون از تراز L به تراز K مهاجرت کند، به پیک پرتو X آزاد شده، پیک K-Alpha و به پیک ناشی از رفتن الکترون از تراز M به تراز K پیک K-Beta می‌گویند (شکل ۲).



شکل ۲. نمایش ترازهای متفاوت الکترونی

روش کار سیستم WDS مشابه سیستم EDS است. در این سیستم از یک بلور تجزیه‌کننده پرتو X استفاده می‌شود که امکان تفرق طول موج‌های دلخواه را فراهم می‌کند. این عمل معمولاً تحت شرایط خلأ و برای کاهش جذب امواج رادیویی نرم موجود در هوا (فوتون‌های با انرژی پایین) انجام می‌شود و باعث افزایش حساسیت برای تشخیص عناصر سبک (عناصر بین بور و اکسیژن) می‌شود. این سیستم برای تعیین ساختار و ترکیب شیمیایی مواد، بسیار حساس و دقیق است، لذا مانند سیستم EDS هر پیک نشانگر یک عنصر است.



۳- کاربرد سیستم EDS

طول موج پرتو X تولید شده به جنس ماده مورد بررسی بستگی دارد و معیار مناسبی برای شناسایی شیمیایی مواد است. استفاده از سیستم EDS در میکروسکوپ الکترونی روبشی، نیازمند نمونه با ضخامت زیاد است. لذا در این روش، پرتو الکترونی در قسمت وسیعی از ناحیه مورد نظر نفوذ کرده، مقدار متوسطی را به دست می‌دهد که برای شناسایی ساختارهای ریز مناسب نیست. مقادیر انرژی پرتو X به دست آمده از نمودار EDS، با مقادیر انرژی پرتو X استاندارد هر عنصر مقایسه می‌شود تا حضور عنصر موجود در نمونه و شناسایی کیفی نمونه صورت گیرد. با این روش، عناصر با عدد اتمی در محدوده بریلیم تا اورانیم می‌توانند شناخته شوند. سیستم EDS نمی‌تواند حضور عناصر با عدد اتمی کمتر از ۵ را تشخیص دهد.

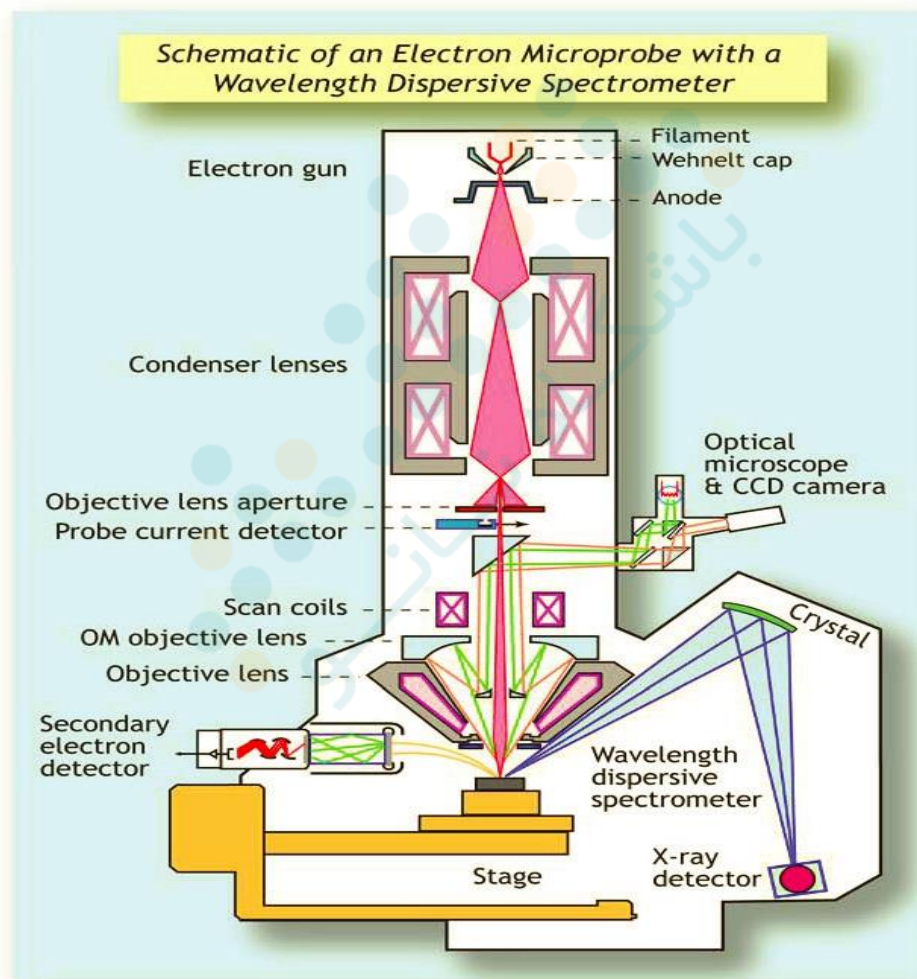
۳-۱- محدودیت‌های کاربردی سیستم EDS می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- اندازه‌گیری شبه کمی نمونه‌هایی که مسطح، جلادار و یکنواخت نیستند، به راحتی قابل انجام نیست زیرا ناهمواری‌ها جلوی رسیدن فوتون‌های پرتو X به قسمت‌های گود را می‌گیرند و از طرفی در اندازه نمونه محدودیت وجود دارد.
- نمونه باید قابل شناسایی در محیط خلأ باشد.
- برای عناصر با عدد اتمی کمتر از ۵، به دلیل جذب فوتون‌های کم انرژی به وسیله پنجره‌ها، حساسیت کم است.
- به دلیل کوچکی زاویه فضایی آشکارسازی، سرعت نسبتاً کم است.
- وجود مشکلات ناشی از سرد کردن دائم آشکارساز که موجب نیاز به شارژ دائمی نیتروژن مایع می‌شود.
- در برخی نمونه‌ها، پیک‌های مزاحمی ایجاد می‌شوند که تشخیص این پیک‌های مزاحم نیاز به تحلیل مناسب یا بالابودن قدرت

نرم افزار تحلیل کننده دارد.

• در بررسی کیفی، خطوط کمتر از ۲۰۰-۱۰۰ الکترون ولت قابل آشکارسازی نیستند. زیرا علاوه بر در هم رفتن دو پیک مجاور، ارتفاع پیکها از زمینه به راحتی قابل تشخیص نیست.

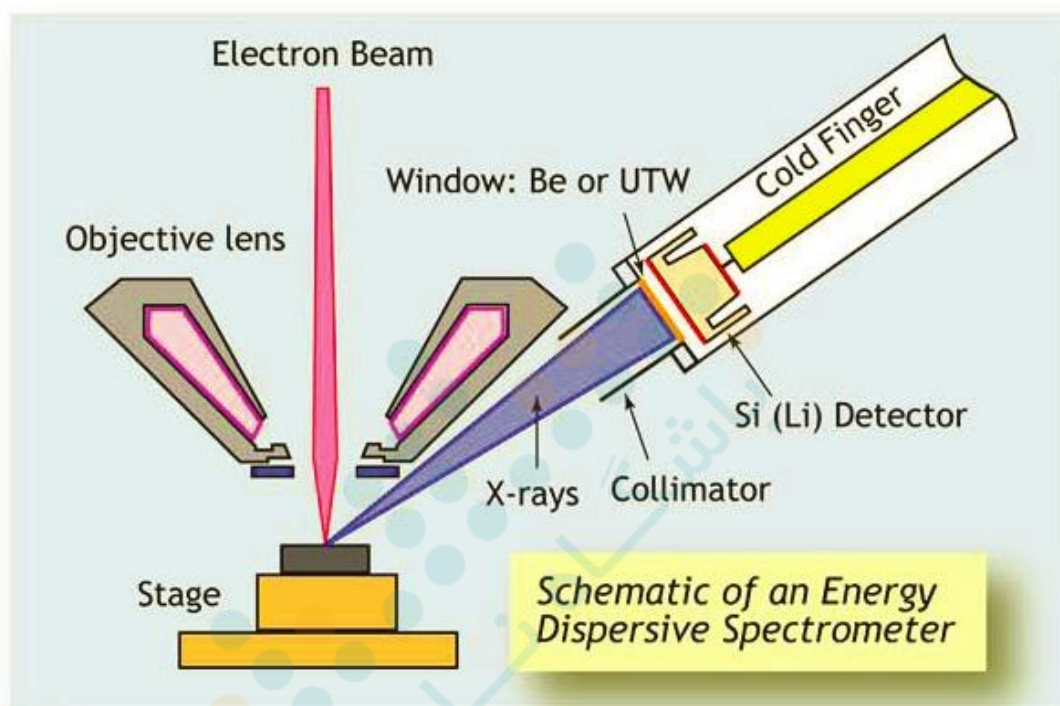
WDS vs EDS



۴- کاربرد سیستم WDS

طیف حاصل از سیستم WDS در طول موجهای بالا، از کیفیت مناسبی برخوردار است و عمومی ترین کاربرد آن، شناسایی کمی عناصر است. این سیستم به دلیل قدرت تفکیک بالا، به مقادیر بسیار ناچیز عناصر حساس است و بیشتر برای شناسایی کمی عناصر

با عدد اتمی بور و بالاتر استفاده می‌شود. این روش در مواد جامد طبیعی و سنتزی، از جمله مواد معدنی، شیشه‌ای، سرامیکی، فلزی و غیره کاربرد دارد. شدت پرتو X با هر مقدار انرژی، غلظت نسبی آن عنصر را معین می‌کند. استفاده از ولتاژ بالا، نمودار را به انرژی‌های بیشتر انتقال داده، پیک‌های با انرژی بیشتر را بزرگ‌تر می‌کند؛ در حالی که پیک‌های با انرژی کمتر، کوچک‌تر می‌شود.



۴-۱- از محدودیت‌های کاربردی سیستم WDS می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

- استفاده از سیستم WDS برای نمونه‌های ناهموار مناسب نیست، زیرا ناهمواری‌ها، جلوی رسیدن فوتون‌های پرتو X به قسمت‌های گود را می‌گیرند.
- سیستم WDS نمی‌تواند عناصر زیر عدد اتمی بور را شناسایی کند.
- علی‌رغم جداسازی طیف پیک‌های عنصری، هم پوشانی پیک‌ها می‌تواند اشکالاتی را در شناسایی آن‌ها ایجاد کند.
- این سیستم قابلیت شناسایی عناصر در حالت برانگیخته (Fe^{+2}) در برابر (Fe^{+3}) را ندارد و برای شناسایی آن‌ها از روش دیگری مانند طیف‌سنجی مازباور استفاده می‌شود.
- این سیستم همچنین قابلیت شناسایی ایزوتوپ‌ها را ندارد. برای شناسایی آن‌ها می‌توان از روش طیف‌سنجی جرمی استفاده کرد.
- این روش به دلیل نیاز به خلأ بالا (10^{-8} torr)، باعث آسیب‌دیدگی نمونه‌های حساس، مانند برخی ترکیبات آلی و بیولوژیک

می‌شود .

- سرعت نسبی کمی دارد ولی استفاده از آشکارسازهای آرایه‌ای CCD (نوعی حسگر حساس به نور است که از مدارهای مجتمعی مشتمل بر جفت خازن‌های کوپل شده تشکیل شده است. این خازن‌ها شدت نور دریافتی را حس کرده و آن را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند) در کنار سیستم فوق، این مشکل را کم رنگ می‌کند.
- به منظور شناسایی کمی، جمع‌آوری اطلاعات برای کافی شدن آمار الکترونی، نیاز به زمان زیادی دارد. در صورت کافی بودن اطلاعات، قابلیت تعیین ضخامت نمونه و ترکیب شیمیایی عناصر (علاوه بر نوع و غلظت آن) وجود دارد.

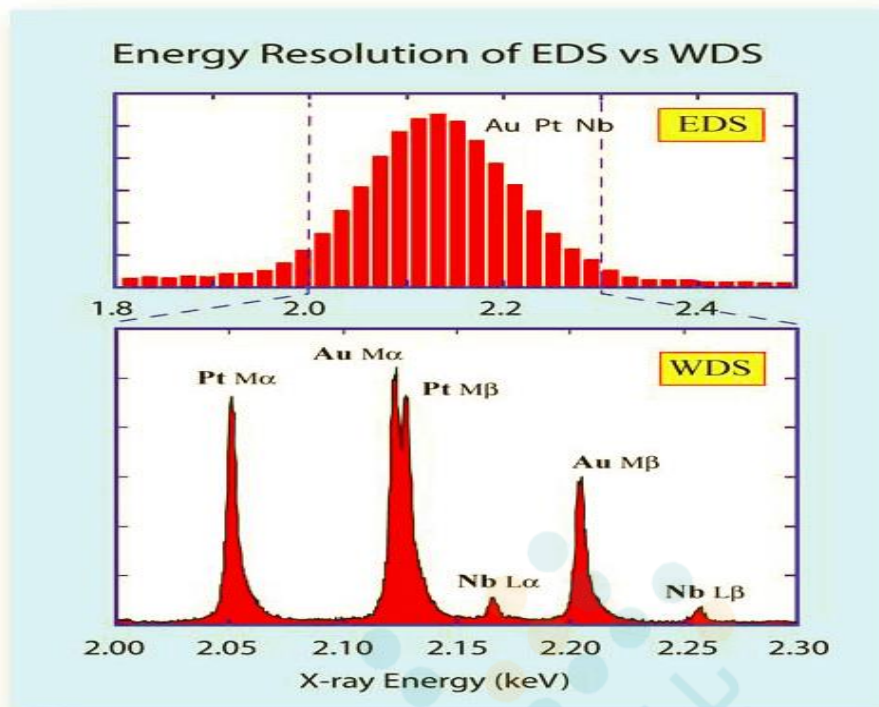
۵- مزایای استفاده از سیستم‌های EDS و WDS

- کاربرد چند جانبه، ارزان و دسترسی گسترده
- قابلیت کاربرد کمی برای بعضی نمونه‌ها (مسطح، جلادار و یکنواخت)
- شناسایی سریع و آسان، به دلیل بزرگی زاویه فضایی آشکارساز و جمع‌آوری همه پرتوهای با انرژی مختلف در یک زمان
- نادربودن هم‌پوشانی پیک‌های مجاور و قابلیت تشخیص عناصر با انرژی فوتون پرتو X نزدیک به یکدیگر
- اندازه‌گیری کمی غلظت عناصر با دقت بالا به دلیل زیاد بودن نسبت ارتفاع پیک از زمینه
- کاهش محدودیت آشکارسازی، در صورت استفاده از چند بلور به صورت هم‌زمان در هنگام شناسایی عناصر
- سرعت بالای آشکارسازی در صورت دانستن نوع عنصر، با ثابت نگه‌داشتن زاویه در مقداری خاص
- برای شناسایی با کیفیت بالا در نمونه‌های متعدد، دستگاه مخصوصی با نام میکروآنالیز پروبی الکترونی (EPMA)^۶ طراحی شده است که در برخی از موارد، قابلیت نصب دو سیستم را به صورت هم‌زمان روی دستگاه دارد.

۶- مقایسه دو سیستم EDS و WDS

- تفکیک‌پذیری در غلظت‌های پایین با سیستم WDS بهتر از سیستم EDS است (۰.۵/۰ درصد در برابر ۱/۰ درصد).
- جداسازی پیک‌ها با استفاده از سیستم WDS نسبت به سیستم EDS که دارای هم‌پوشانی پیک‌ها است، بهتر انجام می‌شود.
- اغتشاشات موجود در زمینه، در پیک‌های WDS کمتر است که امکان شناسایی کمی را به صورت دقیق‌تر فراهم می‌کند.
- استفاده از سیستم WDS نسبت به سیستم EDS وقت‌گیرتر است و هزینه بالاتری دارد.
- استفاده از سیستم WDS نسبت به EDS سبب آسیب بیشتری به نمونه و محفظه می‌شود؛ زیرا به پرتو X با انرژی بیشتر نیاز است.

⁶ Electron Probe microanalysis



۷- جمع‌بندی

در پژوهش‌های مربوط به بررسی خواص مواد نانو ساختار، میکروسکوپ الکترونی یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌ها برای تعیین اندازه و شکل مواد نانوساختار است. به وسیله این دستگاه، اندازه و شکل ذرات در مقیاس نانو به دست می‌آید که نوع ماده و روش شناسایی مورد استفاده در این بررسی نقش مهمی دارد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بر اساس برخورد الکترون با نمونه و برگشت آن کار می‌کند. الکترون‌های برگشتی از سطح نمونه به وسیله سیستم‌های مختلف ثبت شده، تصویر سطح نمونه را تشکیل می‌دهند. همچنین از این دستگاه برای شناسایی عناصر استفاده می‌شود که می‌تواند با قدرت تفکیک و قابلیت بزرگنمایی مختلف در نمونه‌های مختلف (معدنی و زمینی شناسی نمونه‌های مربوط به مطالعات نانو، بیولوژیک، متالورژی و غیره) استفاده شود. علاوه بر این، با نصب تجهیزات شناسایی جانبی مانند EDS و WDS، می‌توان با مطالعه پرتوهای بازگشتی از نمونه، آنالیزهای کیفی و کمی را نیز برای شناسایی نوع و مقدار عناصر نمونه انجام داد.

منبع: سایت آموزش فناوری نانو

<http://edu.nano.ir/paper/509>