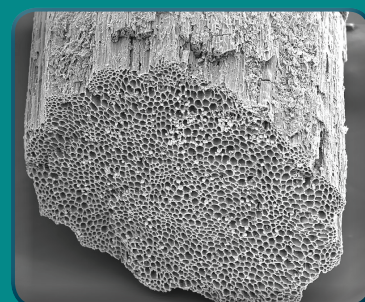
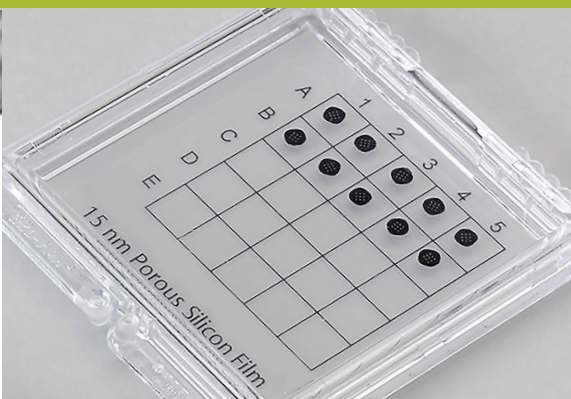


فصلنامه تخصصی

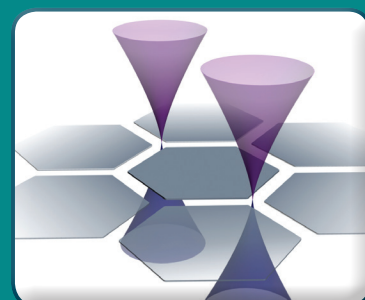
دانش آزمایشگاهی ایران

سال دوم ■ شماره ۲ ■ تابستان ۱۳۹۳ ■ شماره پیاپی ۶



کندوپاش و تاثیرات آن در آماده سازی نمونه ها

مروری بر روش های آماده سازی نمونه های TEM



میکروسکوپی پروبی روبشی از گرافن



مقدمه ای بر کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق العاده

آغاز فعالیت شبکه آزمایشگاهی فناوری های راهبردی ایران

السيد علي بن أبي طالب
عليه السلام
الرضا
عليه السلام



فصلنامه تخصصی

دانش آزمایشگاهی ایران

سال دوم ■ شماره ۲ ■ تابستان ۱۳۹۳ ■ شماره پیاپی ۶

فهرست مطالب

اخبار



آغاز فعالیت شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های
راهبردی ایران

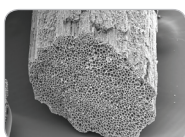
۲ <

استاندارد

استاندارد بین‌المللی ISO 29301

آنالیزهای میکروپرتویی، میکروسکوپ الکترونی عبوری آنالیزی،
روشهای کالیبراسیون بزرگنمایی تصویر با استفاده از مواد مرجع
دارای ساختارهای متناوب

۴ <



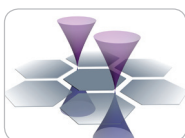
کندپاش و تاثیرات آن در آماده‌سازی
نمونه‌ها

۵ <



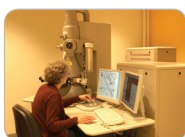
مقدمه‌ای بر کروماتوگرافی مایع با کارایی
فوق‌العاده

۹ <



میکروسکوپی پروبی روبشی از گرافن

۱۵ <



مروری بر روش‌های آماده‌سازی
نمونه‌های TEM
(بخش اول)

۲۹ <

صاحب امتیاز: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

سرمدبیر: رضا اسدی فرد

مدیرمسئول: مجتبی نسب

مدیریت اجرایی: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

دبیر مقالات: داود قراپلو

همکاران این شماره: نازنین نیک‌رو، بهنام رحمانی
غلامرضا دهقانی، مریم یوسفی، محمود نادری
مرجان معین‌فر، زهرا ثبات، سحر طیب‌طاهر
صدیقه صادق‌حسینی، آیدا اعظمی، داود قراپلو

طراحی و صفحه‌آرایی: سیمین رفیع‌پور لنگرودی

ویراستار: زینب زرینچه

نشانی: تهران - صندوق پستی ۳۴۴-۱۴۵۶۵

تلفن: ۰۲۱ ۶۳۱۰۲۳۰۴

پایگاه اینترنتی: www.IJLK.ir

پست الکترونیکی: info@ijlk.ir



شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

مقالات



آغاز فعالیت شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی ایران

به گزارش مرکز روابط عمومی و اطلاع رسانی معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری، دکتر سورنا ستاری معاون علمی و فناوری رئیس جمهور، طی حکمی، دکتر رضا اسدی فرد را به عنوان مدیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی کشور منصوب کرد. متن این حکم بدین شرح است:

با عنایت به تجارب ارزنده جنابعالی در راه اندازی و مدیریت شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو در ده سال گذشته، بدین وسیله جنابعالی را به عنوان مدیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی کشور منصوب می‌کنم. امید است از طریق معاونت توسعه فناوری و همکاری کلیه ستادهای فناوری راهبردی، توانمندی‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی موجود در کشور در این شبکه به اشتراک گذاشته شده، دسترسی محققین و صنایع فعال کشور به خدمت آزمایشگاهی مورد نیاز تسهیل گردد.

شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی، مجموعه‌ای از آزمایشگاه‌های فعال در حوزه فناوری‌های راهبردی کشور است که برنامه تقویت و توسعه زیرساخت‌های خدمات آزمایشگاهی در این حوزه را بر عهده دارد. اعضای این شبکه از سوی ستادهای فناوری‌های راهبردی کشور معرفی و در صورت احراز شرایط عضویت، به عنوان عضو آزمایشی در شبکه پذیرفته خواهند شد که پس از طی مدت آزمایشی و کسب امتیازهای لازم در ارزیابی عملکرد، عضویت آنها در شبکه قطعی می‌شود. مدیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی ایران درباره فعالیت‌های این شبکه اظهار کرد: هدف از تشکیل این شبکه در معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری، کنار هم قرار دادن ظرفیت‌های آزمایشگاهی کشور در حوزه فناوری‌های راهبردی است تا دسترسی به خدمات آنها را برای ارایه به متقاضیان در دانشگاه‌ها و نیز صنایع و شرکت‌های دانش بنیان تسهیل کند. دکتر اسدی فرد، با اشاره به اینکه جلوگیری از موازی کاری و انجام خریدهای آزمایشگاهی بر اساس نیازسنجی ملی، از مأموریت‌های این شبکه است، افزود: سال‌ها در کشور رسم بود که بدون نیازسنجی صحیح، تجهیزات آزمایشگاهی خریداری شود؛ به گونه‌ای که موازی کاری‌های بسیاری در این زمینه مشاهده می‌شد. از این رو، با ایجاد شبکه آزمایشگاهی، به دنبال آن هستیم که این روند متوقف شده و با تمرکز بخشیدن به خریدهای آزمایشگاهی، براساس نیازسنجی ملی، منطقه‌ای و محلی، نسبت به برطرف کردن کمبودها اقدام شود.

به گفته وی، گاهی دستگاهی یک میلیون دلاری به دلیل نبود قطعه‌ای کوچک از کار می‌افتد و به دلیل این نقص، امکان بهره‌برداری از آن تا سال‌ها فراهم نمی‌شود. از این رو، تلاش داریم با ارایه کمک‌های فنی و اعتباری به آزمایشگاه‌هایی که در شبکه آزمایشگاهی عضو می‌شوند، آنها را به گونه‌ای توانمند کنیم که این دستگاه‌ها بار دیگر به چرخه خدمات‌دهی وارد شوند. رضا اسدی فرد، به مزایای دیگر عضویت آزمایشگاه‌ها و مراکز علمی و دانشگاهی در این شبکه اشاره و ابراز کرد: در این شبکه علاوه بر افزایش توان سرمایه انسانی فعال در آزمایشگاه‌های عضو، از مراکز عضو برای اخذ استانداردهای معتبر آزمایشگاهی و همچنین خرید تجهیزات جدید، در قالب دستورالعمل‌های این شبکه حمایت خواهد شد.

مدیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری، با تأکید بر این که آزمایشگاه‌های عضو این شبکه باید به تمامی مراجعه‌کنندگان به این مراکز - چه از بخش خصوصی و چه از متقاضیان دولتی - خدمات لازم را ارایه کنند، اظهار داشت: این آزمایشگاه‌ها باید خدمات خود را با کیفیت خوب ارایه و مشتریان را راضی کنند؛ چرا که بر اساس دستورالعمل‌های این شبکه، عملکرد آزمایشگاه‌های عضو، ارزیابی و هر آزمایشگاه بر اساس رتبه‌ای که در جلب رضایت محققان و صنایع به دست می‌آورد و نیز بر اساس میزان استفاده از تجهیزات خود برای خدمات‌دهی، مورد حمایت قرار خواهد گرفت. وی ادامه داد: کمک به دریافت

اعتبارنامه استاندارد ISO/IEC17025 که اعتبار بین المللی برای آزمایشگاه‌ها به همراه دارد و نیز تأمین نرم‌افزارهای تخصصی مدیریت اطلاعات آزمایشگاهی، از دیگر حمایت‌هایی است که از سوی این شبکه به انجام می‌رسد.

دکتر اسدی فرد با تأکید بر اینکه باید فعالیت‌های علمی در کشور با توسعه متوازن به انجام برسد و نباید این توازن را مانعی برای پیشرفت حوزه‌های مختلف علمی کشور دانست گفت: «در این شبکه سعی داریم توسعه متوازن را در برنامه‌ریزی‌ها لحاظ کنیم اما این‌که در همه حوزه‌های علمی به یک اندازه جلو برویم، منطقی نیست. باید هر دانشگاه در حوزه‌ای متخصص شود و نباید هر دانشگاهی در هر موضوعی انرژی و وقت خود را صرف کند. در این راستا در تلاش هستیم هر دانشگاهی را در یک حوزه توانمند کنیم و هر مجموعه‌ای در یک حوزه تخصصی به تأمین نیاز دیگر دانشگاه‌ها و ارایه خدمات آزمایشگاهی به آن‌ها اقدام کند، البته در این راه در ابتدای کار قرار داریم.»

وی، ایجاد بسترهای لازم برای در دسترس قرار گرفتن خدمات قابل ارایه از طریق شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی ایران را از اولویت‌های این شبکه عنوان کرد و گفت: «تلاش داریم دسترسی محققان کشور به این شبکه به راحتی مسیر شود به گونه‌ای که شبکه در تمام نقاط کشور حضور داشته باشد چرا که این مهم در سیاست‌های تدوین شده برای این شبکه مورد تأکید قرار گرفته است.»

به گفته وی، برای مراکزی که دور از مرکز هستند، خدمات و حمایت بیشتری ارایه خواهد شد اما، اصلی‌ترین معیار حمایت از این مراکز این است که تا چه اندازه از توان خود استفاده می‌کنند. چرا که ممکن است مرکزی تجهیزات آزمایشگاهی متعددی داشته باشد ولی به خوبی از این تجهیزات بهره‌برداری نکند که از این رو، میزان حمایت‌ها از چنین مراکزی کمتر خواهد بود.»

اسدی فرد، با بیان اینکه برای تضمین بازار فروش محصول تولیدی در این بخش به غیر از برگزاری نمایشگاه تجهیزات، اقدامات حمایتی دیگری نیز در دست انجام است، اظهار داشت: از جمله حمایت‌های دیگر مختص به آزمایشگاه‌هایی که به عضویت شبکه درآمده‌اند، استفاده از اعتبارات صندوق نوآوری و شکوفایی و نیز اعتبارات معاونت علمی و فناوری است.

مدیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری، بیان داشت: این شبکه در آغاز راه قرار دارد اما تاکنون، ۱۶ مجموعه آزمایشگاهی با بیش از ۳۰۰ دستگاه پیشرفته به عضویت این شبکه درآمده‌اند. وی تأکید کرد: این شبکه هم اینک فراخوانی را برای عضویت آزمایشگاه‌های دارای توانمندی، در سایت خود به نشانی www.Labsnet.ir قرار داده است که مراکز می‌توانند با مراجعه به این سایت و تکمیل مدارک خواسته شده، نسبت به ثبت نام و عضویت در شبکه اقدام کنند. اسدی فرد، با بیان اینکه سیستم فعالیت در شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری رقابتی است و آزمایشگاه‌های عضو باید فعالانه در این بخش حضور داشته باشند، گفت: «توصیه می‌کنیم دانشگاه‌ها به صورت مجموعه‌های آزمایشگاهی عضو شوند چرا که سیستم حمایتی شبکه رقابتی است و همانگونه که عضو می‌پذیرد، بعد از دو دوره ارزیابی، در صورتی که عملکرد مورد انتظار در آزمایشگاه‌ها وجود نداشته باشد از شبکه اخراج خواهند شد. ضمن این‌که، مجموعه‌ای که خوب فعال شود و تعداد آزمایشگاه بیشتری را جذب کند و خدمات بهتری ارایه دهد، مورد حمایت و تشویق بیشتری قرار خواهد گرفت.»

شایان ذکر است که از این پس، حمایت‌های معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری از مراکز آزمایشگاهی در قالب این شبکه و از اعضای آن صورت خواهد گرفت. حوزه‌های مختلف فناوری‌های راهبردی در این شبکه عبارتند از:

- اطلاعات و ارتباطات
- انرژی‌های نو
- زیست فناوری
- صنایع دریایی
- میکروالکترونیک
- آب و خشکسالی
- نفت، گاز و ذغال سنگ
- بهینه‌سازی انرژی و محیط زیست
- سلول‌های بنیادی
- صنایع هوایی و هوانوردی
- فناوری نانو
- گیاهان دارویی
- علوم شناختی

مراکز علاقمند به عضویت در این شبکه می‌توانند با مراجعه پایگاه اینترنتی شبکه (www.labsnet.ir)، دستورالعمل‌های فعالیت و عضویت در شبکه را مطالعه نموده، سپس فرم اطلاعات آزمایشگاه‌ها را دریافت و تکمیل نمایند و به همراه نامه درخواست عضویت، به پست الکترونیکی شبکه (info@labsnet.ir) ارسال نمایند.

استاندارد بین المللی

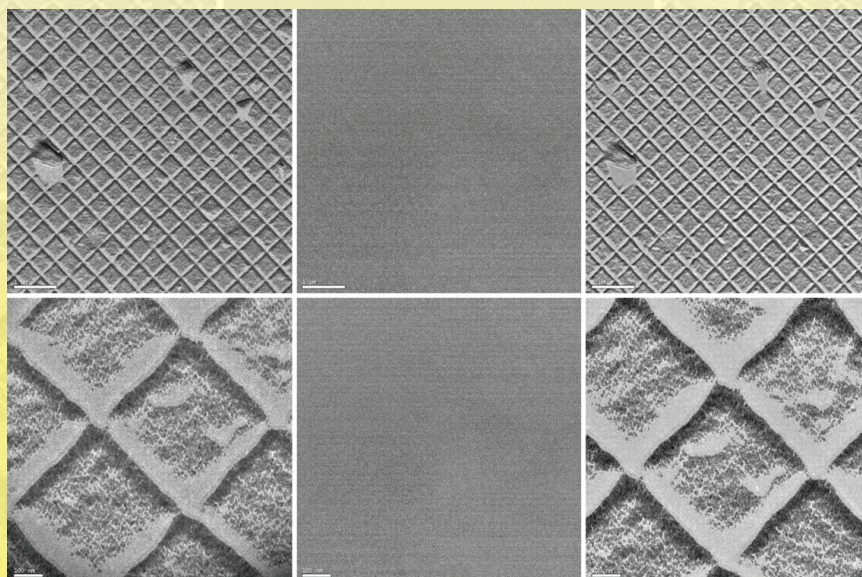
ISO 29301

آنالیزهای میکروپرتویی، میکروسکوپ الکترونی عبوری آنالیزی،
روش‌های کالیبراسیون بزرگنمایی تصویر با استفاده از مواد مرجع
دارای ساختارهای متناوب



میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یکی از اصلی‌ترین تجهیزات محققان برای تعیین مشخصات نانوساختارها بوده به طوری که بدون این میکروسکوپ امکان مشاهده بسیاری از پدیده‌ها یا اجسام میسر نخواهد بود. بنابراین دقت و صحت نتایج بدست آمده با این میکروسکوپ باید به صورت دوره‌ای کنترل شود تا هر گونه خطای بوجود آمده در آن اصلاح شود. از این روی کالیبراسیون دوره‌ای با نمونه‌های استاندارد برای این کار پیشنهاد می‌شود.

این استاندارد روش‌های کالیبراسیون بزرگنمایی تصویر در TEM با مواد مرجع مختلف را تشریح می‌کند. با توجه به پیچیدگی فرآیند کالیبراسیون، نیاز به اندازه‌گیری‌ها و محاسبات متعددی در این زمینه بوده که در این استاندارد با جزئیات کامل درباره آن بحث شده است. کالیبراسیون خط مقیاس، محاسبه عدم قطعیت و چگونگی تهیه گزارش کالیبراسیون از سرفصل‌های دیگر این استاندارد است. در بخش پایانی، عواملی که روی بزرگنمایی تاثیرگذار هستند مورد بررسی قرار می‌گیرد و همچنین چند نمونه استاندارد برای استفاده کاربران معرفی می‌شود.



نویسندگان

نازنین نیک‌رو^{۳*}بهنام رحمانی^{۳۲}غلامرضا دهقانی^{۳۳}

Nazaninnr@yahoo.com

کندوپاشی و تاثیرات آن در آماده‌سازی نمونه‌ها

چکیده

در دستگاه کندوپاش با تحریک گازی که در این فرآیند استفاده می‌شود (معمولاً گاز آرگون) بین کاتد و آند پلاسمایی ایجاد می‌شود که موجب بمباران شدن سطح تارگت^۴ با استفاده از یون‌های گاز و فرسایش آن می‌گردد. این فرآیند کندوپاش نامیده می‌شود که در اثر آن، اتم‌هایی از سطح تارگت جدا می‌شود و این اتم‌ها روی سطوحی که در نزدیکی تارگت قرار دارند، می‌نشینند. یکی از موارد کاربرد فرآیند کندوپاش، آماده‌سازی نمونه‌ها برای گرفتن تصاویر با میکروسکپ الکترونی است. با استفاده از این روش و با نشان دادن لایه‌ای از یک فلز رسانا روی نمونه، هدایت الکتریکی در نمونه‌های غیرهادی و یا نیمه‌هادی برقرار شده، می‌توان تصویری مناسب از نمونه تهیه کرد که در این مقاله به بررسی این روش پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی

SEM، آماده‌سازی نمونه، کندوپاش، پلاσμα، تارگت، پوشش‌دهی

روش‌های متفاوتی برای به‌وجود آوردن لایه‌ای نازک روی نمونه در شرایط خلاء وجود دارد. یکی از این روش‌ها، روش تبخیر است که در آن، یک فلز رسانا تا دمای تبخیرش در خلاء بالا گرم می‌شود و اتم‌های فلز تبخیر شده روی سطح نمونه چگال می‌گردند. روش دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد، روش کندوپاش است که در این روش، سطح فلز رسانایی که دارای بار منفی است با یون‌های مثبت در خلاء پایین بمباران می‌شود و اتم‌های کنده شده از سطح فلز، روی سطح نمونه چگال می‌گردند.

عواملی که در تشکیل لایه نازک روی نمونه تاثیرگذار هستند عبارتند از:

۱. انرژی بستگی و انرژی برخورد ماده به کار برده شده در تارگت؛
۲. کمترین دمای مورد نیاز برای تبخیر تارگت؛
۳. کمترین انرژی مورد نیاز برای تشکیل پدیده کندوپاش؛
۴. میزان رسوب‌دهی فلز و دمای زیر لایه.

پوشش‌دهی به روش کندوپاش

این روش، روشی مطلوب و نسبتاً ساده برای نشان دادن لایه‌های نازک از فلز و یا آلیاژ روی زیر لایه‌های غیررسانا است. ماده‌ای که در تارگت استفاده می‌شود در معرض پلاسمایی پر انرژی قرار می‌گیرد که معمولاً با استفاده از گاز بی‌اثر و سنگین آرگون به‌وجود می‌آید. سطح تارگت با استفاده از پلاسما دچار فرسایش می‌شود و اتم‌های آن جدا می‌گردد که با مولکول‌های گاز پس‌مانده برخورد می‌کنند. به دلیل این‌که مسافت آزاد میانگین اتم‌های تارگت بسیار کم است، با یکدیگر برخورد می‌کنند و لایه‌ای روی سطح نمونه به‌وجود می‌آورند. چهار عامل بر میزان کندوپاش تأثیرگذار است که عبارتند از: ولتاژ، جریان پلاسما، ماده به کار برده شده در تارگت و ویژگی‌های گاز بی‌اثر.

ولتاژ اعمال شده در پدیده کندوپاش بر انرژی بمباران گاز بی‌اثر، تأثیرگذار است و جریان پلاسما تأثیری مستقیم بر میزان کندوپاش دارد. در پلاسمای با انرژی بالا، میزان سرعت کندوپاش نیز بالا است. انرژی بستگی ماده به کار برده شده در تارگت نیز تأثیر قابل توجهی بر میزان سرعت فرسایش سطح تارگت دارد. به عنوان مثال، انرژی بستگی طلا و پالادیوم نسبتاً پایین است و اتم‌های آنها نسبت به تنگستن که انرژی بستگی بالایی دارد، سریعتر کنده می‌شوند. از سویی هرچه عدد اتمی گاز بی‌اثر بیشتر باشد، سطح تارگت بهتر مورد فرسایش قرار می‌گیرد. بنابراین می‌توان گفت که گاز زنون نسبت به گاز آرگون سرعت بیشتری در فرسایش ایجاد می‌کند. اگرچه کندوپاش با سرعت بالا بر زمان نشان دادن لایه روی نمونه تأثیر دارد، با این حال احتمال خرابی سطح نمونه نیز به دلیل بالا رفتن دما وجود دارد و همچنین ممکن است باعث افزایش اندازه دانه‌ها در لایه نشانه شده شود [۱].

اتفاقی که در دستگاه کندوپاش رخ می‌دهد این است که در اثر پلاسمای به وجود آمده، سطح کاتد با یون‌ها بمباران می‌شود. این امر سبب فرسایش ماده به کار برده شده در کاتد می‌شود که در طی این فرآیند، اتم‌های ماده، فرسایش یافته و به دلیل داشتن جهت‌گیری‌های مختلف، به صورت لایه‌ای نازک روی نمونه و دیواره‌های محفظه رسوب می‌کنند. این لایه نازک در رسانایی نمونه‌هایی که با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی از آنها تصویر تهیه می‌شود، استفاده می‌گردد. چنین لایه‌ای از تجمع بار الکتریکی روی نمونه جلوگیری می‌کند و باعث کاهش آسیب‌های ناشی از حرارت و همچنین افزایش گسیل الکترون‌های ثانویه می‌شود. در دستگاه کندوپاش با جریان مستقیم، کاتد منفی که همان تارگت است، مورد کندوپاش قرار می‌گیرد (که معمولاً از جنس طلا، پلاتین و غیره است) و برای نشان دادن لایه روی نمونه‌ها، آن‌ها در قطب مثبت که همان آند است، قرار داده می‌شوند (که معمولاً به پتانسیل صفر متصل هستند). در دستگاه‌های کندوپاش معمولاً از پمپ‌های توربو و یا پمپ‌های دورانی برای ایجاد خلاء استفاده می‌شود [۲ و ۱].

دلایل استفاده از گاز آرگون در دستگاه کندوپاش

دلایل بسیاری در استفاده از گازها برای تخلیه و کندوپاش وجود دارد. به‌طور کلی، مولکول‌های گازهایی که در تخلیه مورد استفاده قرار می‌گیرند، برای محافظت از سطح داخلی محفظه نیز استفاده می‌شوند و همچنین این مولکول‌ها از جذب آب و گازهایی مانند O_2 و CO_2 و غیره جلوگیری می‌کنند. نیتروژن گازی است که بیشتر در تخلیه استفاده می‌شود. گاز آرگون نیز می‌تواند در تخلیه مورد استفاده قرار گیرد اما از این گاز بیشتر در فرآیند کندوپاش استفاده می‌شود. آرگون گازی ارزان قیمت است و انرژی جنبشی ندارد که در میزان کندوپاش موثر است.

در فرآیند کندوپاش، میزان کندوپاش به جرم یون‌های اولیه، انرژی آن‌ها و زاویه فرود بستگی دارد. جرم اتمی آرگون ۴۰ است که از جرم اتمی هلیوم و نئون بزرگتر است. از گازهای دیگری نیز می‌توان برای فرآیند کندوپاش استفاده نمود، اما باید پدیده کاشت یون که در لایه سطحی نمونه در حین فرآیند کندوپاش یون اتفاق می‌افتد را نیز در نظر گرفت. به‌عنوان مثال، می‌توان به کندوپاش یون در اکسیژن اشاره نمود که سبب تشکیل لایه نازک اکسیدی در سطح نمونه می‌شود. یون‌های گازی بی‌اثر چنین مشکلی را ایجاد نمی‌کنند. همچنین باید در نظر داشت که بسیاری از گازها نظیر O_2 ، Cl ، N_2 و F و غیره از نظر شیمیایی فعال هستند، بنابراین در زمان استفاده از این گازها لازم است از دستگاه در مقابل واکنش‌های شیمیایی پلاسما حفاظت شود [۳].

عناصر مورد استفاده در روش کندوپاش

فلزات و آلیاژهای بسیاری وجود دارند که از آن‌ها به‌عنوان تارگت استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال می‌توان از برلیم، آلومینیوم، کروم، تنگستن، نقره، نیکل، پالادیوم، طلا، مس، طلا-پالادیوم و غیره استفاده کرد. نوع پوشش برای نمونه بسته به نوع انجام آزمون می‌تواند متفاوت باشد. استفاده از نقره در پوشش‌دهی نمونه رایج نیست ولی استفاده از آن فوایدی را خواهد داشت. بعد از اینکه نمونه با نقره پوشش داده شد، این پوشش را به راحتی می‌توان به روش‌های ساده از روی نمونه پاک کرد و نمونه را به حالت اولیه باز گرداند. همچنین، رسانایی نقره از تمامی فلزات بیشتر است [۴]. در مطالعاتی که به بزرگنمایی بالا نیاز دارند، لازم است که ضخامت لایه نشانه شده بسیار ناچیز و اندازه ذرات در این لایه بسیار کم باشد تا بتوان از آن صرف‌نظر کرد. در بیشتر موارد برای گرفتن تصویر نمونه‌ها، از پوشش طلا استفاده می‌شود؛ دلیل آن، این است که طلا دارای ساختار FCC و غیرمغناطیسی است. در دمای ۱۳۳۶ کلوین ذوب می‌شود و از رسانایی بالایی برخوردار است. به‌عنوان مثال، در مقایسه با پوشش کربن می‌توان گفت که رسانایی پوشش طلا ۱۵۰۰ برابر بیشتر از رسانایی پوشش کربن است. با این وجود یکی از معایب استفاده از پوشش طلا روی نمونه‌هایی که نیاز به انجام آنالیز EDS^۴ دارند این است که اگر در نمونه‌ها عناصری مانند فسفر و زیرکونیم وجود داشته باشد، پیک طلا با پیک این عناصر هم‌پوشانی دارد.

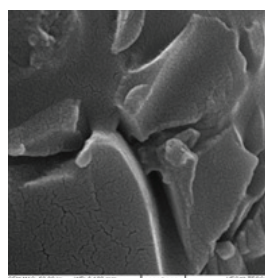
به معنی دیگر نشان دادن لایه‌ای از یک فلز رسانا (طلا) روی نمونه‌ها همیشه به دلیل برقراری هدایت روی نمونه‌ها نیست. در مواردی به منظور داشتن تصویری با کیفیت بهتر و نیز نشان دادن جزئیات سطح، نمونه پوشش داده می‌شود. استفاده از طلا برای لایه‌نشانی روی نمونه سبب بهتر شدن کیفیت تصویر می‌شود؛ زیرا در این فلز ضریب الکترون‌های ثانویه (نسبت الکترون‌های ثانویه گسیل شده از میان الکترون‌های اولیه ساطع شده) بالا است و این امر سبب بهتر شدن کیفیت تصویر خواهد شد [۷].

پوشش‌دهی به روش کندوپاش

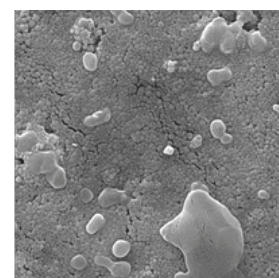
همان‌طور که اشاره شد، فرآیند کندوپاش به عوامل زیادی از جمله تارگت، جریان و تعیین زمان کندوپاش بستگی دارد. در واقع می‌توان بیان نمود که ضخامت لایه نشانده شده، رابطه مستقیمی با جریان، زمان و ثابت ماده به کار برده شده در تارگت (طلا) دارد. مورد دیگری که در پوشش‌دهی با طلا باید در نظر داشت این است که ضخامت لایه نشانده شده نباید از حدود ۵ تا ۱۰ نانومتر بیشتر باشد زیرا نه تنها سبب جلوگیری از شناسایی جزئیات سطح نمونه می‌شود بلکه در مواردی به سطح نمونه آسیب هم می‌رساند. به‌عنوان مثال، در مواردی که در سطح نمونه لایه‌ای از طلا با ضخامت بالا نشانده می‌شود، به هنگام تصویرگرفتن در بزرگنمایی بالا، ترک‌هایی روی سطح نمونه مشاهده می‌شود و یا به دلیل یکنواخت نبودن فرآیند کندوپاش، تجمع‌ی از ذرات طلا در سطح نمونه دیده خواهد شد (شکل ۱-الف و ۱-ب).

بنا به دلایل ذکر شده، در هنگام کندوپاش باید به موارد زیر توجه داشت:

۱. فاصله سطح نمونه تا کاتد؛ ۲. جریان اعمال شده در این فرآیند؛ و ۳. زمان تعیین شده برای انجام فرآیند کندوپاش [۵ و ۱].
- در اینجا تغییرات ضخامت لایه طلا در جریان ثابت ۲۰ میلی‌آمپر با در نظر گرفتن ثابت طلا در حدود ۰/۱۷، با افزایش زمان با محاسبه در نرم‌افزار، در شکل (۳) نشان داده شده‌است [۶]:



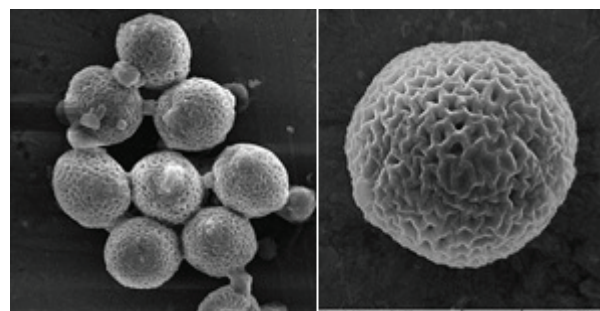
الف



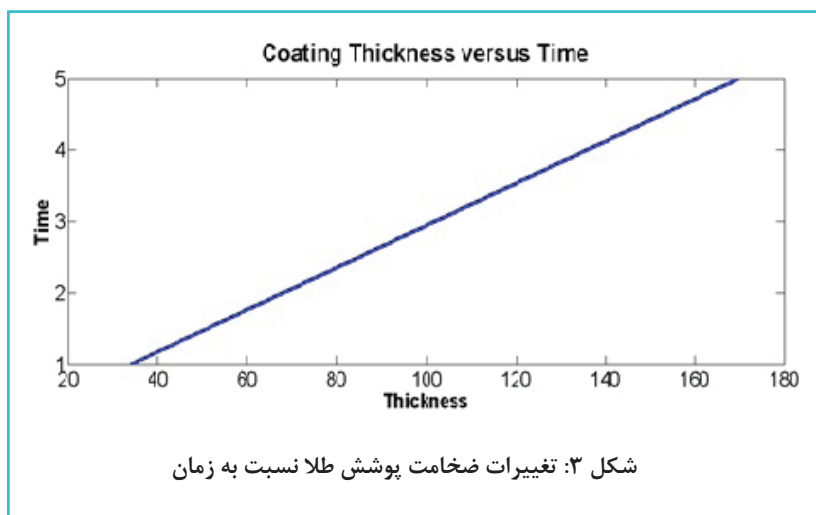
ب

شکل ۱: تصاویر SEM گرفته شده از سطح نمونه سرامیک در بزرگنمایی‌های (الف) $\times 50K$ و (ب) $\times 25K$. ترک‌هایی روی سطح نمونه مشاهده می‌شود.

از موارد دیگری که در فرآیند کندوپاش می‌توان به آن اشاره نمود، نشان دادن لایه روی سطح نمونه‌هایی است که کروی شکل هستند. به دلیل اینکه ذرات کنده شده از سطح تارگت روی تمام سطح نمونه کروی شکل نخواهند نشست و همچنین در هنگام گرفتن تصویر ممکن است نمونه هدایت الکتریکی مناسبی نداشته باشد. در این حالت، برای گرفتن تصویر مناسب، به هنگام فرآیند کندوپاش می‌توان به صفحه پایه‌ای که نمونه‌ها روی آن قرار می‌گیرند تا حدود ۴۵ درجه زاویه داد (شکل ۲) [۶].



شکل ۲: تصاویر SEM گرفته شده از گرده زیتون.



نتیجه گیری

پوشش دهی روی نمونه ها علاوه بر ایجاد هدایت در نمونه، فواید بسیاری از جمله کاهش آسیب های ناشی از حرارت و همچنین افزایش گسیل الکترون های ثانویه را به همراه خواهد داشت. در نظر گرفتن زمان لایه نشانی و ضخامت لایه نشانده شده روی نمونه از اهمیت زیادی برخوردار است. پوشش دهی ضخیم، نه تنها سبب جلوگیری از شناسایی جزئیات سطح نمونه می شود بلکه در مواردی به سطح نمونه آسیب هم می رساند. همچنین ممکن است به هنگام تصویر گرفتن در بزرگنمایی بالا، ترک هایی روی سطح نمونه مشاهده شود و یا به دلیل یکنواخت نبودن فرآیند کندوپاش، تجمعی از ذرات طلا در سطح نمونه دیده شود.

پی نوشت

۱. فیزیک حالت جامد، مرکز پژوهش متالورژی رازی
۲. مهندسی مواد و متالورژی، مرکز پژوهش متالورژی رازی
۳. عضو کارگروه تخصصی SEM شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو
4. Target
- تارگت ماده ای است که در فرآیند کندوپاش به عنوان کاتد به کار برده می شود. از این ماده برای ایجاد لایه ای نازک روی سطح نمونه استفاده می شود.
5. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

مراجع

- [1] Echlin, Patrik. "Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and x-ray micro-analysis". 2009. 330p
- [2] [http://www.emsdiasum.com/microscopy/technical/sputter coating](http://www.emsdiasum.com/microscopy/technical/sputter%20coating).
- [3] [http://www.researchgate.net/argon or air](http://www.researchgate.net/argon%20or%20air).
- [4] Stephen A. Leslie, John C. Mitchell. "Removing gold coating from SEM samples". Palaeontology. 2006. Vol 50. 1459-1461.
- [5] Jakub Siegel et al. "Properties of gold nanostructures sputtered on glass". Nanoscale research letters. 2011, 6:96.
- [6] [http://www.mtixtl.com/machine-manual/plasma sputter coating](http://www.mtixtl.com/machine-manual/plasma-sputter%20coating).
- [7] J.T Fourie. "Gold in electron microscopy". Gold Bull, 1982, 15.

نویسندگان

مریم یوسفی^{۴۱}محمود نادری^{۴۲}مرجان معین‌فر^{۴۳}

m.yousefi@avicenna.ac.ir



چکیده

پیشرفت‌های اخیر که در فناوری ساخت ستون‌های کروماتوگرافی، بهینه‌سازی دستگاه، طراحی آشکارساز و آنالیز داده‌ها رخ داده است، توسعه چشمگیری را در زمینه کروماتوگرافی به همراه داشته است. کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده^۵ زمینه‌ای جدید در علم جداسازی است که علاوه بر حفظ اصول کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۶، سه قابلیت سرعت، حساسیت و تفکیک را به میزان قابل توجهی بهبود داده است. در دستگاهی که از این فناوری استفاده می‌کند، از ذرات ریزتری نسبت به HPLC (کمتر از ۵/۲ μm) استفاده می‌شود؛ بنابراین طول ستون کاهش پیدا کرده، آنالیز در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شود و مصرف حلال نیز کاهش می‌یابد.

مقدمه‌ای بر کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده

واژه‌های کلیدی

کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده،
کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، جداسازی

در طی سی سال گذشته تا به امروز، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا از عمده‌ترین فناوری‌های کروماتوگرافی به کار رفته در آزمایشگاه‌های سراسر جهان است و یکی از دلایل گسترش این روش، پیشرفت ساخت مواد پرکننده ستون‌های کروماتوگرافی است که تأثیر عمده‌ای بر جداسازی دارد. از عمده‌ترین محدودیت‌های HPLC، کارایی نداشتن در مقایسه با کروماتوگرافی گازی یا الکتروفورز موئین به علت ضریب توزیع پایین در فاز مایع است که نفوذ آنالیت در فاز ساکن را آهسته می‌سازد. اساس UPLC استفاده از فاز ساکن با اندازه ذراتی کمتر از ۲ μm است در برابر HPLC که اندازه ذرات آن بین ۵-۳ μm است. تأثیر ذرات پرکننده ستون را می‌توان با معادله وان دیمر^۷ توضیح داد که برای تمام کسانی که اصول کروماتوگرافی را می‌دانند آشناست [۱]. معادله وان دیمر فرمولی تجربی است که رابطه میان سرعت خطی (سرعت جریان) و ارتفاع بشقاب (کارایی ستون) را نشان می‌دهد. از آنجایی که اندازه ذرات یکی از متغیرهاست، منحنی وان دیمر را می‌توان برای بررسی کارایی کروماتوگرافی به کار برد (شکل ۱). معادله وان دیمر با سه جزء، نشان می‌دهد که محدوده سرعت جریان برای کارایی خوب با قطر ذرات کوچکتر بسیار بیشتر از این محدوده برای ذرات بزرگتر است [۲ و ۳].

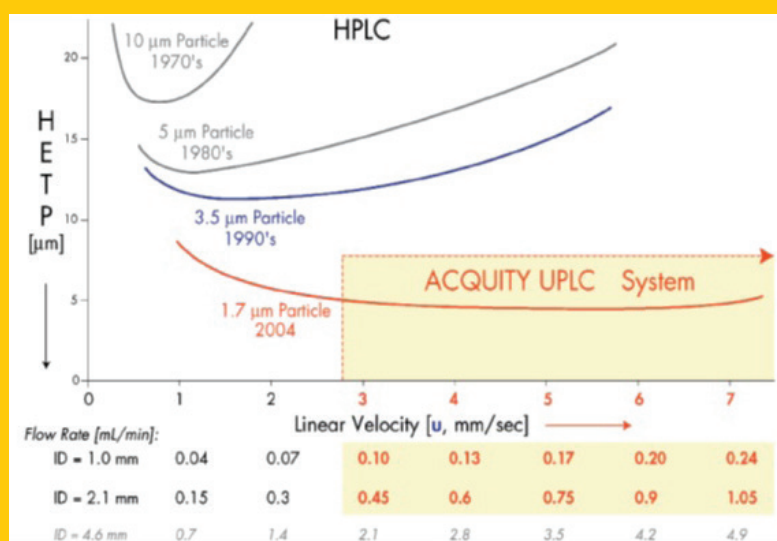
$$H=A+B/U+CU$$

که در این معادله A، B و C ثابت هستند و U: سرعت خطی است. ثابت A، مستقل از سرعت و بیانگر نفوذ گردابی است.

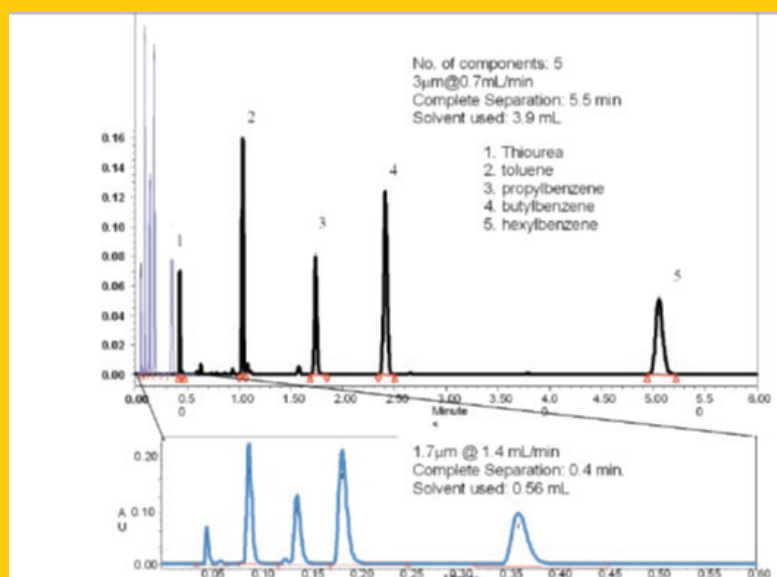
این عبارت زمانی که مواد پرکننده ستون کوچک و یکنواخت هستند در حداقل مقدار خود است. ثابت B، تمایل نفوذ طبیعی مولکول‌های نمونه را نشان می‌دهد. این اثر در سرعت‌های بالا حذف می‌شود و به همین دلیل بر سرعت جریان (U) تقسیم می‌گردد. منشأ ثابت C، مقاومت سینتیکی در برابر تعادل در فرآیندهای جداسازی است. مقاومت سینتیکی، تأخیر در حرکت از فاز متحرک به فاز ساکن و برعکس است. هرچه سرعت جریان فاز متحرک بیشتر باشد، مولکول روی فاز ساکن تمایل بیشتری به تأخیر نسبت به مولکولی دارد که در فاز متحرک است و به همین دلیل این ثابت متناسب با سرعت جریان (U) است. معادله وان دیمتر نشان می‌دهد که با ذرات کوچک‌تر، کارایی بهبود می‌یابد اما در عین حال، ذرات کوچک‌تر منجر به فشار برگشتی بالاتر هم می‌شوند و این در حالی است که اغلب دستگاه‌های HPLC تنها تا فشار ۴۰۰ bar کار می‌کنند. به همین دلیل می‌توان دریافت که چرا با ذراتی کوچکتر از $2\mu\text{m}$ ، ستون‌های کوتاه‌تری به کار می‌رود؛ زیرا تنها در این صورت است که سرعت آنالیز بدون از دست دادن کارایی افزایش می‌یابد. بنابراین امکان افزایش ظرفیت و سرعت آنالیز بدون تأثیر بر کارایی کروماتوگرافی وجود دارد. ظهور UPLC به توسعه دستگاه کروماتوگرافی مایع که در آن حجم مرده باید کاهش یابد و مقاومت در برابر فشاری معادل ۱۵۰۰ تا ۸۰۰۰ psi وجود داشته باشد، منجر شده است. کارایی، متناسب با اندازه ذره و به‌طور معکوس

متناسب با طول ستون است. به همین دلیل ستون به همان نسبتی که اندازه ذره کاهش می‌یابد کوتاه‌تر می‌شود.

بر پایه تئوری HPLC، هرچه اندازه مواد پرکننده ستون کاهش یابد، کارایی و تفکیک هر دو افزایش می‌یابد. شکل (۱) نشان می‌دهد زمانی که اندازه ذره به کمتر از $3/5\mu\text{m}$ می‌رسد نه تنها کارایی بسیار بالایی به دست می‌آید، بلکه این کارایی در سرعت جریان‌های بالا هم از دست نمی‌رود. با به کار بردن ذرات کوچک‌تر، سرعت و ظرفیت پیک^۸ (تعداد پیک‌های جداسازی شده در واحد زمان) را می‌توان به مرز جدیدی رساند که کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده یا UPLC نامیده می‌شود. با استفاده از UPLC اکنون این امکان وجود دارد که با استفاده از ستون‌های کوتاه‌تر و یا سرعت جریان‌های بالاتر - به‌منظور دستیابی به سرعت‌های بالاتر با تفکیک و حساسیت بسیار بیشتر - از تمامی توان کروماتوگرافی، برای جداسازی بهره برد. مفهوم UPLC را به‌صورت ملموس‌تری می‌توان در شکل (۲) مشاهده نمود که جداسازی پنج ترکیب در یک مخلوط را با HPLC و UPLC مقایسه می‌کند. کروماتوگرام پایین، گسترده ۰/۶ دقیقه ابتدایی کروماتوگرام همپوشان بالاست که افزایش سرعت جداسازی در UPLC را نشان می‌دهد.



شکل ۱: منحنی وان دیمتر که سیر تکاملی اندازه ذره را در طی سه دهه گذشته نشان می‌دهد.



شکل ۲: کروماتوگرام بالایی، کروماتوگرام همپوشان HPLC معمولی $(3\mu\text{m})$ و UPLC $(1/7\mu\text{m})$ است.

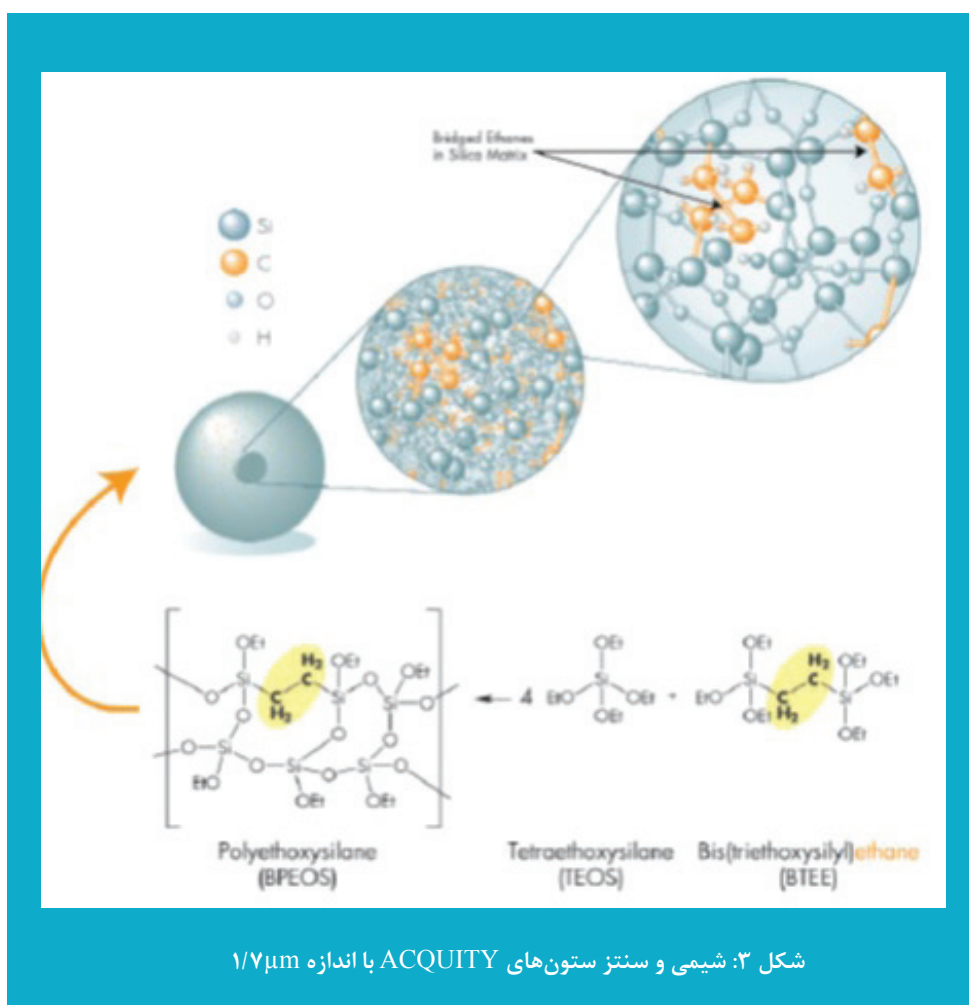
ظرفیت‌های محدود دارند.

در سال ۲۰۰۰ کمپانی واترز^۹ اولین نسل ستون هیبریدی را به نام ایکس‌ترا^{۱۰} معرفی نمود که مزایای هر دو ستون‌های سیلیکایی و پلیمری را دارا بود. این نوع ستون‌ها قدرت مکانیکی بالاتر و همچنین عملکرد، در محدوده وسیع‌تری از pH را دارا بودند. ستون‌های ایکس‌ترا به کمک سنتز کلاسیک سل‌ژل^{۱۱} سنتز می‌شوند که کربن را به فرم متیل وارد ساختار می‌کنند. البته به‌منظور فراهم آوردن قدرت مکانیکی مورد نیاز برای دستگاه UPLC نسل دوم فناوری هیبریدی معرفی شد که آن را ACQUITY UPLC نام‌گذاری کردند [۵].

ACQUITY با اندازه $1/7\mu\text{m}$ ، گروه‌های متیل را در ماتریکس سیلیکا همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، از طریق پل به هم متصل می‌کند که این امر باعث افزایش پایداری مکانیکی ذرات می‌شود.

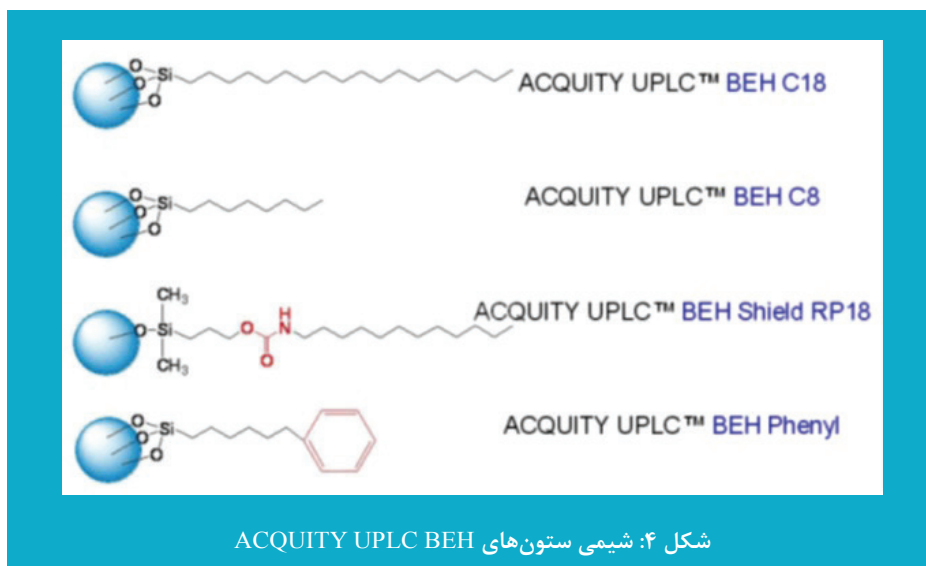
شیمی ذرات پُر کننده ستون

طراحی و توسعه ذرات کوچک‌تر از $2\mu\text{m}$ چالشی اساسی است و تحقیقات وسیعی به‌وسیله محققین در این زمینه انجام می‌شود [۴]. اگر چه ذرات غیرمتخلخل کارآمدی با اندازه $1/5\mu\text{m}$ به‌صورت تجاری وجود دارند ولی این ذرات دارای مساحت سطح کمی هستند که این امر منجر به ظرفیت بارگذاری و بازداری کمتری می‌شود. برای حفظ ظرفیت و بازداری مشابه HPLC، روش UPLC باید از ذرات جدید متخلخلی استفاده کند که قادر به تحمل فشارهای بالا باشد. ذرات بر پایه سیلیکا، قدرت مکانیکی خوبی دارند اما دارای معایبی نیز هستند. از جمله این معایب می‌توان به دنباله‌دار شدن آنالیت‌های بازی و قابلیت کاربرد در محدوده کوچکی از pH اشاره نمود. جایگزین دیگر، ستون‌های پلیمری هستند که در pH‌های وسیع‌تری عمل می‌کنند اما آن‌ها نیز معایبی چون کارایی پایین و



چهار فاز ساکن ACQUITY برای جداسازی‌های UPLC وجود دارد که عبارتند از:

۱. (ستون‌های با زنجیر آلکیل مستقیم) ACQUITY UPLCTM BEH C₁₈؛
 ۲. (ستون‌های با زنجیر آلکیل مستقیم) ACQUITY UPLCTM BEH C₈؛
 ۳. (ستون‌های با گروه‌های قطبی) ACQUITY UPLC BEH Shield RP₁₈؛
 ۴. گروه فنیل از طریق یک زنجیر ۶ کربنی به گروه سیلیل وصل شده‌است ACQUITY UPLC BEH Phenyl.
- هر ستون، تلفیقی از فاکتورهای متفاوتی چون آبگریزی، فعالیت سیلانول، پایداری هیدرولیتیکی و برهم‌کنش شیمیایی با آنالیت به‌دست می‌دهد (شکل ۴).



وارد کردن نمونه به درون ستون نیز یک عامل مهم و اساسی است. تزریق‌کننده‌های دستی و یا اتوماتیک کنونی برای عمل در چنین فشارهای بالایی طراحی نشده‌اند. برای حفظ ستون از نوسان‌های فشار، تزریق باید حتی‌الامکان بدون پالس باشد. حجم حلال شوینده نیز باید در حداقل مقدار خود باشد تا از پهن شدن باند جلوگیری شود. زمان تزریق سریع در دستگاه UPLC برای قرار گرفتن در مقیاس سرعت فراهم آمده از مواردی است که باید مورد توجه قرار گیرد. حجم تزریق کم و حجم حلال کم از عوامل ایجاد کننده حساسیت بالا در UPLC است.

با ذراتی به قطر $1/7\mu\text{m}$ عرض پیک در نیمه ارتفاع آن کمتر از یک ثانیه خواهد بود و این مسئله برای آشکارساز نیز چالش مهمی است. برای داشتن پیک‌های استاندارد با تکرارپذیری بالا، آشکارساز باید سرعت کافی داشته باشد تا در هر لحظه تعداد داده بیشتری را ثبت نماید. در نتیجه حساسیت روش UPLC بسته به قدرت تفکیک آشکارسازها دو تا سه برابر بیشتر از جداسازی HPLC های متداول خواهد بود. جدول (۱) مقایسه‌ای میان مشخصات دو دستگاه HPLC و UPLC را نشان می‌دهد.

جدول ۱: مقایسه دستگاه‌های UPLC و HPLC

مشخصات	HPLC	UPLC
اندازه ذره	$5-3\mu\text{m}$	کمتر از $2\mu\text{m}$
ماکزیمم فشار برگشتی	$40-35\text{MPa}$	$103/5\text{MPa}$
ستون تجزیه‌ای	Alltima C18	Acquity UPLC BEH C18
ستون	$150 \times 3/4\text{mm}$	$150 \times 2/1\text{mm}$
دمای ستون	30°C	65°C
حجم تزریق	$5\mu\text{l}$	$2\mu\text{l}$

ستون‌های نوع (۱) و (۲) ذکر شده در بالا، ستون‌های فراگیر برای اغلب مقاصد جداسازی با UPLC هستند که محدوده pH وسیعی را نیز فراهم می‌آورند. در این نوع ستون‌ها، شیمی پیوندهای لیگاند‌های سه عاملی باعث پایداری اندک در pH های پایین می‌شود. این پایداری کم در pH های پایین با پایداری در pH های بالای ذرات $1/7$ میکرومتری BEH ادغام می‌شود و ستون‌هایی با پایداری در محدوده pH بالاتری را به دست می‌دهند. ستون‌های نوع (۳) گزینه‌ای پذیرایی را فراهم می‌آورند که مکمل ستون‌های نوع (۱) و (۲) است. ستون‌های نوع (۴) مذکور، از گروه آلکیل ۶ کربنه سه عاملی میان حلقه فنیل و گروه عاملی سیلیل بهره می‌گیرند. این لیگاند طول عمر ستون را افزایش داده، شکل پیک‌های بسیار عالی به دست می‌دهد. قطر داخلی ستون به طور معمول $1/2$ میلی‌متر است. برای رسیدن به ماکزیمم تفکیک، طول ستون 100mm و برای آنالیز سریع‌تر، طول ستون 50mm مناسب‌تر است.

پُر کردن ستون با ذراتی با اندازه $1/7\mu\text{m}$ به شیوه‌ای تکرارپذیر نیز چالشی است که باید بر آن فائق آمد. ستون‌های ساخته شده باید سطح داخلی هموارتری داشته باشند و کلیه اجزای آن به گونه‌ای طراحی شوند که از مسدود شدن ستون جلوگیری شود. یکنواختی ستون هم به ویژه برای ستون‌های کوتاه‌تر برای حفظ تفکیک در عین جداسازی سریع‌تر، شایان اهمیت است.

دستگاه‌وری

به طور کلی برای دستگاه‌های UPLC با فناوری‌های پیشرفته، پمپ، تزریق‌کننده خودکار، آشکارساز و سیستم داده نیز باید طراحی شود. از آنجایی که ذرات پرکننده ستون کوچک‌تر هستند، برای رسیدن به جداسازی با ظرفیت پیک بالاتر نسبت به HPLC های متداول امروزی، محدوده فشار بیشتری نیز باید اعمال شود. افت فشار محاسبه شده در سرعت جریان بهینه و ماکزیمم کارایی در یک ستون 15 سانتی‌متری با ذرات $1/7\mu\text{m}$ معادل 15000psi است. بنابراین پمپی لازم است که قادر باشد حلال را به صورت یکنواخت و تکرارپذیر، در این فشار از ستون بگذراند.

کاربردهای کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده

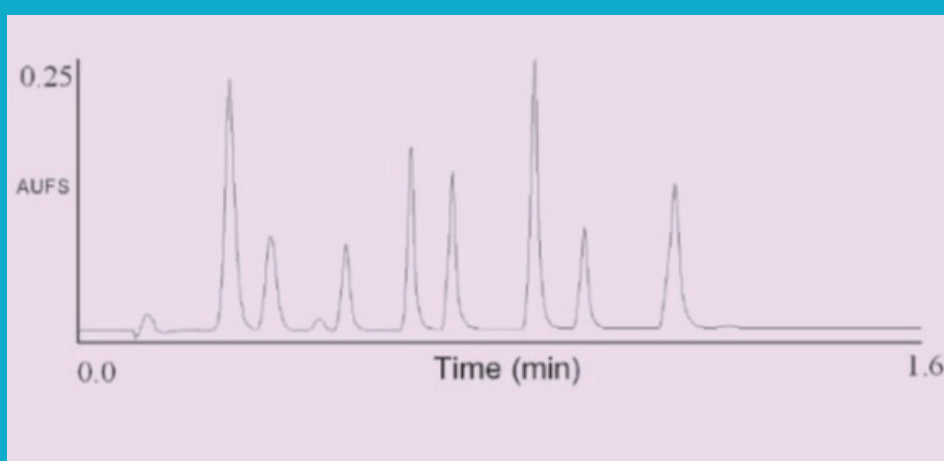
□ افزایش سرعت آنالیز و تفکیک پیک‌ها

افرادی که از روش کروماتوگرافی استفاده می‌کنند اغلب تفکیک را قربانی سرعت می‌کنند. UPLC بر این مشکلات غلبه می‌کند. در شکل (۵) جداسازی هشت ترکیب به ترتیب پیک‌ها، استازولامید، هیدروکلروتیازید، ناخالصی، هیدروفلومتیازید، کلپامید، تری کلرمتیازید، ایندپامید، بندرو فلومتیازید و اسپرونولاکتون (هر کدام غلظت ۰/۱ mg/ml در آب) با UPLC در کمتر از ۱/۶ دقیقه نشان داده شده‌است در حالی که جداسازی مشابهی در ستون با قطر ۲/۱ و طول ۱۰۰ میلی‌متر با ستون C18 و قطر ذرات ۵ μm با تفکیک مشابه در مدت ده دقیقه انجام شده‌است.

اما برای برخی آنالیزها، سرعت در درجه دوم اهمیت قرار دارد و ظرفیت پیک و تفکیک است که اولویت دارد. شکل (۶) جداسازی پپتیدها را نشان می‌دهد که هدف اصلی، به حداکثر رساندن تعداد پیک‌ها است. در این کاربرد ظرفیت پیک (تعداد پیک‌های تفکیک شده در هر دقیقه) در UPLC به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در شکل (۶)، جداسازی پپتیدها با استفاده از HPLC و ستون C18 و ذرات ۵ μm را نشان می‌دهد که هفتاد پیک با ظرفیت پیک ۱۴۳ را به دست می‌دهد، در حالی که در طیف پایین که جداسازی پپتیدها با UPLC انجام شده‌است، نتیجه ۱۶۸ پیک با ظرفیت پیک ۳۶۰ (۲/۵ برابر افزایش) را به دست می‌دهد.

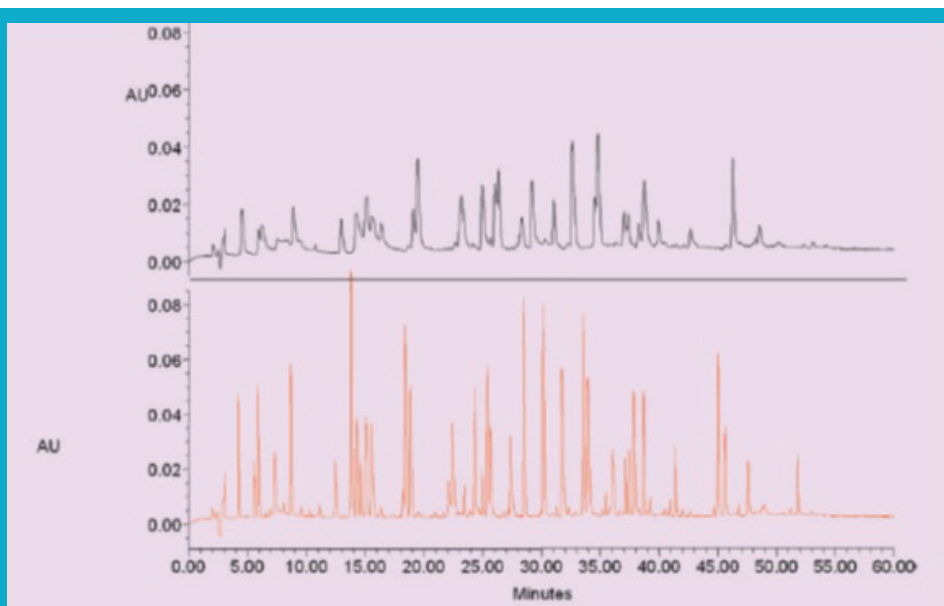
□ آنالیز ترکیبات طبیعی و داروهای گیاهی

UPLC به‌طور گسترده‌ای برای آنالیز ترکیبات طبیعی و داروهای گیاهی به کار می‌رود. آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای برای ارائه



شکل ۵: جداسازی هشت ترکیب با UPLC با شرایط آنالیز زیر:

ستون: قطر ۲/۱ میلی‌متر، طول ۳۰ میلی‌متر ذرات پرکننده ACQUITY UPLC C18 با قطر ۱/۷ μm در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد. گرادیان ۹-۴۵ درصد در گرادیان خطی در طی ۰/۸ دقیقه در سرعت جریان ۰/۸۶ ml/min فاز متحرک A (۰/۱ درصد فرمیک اسید)، B (استونیتریل). آشکارسازی UV در ۲۷۳ nm



شکل ۶: ظرفیت پیک HPLC (تصویر پایین) در مقابل UPLC (تصویر بالا)

پیشگفتار

UPLC در دو زمینه شیمی و دستگاہوری پیشرفت‌های چشمگیری داشته و منجر به تفکیک، سرعت و حساسیت بالا در کروماتوگرافی مایع گردیده است. زمانی که بسیاری از محققان با موانعی در جداسازی با HPLC متداول روبرو می‌شوند، UPLC با توسعه و افزایش کارایی کروماتوگرافی امکان غلبه بر موانع را فراهم می‌کند. مزیت مهم UPLC کاهش زمان آنالیز است که متعاقباً مصرف حلال را کاهش می‌دهد. در کروماتوگرافی مایع، زمان آنالیز، مصرف حلال و قیمت تمام شده آنالیز در هر آزمایشگاه تجزیه‌ای حائز اهمیت است، لذا بهینه‌سازی روش، منجر به کاهش زمان برای به تعادل رسیدن ستون می‌شود. حساسیت را می‌توان با مطالعه عرض پیک در نیمه ارتفاع مقایسه کرد که حساسیت در UPLC بسیار بالاتر از HPLC معمولی است.

پی‌نوشت

۱. دکتر شیمی آلی، مرکز تحقیقات ریز فناوری زیستی، پژوهشکده فناوری‌های نوین علوم پزشکی جهاد دانشگاهی ابن‌سینا
۲. کارشناس ارشد شیمی آلی، بخش تحقیقات گیاهان دارویی، موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور
۳. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران، اهواز
۴. عضو کارگروه تخصصی کروماتوگرافی شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو
5. Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC)
6. High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
7. Van Deemter
8. Peak capacity
9. Waters
10. XTerra
11. sol-gel

مراجع

- [1] Van Deemter JJ, Zuiderweg FJ, and Klinkenberg A. Chem. Eng. Sci. 1956; 5: 271.
- [2] Jerkovich A.D., Mellors J.S., and Jorgenson J.W., LCGC. 2003; 21: 600.
- [3] MacNair J.E., Lewis K.C., and Jorgenson J.W., Anal. Chem. 1997; 69: 983.
- [4] Wu N, Lippert JA, and Lee ML. J. Chromotogr. 2001; 911: 1.
- [5] Wyndham KD, O'Gara JE, et al. Anal. Chem. 2003; 75: 6781.
- [6] Swartz M., LCGC. 2005; 23: 46.
- [7] Broske A.D., et al., Agilent Technologies application note 5988-9251EN (2004).

شواهد مبتنی بر اثر بخشی یک دارو و همچنین فراهم آوردن عوامل ایمنی برای محصولات، نیاز به افزایش دانش خود در زمینه داروسازی دارند. هدف عمده در این زمینه، آنالیز نمونه‌های دارویی در یک ماتریکس پیچیده است. UPLC امکان جداسازی و شناسایی ترکیبات فعال در نمونه‌های بسیار پیچیده حاصل از ترکیبات طبیعی و داروهای گیاهی را فراهم می‌آورد.

مطالعه‌های آنالیز زیستی

به‌منظور مطالعات سم‌شناسی و فارماکوکینتیکی، تعیین مقدار یک دارو در نمونه‌های بیولوژیکی بخش مهمی از مطالعه‌ها را تشکیل می‌دهد. بیشتر داروها ترکیباتی با وزن مولکولی پایین هستند و در مطالعه‌های پیش‌کلینیک و کلینیک مورد آزمایش قرار می‌گیرند. ماتریس‌های متعدد بیولوژیکی برای آنالیزهای زیستی مقدارسنجی مورد استفاده قرار می‌گیرند که از جمله آن‌ها خون، پلاسما و ادرار است. روش اولیه در آنالیز زیستی کمی LC/MS/MS است. حساسیت و گزینش‌پذیری UPLC/MS/MS در سطوح آشکارسازی پایین، داده‌های دقیق و قابل اعتمادی را فراهم می‌آورد که برای مقاصد مختلفی از جمله آنالیزهای آماری فارماکوکینتیکی قابل استفاده هستند.

تشخیص میزان ناخالصی‌ها

در صنایع داروسازی و فرآورده‌های فرمولاسیون، جداسازی و تعیین مقدار ترکیبات دارویی و ناخالصی‌های موجود در مواد خام و محصول نهایی، بخش عمده‌ای از تحقیقات را تشکیل می‌دهد. شناسایی مواد ناخالص با استفاده از کروماتوگرافی با تفکیک بالا، به جداسازی‌های قابل اعتماد، تکرارپذیر و تشخیص همه ناخالصی‌های شناخته شده در ترکیب فعال دارویی نیاز دارد.

همچنین تعیین مقادیر اندک ناخالصی در غلظت‌های بالای ترکیب فعال دارویی نیز بسیار مهم است. اگر چه این امر در حضور افزودنی‌ها در نمونه به ویژه در آنالیز با HPLC‌های معمولی پیچیده‌تر می‌شود، اما UPLC تفکیک بالاتری را فراهم می‌آورد تا جداسازی و آشکارسازی مقادیر اندک ناخالصی امکان‌پذیر شود.

معایب UHPLC

قیمت دستگاه و تجهیزات در این شیوه از کروماتوگرافی بالاتر است. به علت افزایش فشار، نگهداری دقیق‌تری از اجزای دستگاه لازم بوده، همچنین طول عمر ستون در این روش کوتاه‌تر است. علاوه بر آن، فازهای ساکن کمتر از $2\mu\text{m}$ قابل بازیابی نیستند و به همین دلیل از این لحاظ مقرون به صرفه نیست [۶ و ۷]. در UPLC تنها از دو پمپ (و نه ۳ یا ۴ پمپ) می‌توان استفاده نمود. تعداد فازهای ساکن مورد استفاده در این دستگاه محدود بوده، گرچه سرعت ساخت فازهای ساکن جدید در حال پیشرفت است. از دیگر جنبه‌های منفی UPLC می‌توان به فشار برگشتی بالاتر از HPLC معمولی اشاره کرد که این فشار برگشتی را با بالا بردن دمای ستون می‌توان کاهش داد.

نویسندگان

زهرا ثبات^۱سحر طیب‌طاهر^{۴۲}صدیقه صادق‌حسینی^{۴۳}

sadeghs@ripi.ir



میکروسکوپی پروبی روبشی از گرافن

چکیده

موادی با خواص بنیادی جدید که دانسته‌های ما را به چالش می‌کشاند، همواره مورد توجه محققین هستند. اگر ویژگی‌های بدیع این مواد به عرصه مهندسی دستگاه‌ها کشانده شده و کاربرد در خور توجهی بیابند، آنگاه دامنه این تحقیقات دیگر حد و مرزی نخواهد داشت. گرافن، شکل دو بعدی کربن، این مسیر را پیموده است. گرافن موضوع تعداد زیادی از تحقیقات نظری و عملی بوده است تا اینکه از سال ۲۰۰۴، هنگامی که از یک روش ساده و ظریف برای ساخت گرافن تک لایه‌ای استفاده شد، زمینه برای انجام تحقیقات بسیار گسترده فراهم گردید. روش‌های بسیار زیادی موازی با این روش برای ساخت گرافن توسعه یافته است. با آشکار شدن ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی منحصربه‌فرد گرافن، مشخص گردید که روش میکروسکوپی پروبی روبشی یک روش جالب و فوق‌العاده برای مطالعه این ترکیب است. در این مقاله مروری، روش میکروسکوپی پروبی روبشی و چگونگی استفاده از این روش به‌عنوان یک ابزار ضروری برای درک خواص گرافن و تحقیقات گرافن در آینده، بررسی شده‌است.

واژه‌های کلیدی

گرافن، میکروسکوپی پروبی روبشی،
AFM و SPM، STM

مقدمه

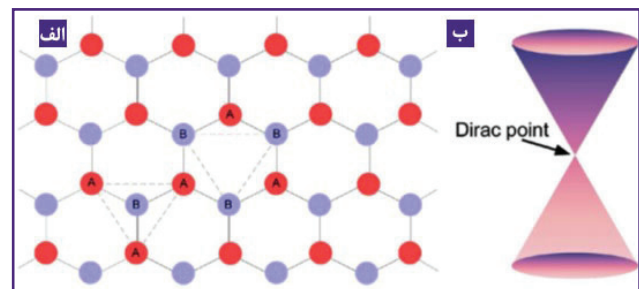
موادی با خواص بنیادی جدید که دانسته‌های ما را به چالش می‌کشاند، همواره مورد توجه محققین هستند. اگر ویژگی‌های بدیع این مواد به عرصه مهندسی دستگاه‌ها کشانده شده و کاربرد در خور توجهی بیابند، آنگاه دامنه این تحقیقات دیگر حد و مرزی نخواهد داشت. گرافن، شکل دو بعدی کربن، این مسیر را پیموده است. گرافن موضوع تعداد زیادی از تحقیقات نظری و عملی بوده است تا اینکه از سال ۲۰۰۴، هنگامی که از یک روش ساده و ظریف برای ساخت گرافن تک لایه‌ای استفاده شد، زمینه برای انجام تحقیقات بسیار گسترده فراهم گردید. روش‌های بسیار زیادی موازی با این روش برای ساخت گرافن توسعه یافته است. با آشکار شدن ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی منحصربه‌فرد گرافن، مشخص گردید که روش میکروسکوپی پروبی روبشی یک روش جالب و فوق‌العاده برای مطالعه این ترکیب است. در این مقاله مروری، روش میکروسکوپی پروبی روبشی و چگونگی استفاده از این روش به‌عنوان یک ابزار ضروری برای درک خواص گرافن و تحقیقات گرافن در آینده، بررسی شده‌است.

ماهیت نامتعارف گرافن

کربن عنصر بسیار فراوانی است که در همه جا یافت می‌شود و در شیمی زندگی نقش عمده‌ای را ایفا می‌کند. این عنصر می‌تواند در اشکال مختلفی مانند الماس، گرافیت و کربن آمورف یافت شود. اتم‌های کربن می‌توانند پیوندهایی با آرایش فضایی متنوعی را به نمایش گذارند. بنابراین، سامانه‌های بر پایه کربن می‌توانند به‌صورت ساختارهای پایدار با خواص مختلف مانند نانولوله‌های کربنی تک بعدی و گرافیت سه بعدی، وجود داشته باشند. کربن با ساختار دوبعدی گرافن نامیده می‌شود. گرافن شامل یک صفحه منفرد از اتم‌های کربن است که در یک شبکه لانه زنبوری به یکدیگر متصل شده‌اند که بلوک ساختمانی اصلی این سامانه محسوب می‌شود. گرافن می‌تواند غلطانده شود و نانولوله‌ای یک بعدی را به‌وجود آورد و یا این که در لایه‌هایی روی هم انباشته گردد و گرافیت سه بعدی را تشکیل دهد.

گرافن در اصل به‌صورت تئوری و به‌عنوان یک حالت دو بعدی از گرافیت سه بعدی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۱) شبکه لانه زنبوری گرافن را که با شبکه‌ای از مثلث‌هایی براساس ۲ اتم در هر سلول واحد تشکیل شده‌است، نشان می‌دهد. هر اتم دارای چهار الکترون ظرفیتی، یک اربیتال s و سه اربیتال p است. یک اربیتال s و دو اربیتال p با یکدیگر هیبرید می‌شوند تا پیوندهای قوی کووالانسی را در یک صفحه به‌وجود آورند. اربیتال p، خارج از صفحه در رسانایی مشارکت می‌کند.

ابتدا گرافن در آزمایش‌های مربوط به تهیه گرافیت تک لایه‌ای به روش حرارت دادن کربید سیلیسیم^۵ در خلأ فوق‌العاده بالا^۶ کشف گردید. در تحقیقات گرافن، با ابداع روش ورقه شدن مکانیکی گرافیت برای جداسازی گرافن، پیشرفت غیرمنتظره‌ای روی داد. ابداع‌کنندگان این روش، نوسلو^۷ و گییم^۸ برندگان جایزه نوبل سال ۲۰۱۰ در رشته فیزیک بودند. آنها با استفاده از یک نوار چسبناک روی سطح گرافیت، به راحتی ورقه‌های گرافن را کنده و با میکروسکوپ نوری شناسایی کردند. تجزیه گرافیت به ساختار دو بعدی پایدار، پیش‌بینی نظری مبنی بر این که بلورهای دو بعدی به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده و نمی‌توانند وجود داشته باشند را به چالش کشاند.



شکل ۱: (الف) شبکه لانه زنبوری گرافن که دو زیرشبکه مثلثی A و B را نشان می‌دهد. (ب) باندهای انرژی خطی در شبکه لانه زنبوری نزدیک به نقطه دیراک.

با استفاده از روش ورقه شدن مکانیکی، ساخت نمونه‌های گرافن برای اندازه‌گیری آسان‌تر شده و تحقیق در مورد گرافن به سرعت پیشرفت کرد. ورقه‌های گرافن روی پایه‌های دی‌اکسید سیلیسیم (SiO_2) و الکترودهای طلا که به‌عنوان الگو به‌کار برده می‌شوند، ترسیب می‌گردند. آزمایش‌های بعدی خواص استثنایی گرافن مانند اثر کوانتومی هال در دمای اتاق، تقارن شبه ذره‌ای، تقارن و ویژگی شبه اسپینی آن را آشکار کرد.

به‌دلیل گستره وسیع ویژگی‌های مجذوب‌کننده گرافن، تحقیقات با سرعت در حال پیشرفت است. مقالات مروری زیادی در مورد گرافن منتشر شده‌است که عمدتاً بر ویژگی‌های الکترونیکی و خواص انتقالی گرافن تمرکز نموده‌اند. همچنین چندین مقاله در مورد چشم‌انداز کاربردهای گرافن از

کاربردهای الکترونیکی تا فوتونیکی بحث کرده است. در این مقاله مروری بیشتر بر خواص میکروسکوپی گرافن که با میکروسکوپ پروبی روبشی بررسی می‌شود، مورد بحث قرار گرفته است. مطالعات SPM، تصویربرداری از ابزارهای گرافنی را در فضای واقعی با مقیاس اتمی امکان‌پذیر نموده است. روش‌های میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی^۹ میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۰}، میکروسکوپ دریچه روبشی^{۱۱} و روش روبشی ترانزیستور الکترون منفرد^{۱۲} در آشکارسازی خواص بنیادی گرافن نقشی اساسی ایفا نموده‌اند.

با توجه به این که گرافن دارای شکاف باند نیست، تحقیقات بسیاری با تمرکز روی مهندسی شکاف باند گرافن و با اجرای عملیات شیمیایی روی گرافن انجام شده‌است. براین اساس، راهبرد جدیدی بر پایه استفاده از گرافن خنثی از نظر شیمیایی برای کاربردهای دستگاهی، پایه‌ریزی شده‌است که باز هم روش‌های میکروسکوپی روبشی به‌ویژه AFM و STM نقشی حیاتی را در درک سطوح پایه در این راهبرد دارند.

مروری بر روش‌های میکروسکوپی پروبی روبشی

میکروسکوپی پروبی روبشی^{۱۳} مجموعه‌ای از روش‌های ایده‌آل برای مطالعه ترکیبات با ابعاد کم (نظیر گرافن) هستند که به‌صورت مستقیم خواص الکترونیکی را در سطح بررسی می‌کنند. براساس نوع برهم‌کنش بین پروب و سطح، خواص مختلفی از سطح می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. لذا روش‌های SPM نقش عمده‌ای در پیشرفت درک ما از گرافن دارند. در بخش زیر، اصول اساسی عملکرد انواع مختلف SPM مورد استفاده در مطالعه گرافن، بحث می‌شود. انواع این روش‌ها عبارتند از:

- میکروسکوپی تونل‌زنی روبشی (STM)
- میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)
- روش روبشی ترانزیستور الکترون منفرد^{۱۴}
- روش میکروسکوپی دریچه روبشی^{۱۵}

انواع گرافن

براساس روش‌های تهیه، می‌توان گرافن را به انواع مختلفی طبقه‌بندی نمود. در این بخش، این روش‌ها توضیح داده شده و در مورد فواید و اشکالات هر روش بحث می‌شود.

● روش مکانیکی ورقه کردن گرافن

- گرافن روی SiO_2
- گرافن معلق
- گرافن روی پایه‌های دیگر
- گرافن هم‌بافته روی SiC
- رسوب بخار شیمیایی روی پایه‌های فلزی

بررسی گرافن با میکروسکوپی پروبی روبشی

به‌منظور یادآوری در این مقاله مروری، نتایج روش‌های مختلف SPM در بررسی گرافن شرح داده شده‌است.

● بررسی توپوگرافی با STM

شبکه لانه زنبوری تک لایه گرافن، با اندازه‌گیری‌های STM روی انواع گسترده‌ای از نمونه‌های گرافن مشاهده شده‌است. این اندازه‌گیری‌ها در بخش‌های زیر شرح داده شده‌اند.

◀ گرافن ورقه‌ای روی پایه SiO_2

تصاویر STM گرافن ورقه‌ای روی پایه SiO_2 ، ساختار هگزاگونالی تک

نواحی متمرکزی با جابه‌جایی‌هایی به شکل پیچشی در مرکز هر ناحیه، رشد می‌کند. مطالعات نشان می‌دهند که این جابه‌جایی‌های پیچشی به‌عنوان مکان‌های هسته‌زایی در رشد گرافن عمل می‌کنند.

◀ پایه‌های فلزی

گرافن می‌تواند با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی روی پایه‌های فلزی نیز رشد کند. برای مطالعه گرافنی که با این روش ساخته می‌شود، دو راه وجود دارد. این نوع گرافن می‌تواند یا روی پایه‌ای که روی آن رشد پیدا کرده مطالعه شود و یا با فرآیند حکاکی شیمیایی از پایه فلزی جدا شده و بر پایه‌های دیگری مانند SiO_2 منتقل شود. در این جا برخی مطالعات انجام شده با STM بر گرافن رشد یافته روی برخی از پایه‌های فلزی شرح داده شده‌است.

تصاویر STM تهیه شده در UHV از گرافن رشد یافته روی $\text{Ir}(111)$ ، یک ساختار منسجم با تراس‌ها و لبه‌های پیش‌رونده پله در محدوده میکرون را نشان می‌دهد. این ساختار با نواحی مویر ۱۸ با زاویه‌های مختلف شناسایی می‌شود. مطالعه دیگری که بر گرافن روی $\text{Ir}(111)$ انجام شده‌است، برآمدگی‌هایی را روی سطح نشان می‌دهد که در زمان سرد شدن و به‌دلیل اختلاف زیاد انبساط حرارتی Ir و گرافن به‌وجود می‌آید.

نمونه‌ای از گرافن با انباشت اتیلن در دمای بین ۷۲۳ تا ۱۰۲۳ کلوین روی پایه $\text{Pd}(111)$ رشد داده شد. سپس این نمونه با UHV STM مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفت. در این مطالعه مشخص شده‌است که صفحات گرافن دارای ماهیت نیمه‌رسانایی هستند. تصاویر گرافن تک لایه به ولتاژ بایاس وابسته بوده، همانند نیمه‌هادی‌ها، حالت‌های خالی و پر را به تصویر می‌کشد. اندازه‌گیری‌های dI/dV ، یک گاف نواری که به‌عنوان یک شبه فلز با گاف نواری صفر شناخته شده‌است، غیرعادی است. منشأ این گاف نواری بر اساس تغییر شکل اربیتال‌های π اتم‌های کربن در زمان برهم‌کنش با اتم‌های Pd پایه، توضیح داده می‌شود. این وضعیت به شکسته شدن متقارن دو زیرشبکه هگزاگونالی کربن منجر شده، باعث ایجاد گاف نواری می‌شود.

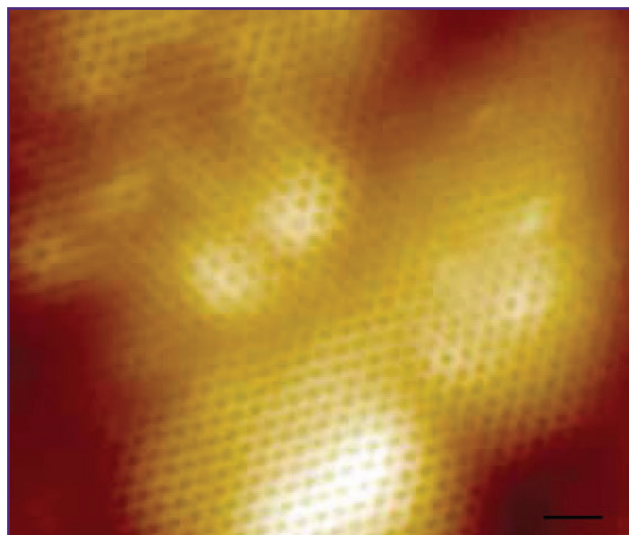
گرافن رشد یافته روی $\text{Cu}(111)$ ، توسط گائو^{۱۹} و همکارانش بررسی شده‌است. فرآیند رشد با تجزیه گرمایی اتیلن در محفظه UHV و در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. گرافن به شکل صفحاتی با چندین ناحیه مرزی روی سطح $\text{Cu}(111)$ تشکیل می‌گردد. تصاویر STM به‌دلیل عدم تطبیق شبکه‌ای بین گرافن ($2/46\text{\AA}$) و $\text{Cu}(111)$ ($2/56\text{\AA}$)، الگوهای مویر را نشان می‌دهند. برای الگوی مویر ۲ نانومتر، محققین یک زاویه جهت‌گیری نادرست 7° را مشاهده نموده‌اند. الگوی مویرهای که بیش از همه مشاهده شده‌است، یک حالت تناوبی در $6/6$ نانومتر و یک جهت‌گیری کامل شبکه گرافن با $\text{Cu}(111)$ را نشان می‌دهد.

لازم به ذکر است که رشد گرافن به‌صورت یک تک صفحه همگن نیست. این گرافن با دانه‌ها، صفحات و نواحی مرزی شناخته می‌شود. دمای فوق‌العاده بالایی که گرافن در آن تشکیل می‌گردد، باعث حرکت پله‌های Cu و ایجاد برآمدگی‌های Cu زیر گرافن می‌شود که با استفاده از مطالعات میکروسکوپی الکترونی با انرژی پایین^{۲۰} اثبات می‌شود. این نقص‌های ساختاری مانع تحرک حامل در گرافن می‌شود. برای رفع این مانع، یو^{۲۱} و همکارانش، رشد طبق پیش الگوی دانه‌ای را مطرح کردند.

◀ پایه گرافیت

گرافن روی پایه گرافیت را در حالتی که بالاترین لایه آن از نظر الکتریکی از توده گرافیت جدا شده‌است نیز می‌توان بررسی

لایه را نشان می‌دهند. همچنین شیارهای پایه زیرین SiO_2 در تصاویر، مدرکی است که ترکیب جزیی گرافن را روی SiO_2 نشان می‌دهد. شکل (۲)، نمونه‌ای از تصاویر گرافن روی SiO_2 است که زبری سطح زیرین و همچنین ساختار هگزاگونالی را نشان می‌دهد. مشاهده شبکه هگزاگونالی، مشارکت الکترونیکی هر دو زیر شبکه اتم‌های کربن را تأیید می‌کند؛ در مقابل، همان‌طور که در تصویر گرافن دولایه‌ای مشاهده می‌شود و یا در مورد گرافیت سه بعدی که به‌صورت شبکه مثلثی به تصویر کشیده می‌شود، تنها یک زیر شبکه دارای مشارکت است، در حالی که دو صفحه روی یکدیگر انباشته شده‌اند.



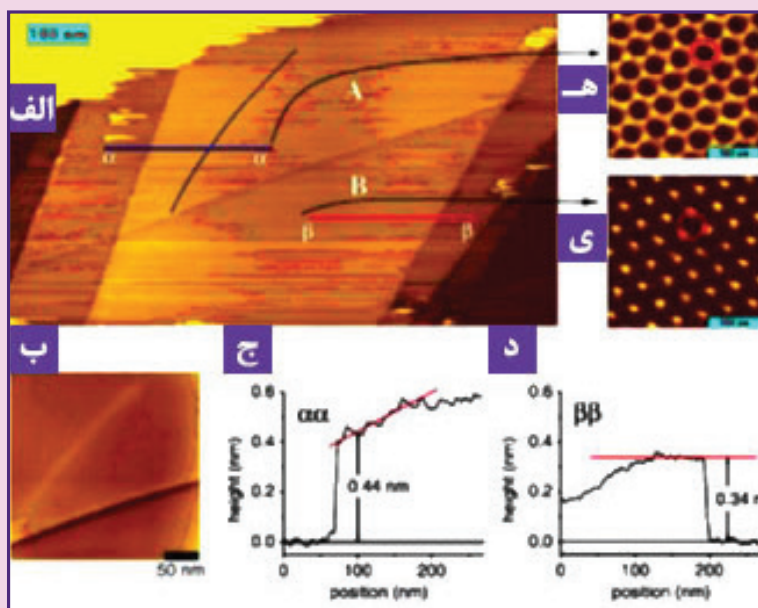
شکل ۲: تصویر توپوگرافی STM گرافن تک لایه‌ای که شبکه هگزاگونالی و همچنین شیارهای سطح زیرین را نشان می‌دهد. نوار مقیاس ۲ نانومتر است.

◀ گرافن روی پایه SiC

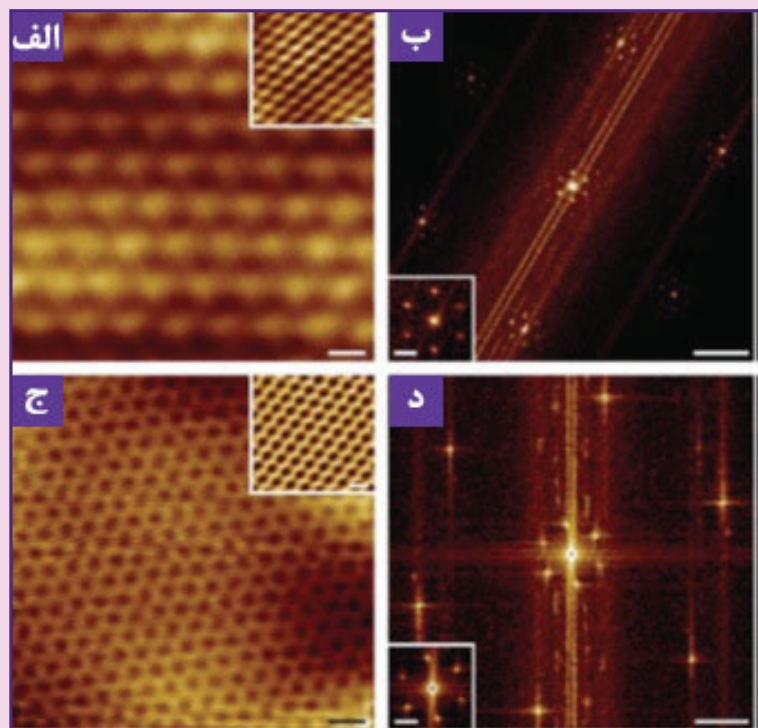
گرافن روی پایه SiC در شرایط UHV رشد می‌یابد. نخستین تصاویر STM گرافن تک لایه‌ای روی $4\text{H-SiC}(001)$ ، دو شیار در لایه میانی، شبکه مثلثی 6×6 با فواصل $1/8$ نانومتر و شبکه $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ با فواصل $0/54$ نانومتر که به سلول واحد SiC مربوط می‌شود، را نشان می‌دهد. این تصاویر همچنین رشد پیوسته شبکه گرافن را روی پایه‌های SiC نشان می‌دهد.

در بررسی دیگری با STM، سه نوع نقص حلقه‌ای، نقص پراکندگی شش برابری و نقص نانولوله کربنی، موازی با سطح مشاهده می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که نقص‌ها در زیر بالاترین لایه گرافن قرار گرفته‌اند، زیرا فرآیندهایی مانند تبخیر سیلیسیم و هسته‌زایی کربن در طول فرآیند رشد گرافن روی می‌دهند.

گرافن رشد یافته روی صفحه C از SiC در کوره rf دارای کیفیت بسیار بالایی با ضخامتی در حدود ۴ تا ۵ لایه، اندازه متوسط منسجم $3000\text{\AA}$ و زبری RMS سطح $> 0/5\text{\AA}$ است. تصاویر AFM ورقه نازکی از گرافن با ۱۰ تا ۱۵ لایه روی سطح SiC ، نشان می‌دهد که تراکم در مرحله گرافیتی شدن اولیه پایه حفظ شده‌است. این تصاویر در زمان سرد شدن SiC و گرافن تهیه شده که به‌دلیل اختلاف انبساط حرارتی SiC و گرافن خطوط درخشانی روی آن مشاهده می‌شود که با نام پوکر شناخته می‌شوند. این پوکرها همچنین در وجه Si و صفحه Ni نیز دیده می‌شوند. مراحل نخست رشد گرافن روی صفحه C از پایه 6H-SiC ، با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۶} و تصویربرداری کنتراست کانال‌های الکترونی^{۱۷} بررسی و مشخص شده‌است که گرافن در



شکل ۳: (الف) توپوگرافی لایه گرافن روی سطح گرافیت، دو شیار را در طول یک قطر به سوی دو لایه بالایی و یک شیار ضعیف را زیر لایه بالایی نشان می‌دهد. (ب) تصویر از نزدیک، شیار ضعیف را نشان می‌دهد. (ج) یک برش عرضی در طول خط xx در (الف) نشان می‌دهد که جداسازی بین لایه بالایی و لایه دوم نزدیک به شیار ضعیف از مقدار تعادلی (۰/۳۴ nm) بزرگتر است. (د) برش عرضی در طول خط bb، نشان می‌دهد که ارتفاع پله اتمی دور از شیار با گرافیت دو لایه‌ای توده شده برنال قابل مقایسه است. (ه) شبکه لانه زنبوری در ناحیه A. (ی) شبکه مثلثی در ناحیه B.



شکل ۴: (الف) و (ج) تصاویر توپوگرافی STM الگوهای مویره که با گرافن روی h-BN ایجاد شده‌است. نوار مقیاس ۲ نانومتر است. تصویر الحاقی دارای بزرگنمایی در محدوده ۲ nm بوده و نوار مقیاس آن ۰/۳ nm است. (ب) و (د) به ترتیب تصاویر تبدیل فوریه برای (الف) و (ج) است که نشان‌دهنده شبکه اتمی و همچنین الگوهای مویره است. نوار مقیاس در آن 10 nm^{-1} است. تصویر الحاقی با بزرگنمایی الگوی مویره بوده و نوار مقیاس آن 4 nm^{-1} است.

نمود. این نوع از گرافن نخستین بار توسط لی^{۲۲} و همکارانش مطالعه شد. این نوع جداسازی سطحی از توده در HPOG مشاهده می‌شود ولی در گرافیت کیش موجود نیست (گرافیت کیش^{۲۳} از آهن مذاب اشباع شده از کربن ساخته می‌شود که تک بلور است و HOPG از فرآیند پیرولیتیک گرافیت ساخته می‌شود که چند بلوری است).

مطالعه دیگری بر نمونه‌های مشابه گرافن انجام شده‌است؛ تصاویر STM به‌دست آمده، پوسته‌های گرافنی جدا شده را نشان می‌دهد که یک شبکه هگزاگونالی روی بالاترین لایه و یک شبکه مثلثی در زیر بالاترین لایه به‌وجود آورده‌اند. در شکل (۳) مشاهده می‌شود که لایه‌ها با شیارهای طولانی روی سطح گرافیت جدا شده‌اند.

◀ گرافن روی h-BN

همان‌طور که در تصویربرداری با AFM و STM نشان داده شده‌است، گرافن روی پایه‌های h-BN مقایسه با SiO_2 ، کاهش چشمگیری را در زبری نشان می‌دهد. شکل (۴-الف) و (۴-ج) تصاویر STM الگوهای مویره را نشان می‌دهند که نتیجه جهت‌گیری نسبی شبکه‌های گرافن و h-BN هستند. تبدیل فوریه در تصاویر STM (شکل‌های ۴-ب و ۴-د) الگوهای مویره را در نزدیکی مرکز تصویر و اطراف هر نقطه شبکه‌ای، نشان می‌دهد.

● توپوگرافی با AFM

AFM یک وسیله سودمند در مطالعات مربوط به گرافن است. این روش نخستین روش میکروسکوپی است که برای تصویربرداری از پوسته‌های گرافن ورقه‌ای استفاده شد و تغییر ضخامت ورقه‌های گرافن که با میکروسکوپ نوری روی لایه‌های مجزای گرافن مشاهده شده بود را تأیید می‌کند.

تصویربرداری AFM در حالت غیرتماسی (NC-AFM) در UHV توسط ایشیگامی^{۲۴} و همکارانش، نشان می‌دهد که گرافن تقریباً ۶۰ درصد از سطح اکسیدی صاف‌تر است. شیارهای گرافن به‌دلیل تشکیل جزئی آن در پایه SiO_2 است و به‌دلیل حالت موجی ذاتی گرافن نیست.

در بررسی دیگری از AFM و STM که توسط گرینجر^{۲۵} و همکارانش انجام شد، شیارهای تصویر STM گرافن با شیارهای تصویر AFM برای SiO_2 مقایسه شدند. آنها مشاهده نمودند که شیارهای SiO_2 در تصویر AFM نسبت به شیارهای گرافنی که ادعا شده در تک لایه‌های گرافنی آن هیچ شیار به‌وسیله پایه به‌وجود نیامده است، از نظر ارتفاع پایین‌تر بوده و دارای مقیاس طولی بزرگ‌تری است. این شیارها دارای طول موجی در حدود ۱۵ نانومتر و زبری 0.32 (rms) نانومتر هستند. مطالعات آنها نشان داد که گرافن دقیقاً از شیارهای پایه پیروی نمی‌کند. خصلت ذاتی موج‌دار بودن گرافن معلق در SiO_2 نیز همچنان باقی می‌ماند. متقابلاً این مطالعات متضاد با اندازه‌گیری‌های UHV با توان تفکیک بالا و با

سطح، دارای انحنای بیش از 1 nm^{-1} است. آنها دریافتند که حالت موجی ذاتی گرافن روی SiO_2 به دلیل ملاحظات مربوط به انرژی، مجاز نیست. به علاوه، یک چسبندگی قوی هماهنگ از گرافن به پایه SiO_2 با صحت ۹۹ درصد وجود دارد که کوچکترین شکلها را نیز در برمیگیرد. خصلت ذاتی موجدار بودن گرافن حتی با وجود این نظریه که انرژی لازم برای غلبه بر انرژی انحنا و چسبندگی گرافن مانع موجدار شدن گرافن می شود، همچنان وجود دارد.

گرافن نشانده شده روی پایه میکا نیز با استفاده از روش تصویربرداری NC-AFM، با جزئیات، مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر AFM نشان می دهند که پایه میکا از SiO_2 بسیار هموارتر است. میکا دارای انحراف استاندارد $34/3\text{ pm}$ است، در حالی که SiO_2 دارای انحراف استاندارد 168 pm است. در حالی که انحراف استاندارد ارتفاع برای هر پایه با گرافن اندکی کاهش می یابد، این همواری هنگامی که گرافن روی این پایه ها نشانده می شود نیز باقی می ماند. شکل (۶)، هیستوگرام سطوح مختلف را رسم نموده است. هیستوگرام ها به وضوح نشان می دهند که گرافن روی میکا فوق العاده صاف و هموار است. در اینجا نکته کلیدی، انتخاب یک پایه هموار مناسب است که می تواند با برهم کنش های واندروالس میان لایه ای، حالت موج گرافن را متوقف کند.

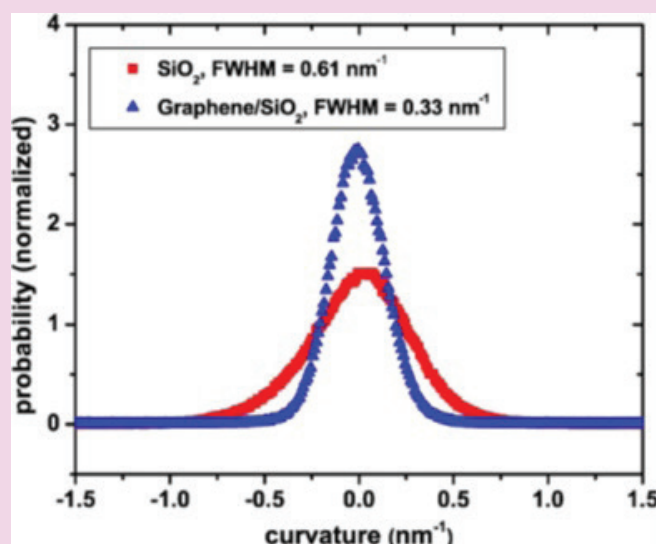
AFM برای رسم نقشه اصطکاک گرافن تک لایه ای ورقه ای نیز به کار برده شده است. تصاویر میکروسکوپی نیروی اصطکاک گرافن ورقه ای در شرایط محیطی و همچنین در خلأ بسیار بالا با استفاده از حالت تماسی AFM تهیه شده است. برای بررسی آنیزوتروپی اصطکاک، نمونه از 0° تا 184° چرخانده می شود. تصویر (۷)، نواحی میکرونی با ویژگی های اصطکاکی مختلف را نشان می دهد. آنیزوتروپی اصطکاک نیز به علت جهت گیری های متفاوت ساختارهای موجی در هر ناحیه است. موج ها یا در طول فرآیند ورقه ای شدن و یا به دلیل تنش های مکانی که در پوسته گرافن تغییر شکل ایجاد می کنند، به وجود می آیند.

سطوح $\text{SiC}(0001)$ که به صورت جزئی گرافیتی شده اند، با استفاده از روش های مختلف میکروسکوپی پروبی روبشی مانند STM، AFM، نیروی جانبی^{۲۸} و میکروسکوپ نیروی اتمی هدایتی^{۲۹} تصویربرداری شده اند. مشخص شده است که روش CAFM، روش بسیار سودمندی است زیرا در طول تصویربرداری در حالت تماسی، امکان کنترل و مشاهده جریان الکتریکی را از طریق سوزن AFM فراهم می آورد. تفاوت مشاهده شده در تصویر CAFM در مقایسه با گرافن همبافته، به افزایش مقاومت تماسی سوزن - نمونه در نواحی $3/6$ بستگی دارد. بنابراین، این یک روش سودمند برای تهیه نقشه فضایی نواحی گرافن همبافته است. شکل (۸)، تصاویر توپوگرافی و CAFM همان نواحی را در سطح $\text{SiC}(0001)$ رسم کرده و مناطقی از سطح را با خواص الکتریکی متفاوت نشان می دهد.

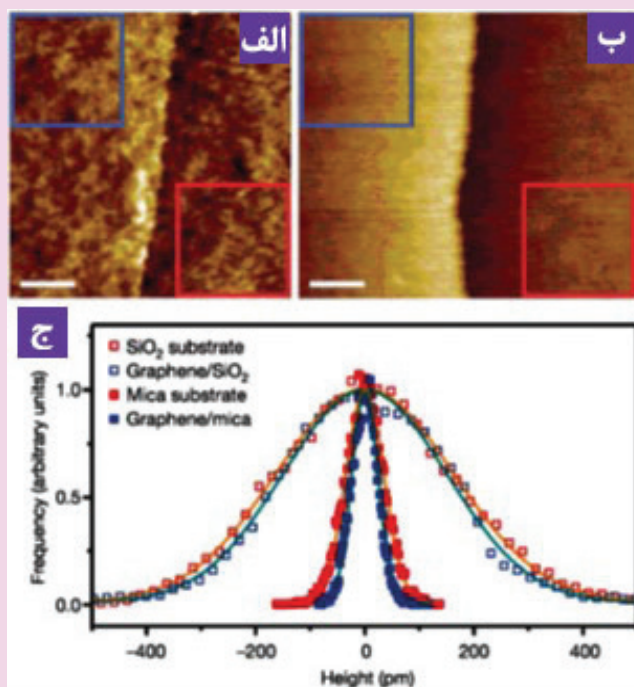
● طیف سنجی، تعیین نقطه دیراک

محاسبه های اتصال های سخت، گرافن را به صورت یک نیمه هادی با شکاف باند صفر پیش بینی می کند. با استفاده از STM، اندازه گیری های dI/dV طیف سنجی تونل زنی روبشی^{۳۰} می تواند اطلاعاتی را درباره چگالی ترازها فراهم کند. نقطه حداقل در چگالی ترازها، نقطه دیراک، در نقطه $K(K')$ در ساختار باند گرافن روی می دهد. تونل زنی الکترون ها از سوزن STM، معمولاً دارای $K=0$ است، بنابراین نمی تواند با الکترون ها در نقطه دیراک جفت شود. به

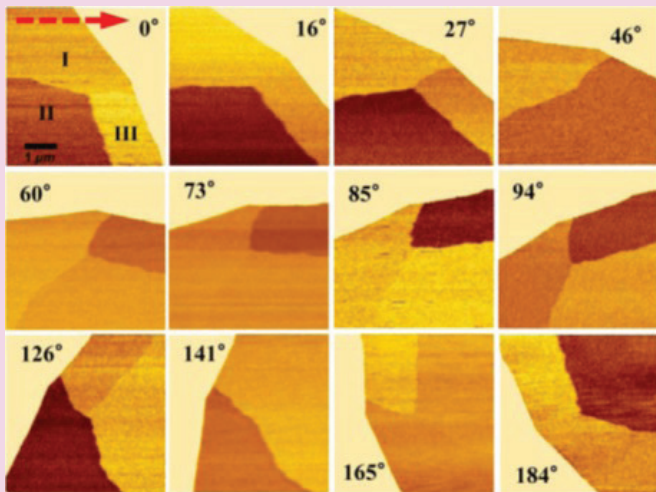
استفاده از NC-AFM و STM توسط کالن^{۲۵} و همکارانش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. زبری (rms) برای SiO_2 ، $0/37$ نانومتر و برای گرافن $0/35$ نانومتر گزارش شده است. این موضوع نشان می دهد که گرافن اندکی از SiO_2 هموارتر است. شکل (۵)، هیستوگرام انحنای سطحی به دست آمده از تصویربرداری NC-AFM با توان تفکیک بالا برای SiO_2 را رسم کرده و نشان می دهد که کمتر از $0/1$ درصد



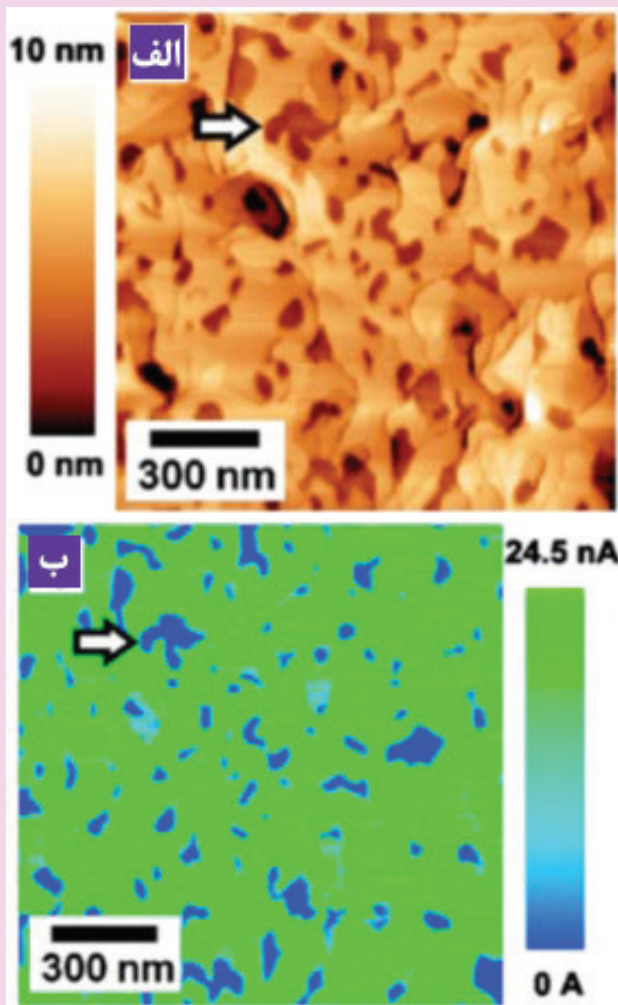
شکل ۵: هیستوگرام انحنایی که نسبت به واحد سطح نرمال سازی شده است، برای گرافن (توزیع باریک) و برای SiO_2 (توزیع پهن تر).



شکل ۶: (الف) تصویر AFM مرز میان گرافن تک لایه ای (سمت چپ) و پایه SiO_2 (سمت راست). نوار مقیاس 100nm است. (ب) تصویر AFM مرز میان گرافن تک لایه ای (سمت چپ) و پایه میکا (سمت راست). (ج) هیستوگرام ارتفاع که با لیگاند تعیین شده است. داده ها با استفاده از توزیع گوسین (خط توپر) با انحراف استاندارد σ برای گرافن روی پایه میکا برابر $24/1\text{ pm}$ ، برای میکا برابر $34/3\text{ pm}$ ، گرافن روی SiO_2 برابر با 154 pm و برای SiO_2 توصیف شده است.



شکل ۷: تصاویر نیروی اصطکاک هنگامی که نمونه گرافن ورقه‌ای در جهت عقربه‌های ساعت از 0° تا 184° نسبت به جهت افقی روبش چرخانده می‌شود (پیکان قرمز خط چین). سه ناحیه اصطکاکی I، II و III مشخص شده‌اند. تفاوت اصطکاک با اختلاف رنگ‌ها نشان داده شده‌است. نواحی روشن‌تر به اصطکاک بیشتر مربوط است.



شکل ۸: (الف) توپوگرافی حالت تماسی AFM سطح SiC(0001) که به صورت جزئی گرافیتی شده‌است. مقیاس رنگ، تغییرات ارتفاع در تصویر را نشان می‌دهد. (ب) تصویر AFM هدایتی همان ناحیه در ولتاژ بایاس $+0.37$ و مقیاس رنگ، جریان را نشان می‌دهد.

هر حال، در فرآیند تونل‌زنی، الکترون‌ها می‌توانند با کمک فنون‌ها از سوزن STM به سوی نقطه دیراک تونل بزنند. ژانگ ^{۳۱} و همکارانش انرژی نقطه دیراک را به صورت تابع ولتاژ گیت که چگالی حامل را تغییر می‌دهد، اندازه‌گیری نموده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود، حداقل هدایت VD به دلیل ولتاژ گیت جابه‌جا می‌شود. در آنجا همچنین یک شکاف 130 mV وجود دارد که همانند طرح‌هایی که اطراف انرژی فرمی E_f متمرکز می‌شوند، با ولتاژ گیت یا موقعیت نمونه تغییر نمی‌کند. این شکل‌ها به فنون‌های بلوک شده منسوب هستند. حالت فنون 67 eV خارج از صفحه اکوستیک گرافن، احتمال الکترون‌های با انرژی بالاتر از 67 meV را در تونل گرافن افزایش می‌دهد که باعث افزایش dI/dV خارج از این محدوده انرژی می‌شود. همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، هنگامی که به دلیل ایجاد یک کانال میانی انعطاف‌ناپذیر، افزایش فوق‌العاده زیادی در هدایت تونل روی می‌دهد، الکترون‌ها از این انرژی آستانه پیش می‌افتند. اندازه‌گیری‌های دیگر STS با تجزیه و تحلیل اتمی توسط دشنند ^{۳۲} و همکارانش روی نمونه‌های ورقه‌ای انجام شده‌است. استفاده از UHV STM در $4/5 \text{ K}$ ، چگالی خطی ترازاها را در انرژی‌های پایین نشان داده و هیچ مانعی را در طیف dI/dV نشان نمی‌دهند. این امر احتمالاً به دلیل اختلاف در حالت انتهای سوزن و توانایی جفت شدن الکترون‌ها بدون فنون در نقطه دیراک است.

● الکترون - حفره‌های کوچک

در نقطه دیراک، جایی که باندهای هدایت و ظرفیت با یکدیگر برخورد می‌کنند، چگالی حامل‌های بار صفر است. به هر حال، اندازه‌گیری انتقال‌ات نشان می‌دهد که رسانایی گرافن در نقطه دیراک محدود است. مشخص شده‌است که این رسانایی کم، ناشی از ناهمگن بودن الکترونی نمونه است. محاسبات تئوری، پیش‌بینی می‌کند که شکسته شدن سیستم حامل دوبعدی به شبکه ناهمگنی از الکترون و حفره‌های کوچک، دلیل این رسانایی کم است. برای درک روشن این ناهمگنی بار، لازم است نقشه فضایی این حفره‌های کوچک ترسیم شود.

◀ اندازه‌گیری‌های SET

نخستین گزارش عملی برای آشکار کردن الکترون و حفره‌های کوچک، روش روبشی ترانزیستور الکترون منفرد (SET) است که نوسانات را در نقطه دیراک ترسیم می‌کند. این تصاویر دوبعدی، الکترون و حفره‌های کوچک را در مقیاس طولی 150 نانومتر نشان می‌دهد. اندازه‌گیری‌های SET برخلاف روش SEM که می‌تواند چگالی ترازهای ذرات منفرد را بررسی کند، می‌تواند چگالی بسیاری از ترازها را مورد بررسی قرار دهد. اندازه‌گیری‌های SET، منشأ این حفره‌ها را بی‌نظمی می‌داند که در اثر پس‌ماندهای برجای مانده در طول فرآیند ساخت و اصلاح ساختار گرافن از پایه حاصل شده‌است.

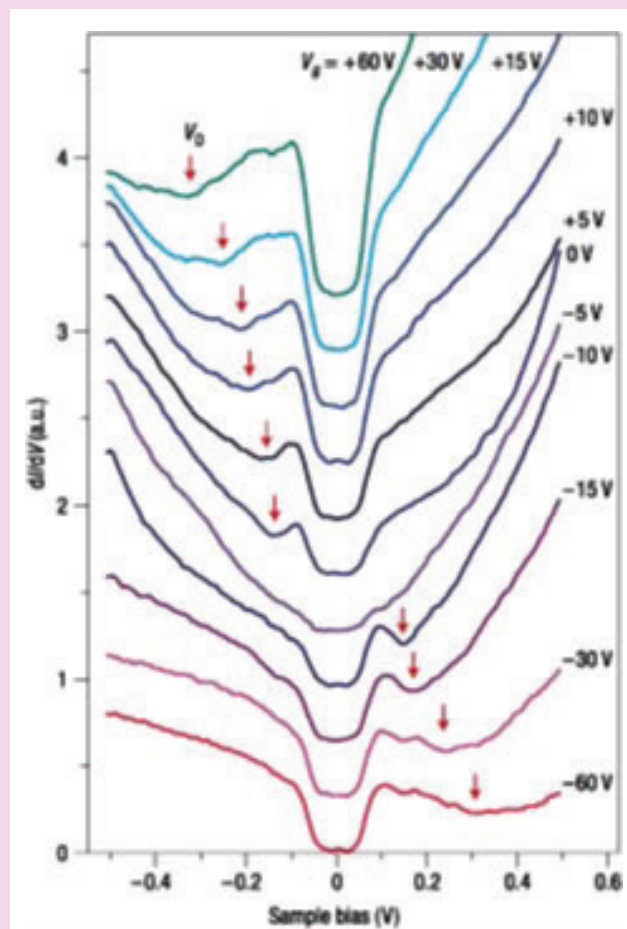
◀ اندازه‌گیری‌های STM روی SiO_2

فاصله بین پروب و نمونه که معمولاً در حد 100 نانومتر است، باعث می‌شود که تجزیه و تحلیل اندازه‌گیری‌های SET محدود شود. برای دستیابی به توان تفکیک فضایی بالاتر، روش طیف‌سنجی تونل‌زنی روبشی با تفکیک فضایی برای بررسی الکترون و حفره‌های کوچک به کار گرفته می‌شود. این اندازه‌گیری‌ها با استفاده از STM در شرایط اجرایی $4/5 \text{ K}$ روی گرافن ورقه‌ای بر پایه SiO_2 انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل (۱۰-الف) نشان داده شده‌است، نواحی بزرگی از گرافن تصویربرداری شده‌اند و نقشه چگالی موضعی

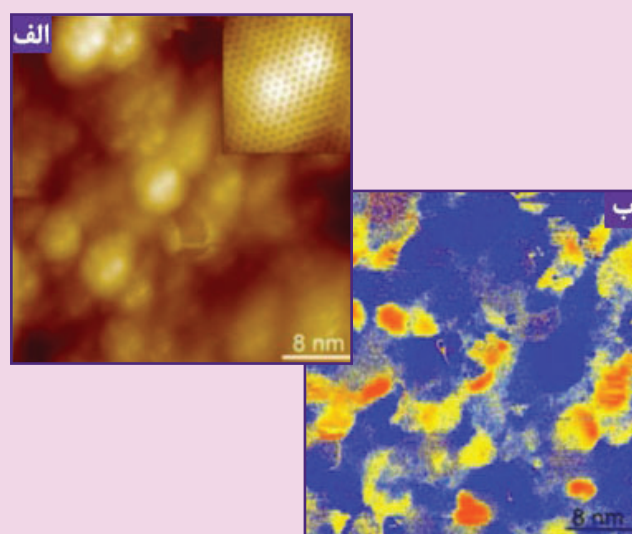
ترازها^{۳۳} نیز ثبت شده است. این امر با اجرای طیفسنجی dI/dV در هر نقطه از تصویر توپوگرافی گرافن قابل دستیابی است. تغییرات موضعی dI/dV به صورت نقشه‌های LDOS رسم می‌شوند. این تغییرات به دلیل انحراف از نقطه دیراک است. ایجادکننده‌های پراش دور برد به شکل ناخالصی‌های باردار تصادفی، باعث به وجود آمدن پراش و انحراف از نقطه دیراک می‌شود. این امر همان طور که در نقشه‌های LDOS شکل (۱۰-ب) نشان داده شده است، باعث به وجود آمدن الکترون و حفره‌های کوچک در گرافن می‌شود. نواحی قرمز، مناطقی هستند که نقطه دیراک به سمت ولتاژ مثبت نمونه جابه‌جا شده و از این رو، این نواحی حفره - آلاینده هستند. نواحی آبی با جابه‌جایی نقطه دیراک به ولتاژ منفی نمونه، الکترون - آلاینده هستند. ژانگ و همکارانش همچنین با استفاده از STM، منشأ ناهمگنی فضایی بارها را در گرافن بررسی نموده‌اند. آنها جابه‌جایی نقطه دیراک را رسم نموده و آن را به ناخالصی‌های تصادفی باردار در گرافن نسبت داده‌اند. یکی از ویژگی‌های جالب مطالعه ایشان، مشاهده پراش بازگشتی است. پراش بازگشتی در گرافن تک لایه‌ای، به دلیل تقارن باند انرژی تحت بازتاب آینه‌ای ممنوع است (ولی در گرافن دو لایه‌ای مجاز است). اندازه‌گیری گرافن روی پایه SiC، پراش بازگشتی را گزارش نمی‌کند. ژانگ و همکارانش، دلیل مشاهده‌های خود را نتیجه زوال سریع تر نوسانات فرایدل^{۳۴} چگالی الکترون در گرافن و امکان برخی فرآیندهای شکستگی متقارن توضیح داده‌اند. اندازه‌گیری‌های STM همراه با تجزیه و تحلیل فضایی، همچنین می‌تواند در بررسی اثر امواج روی الکترون و حفره مورد استفاده قرار گیرد. محاسبات تئوری نشان می‌دهد که حالت موج‌دار بودن در گرافن موجب تغییر پتانسیل الکتروشمیایی شده و باعث می‌شود که گرافن در نواحی الکترون - آلاینده به شدت خمیده شده و در نواحی حفره - آلاینده مسطح گردد. با استفاده از تصاویر توپوگرافی STM، خمیدگی‌های گرافن اندازه‌گیری شده و جابه‌جایی‌های پتانسیل الکتروشمیایی مورد انتظار محاسبه شدند. با مقایسه نقشه فضایی این جابه‌جایی با نقشه dI/dV که مستقیماً با STM ثبت شده است، مشاهده می‌شود که همبستگی بین خمیدگی و چگالی موضعی ترازها وجود ندارد. این مقایسه آشکار می‌کند که در نمونه‌های موجود، موج‌های گرافن منبع اصلی ناهمگنی بار نیستند. این امر مدارک بیشتری را برای این ایده فراهم می‌کند که پراش دور برد ناشی از ناخالصی‌های تصادفی باردار نقش مهمی را در ایجاد الکترون و حفره بازی می‌کند. با استفاده از طیفسنجی انسداد کلومبی^{۳۵}، نوسانات پتانسیل محلی را می‌توان با توان تفکیک فضایی بیشتری ترسیم نمود. با استفاده از یک نانوذره طلا در نوک سوزن STM، یک حسگر بار ایجاد می‌شود که می‌توان سطح نمونه را با آن روبش کرد. با دو مانع تونلی، سوزن به نانوذره و نانوذره به گرافن، می‌توان در نواحی مختلف گرافن به پدیده انسداد کلومبی دست یافت. پیک‌های CB ثبت شده در طیفسنجی dI/dV ، به‌ویژه به علت نوسانات پتانسیل در گرافن منحرف می‌شوند. همان طور که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، این پیک‌ها در نقشه dI/dV به صورت حلقه‌هایی که با تغییر ولتاژ سوزن تغییر می‌کنند، نشان داده می‌شوند. ویژگی برجسته این مطالعه، توان تفکیک بی‌سابقه (تقریباً ۱ نانومتر) در نقشه‌های پتانسیل منطقه‌ای است که یک پیشرفت بسیار بزرگ در گزارش‌های اخیر ۱۵۰ نانومتر از اندازه‌گیری‌های SET است.

اندازه‌گیری‌های STM روی h-BN

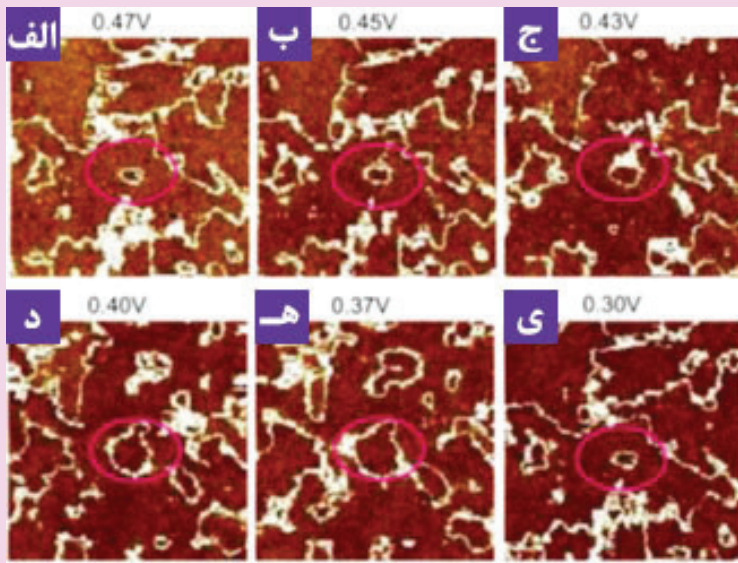
مسئله بی‌نظمی در نمونه‌های گرافن به دلیل ناخالصی‌های



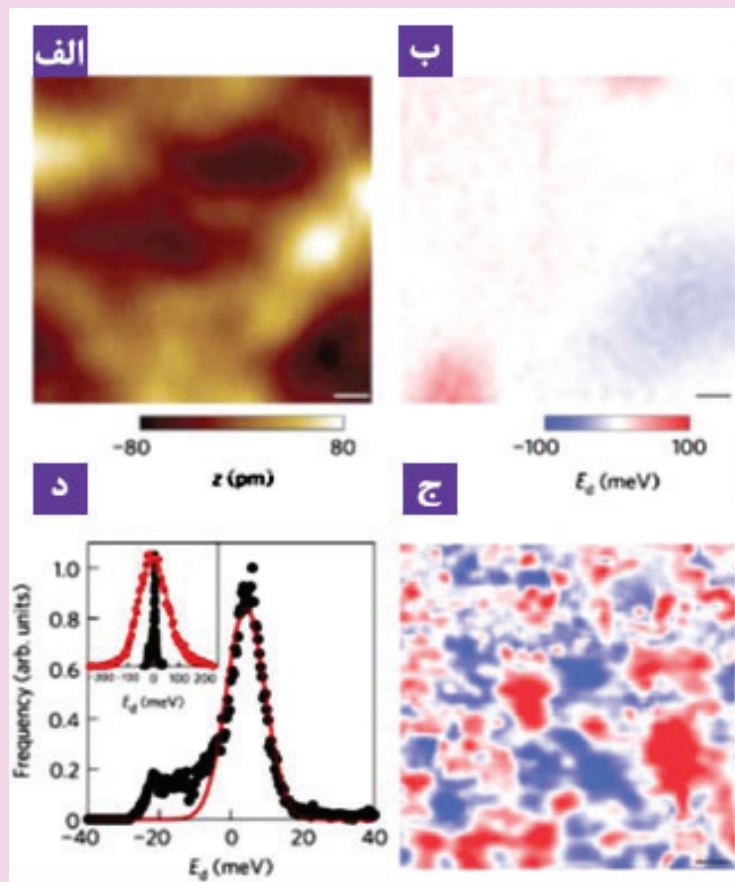
شکل ۹: وابستگی ولتاژ گیت به طیف dI/dV در گرافن. برای وضوح، منحنی‌ها به صورت عمودی جابه‌جا شده‌اند. به شکاف سازگار با شبه شکل‌ها در E_F که در همه ولتاژهای گیت مشاهده می‌شوند، توجه کنید. پیکان‌های قرمز، موقعیت حداقل هدایت V_D را مشخص می‌کنند که با ولتاژ گیت تغییر می‌کند.



شکل ۱۰: (الف) تصویر توپوگرافی STM با مساحت $40 \times 40 \text{ nm}^2$ تصویر الحاقی، تصویر از نمای نزدیک شبکه هگزAGONALI است که در همه جای تصویر دیده می‌شود. (ب) نقشه پراکندگی dI/dV در ولتاژ نمونه ۰/۴V، الکترون‌ها و حفره‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱: نقشه چگالی موضعی ترازها تهیه شده در مجموعه‌ای از ولتاژهای سوزن که برای هر نقشه نشان داده شده‌است. هر نقشه $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ است. حلقه درون دایره، نشان می‌دهد که این حلقه چگونه با انرژی تغییر می‌کند. این حلقه‌ها با شکل دایره شروع می‌شوند (الف و ب) و به تدریج نامتقارن می‌شوند (ج و ه). سپس حلقه دوم (ی) هنگامی که بار نانوذره تغییر می‌کند، در همان ناحیه تشکیل می‌شوند.



شکل ۱۲: (الف) تصویر STM گرافن روی h-BN. (ب) ولتاژ سوزن در نقطه دایراک براساس تابع مکان برای گرافن روی h-BN. (ج) ولتاژ سوزن در نقطه دایراک براساس تابع مکان برای گرافن روی SiO_2 . نوار مقیاس برای همه تصاویر 10nm است. (د) هیستوگرام انرژی‌های نقطه دایراک از (ب) و (ج) و برازش گوسین^{۳۸}. تصویر الحاقی همان داده‌ها را در مقایسه با هیستوگرام SiO_2 که با رنگ قرمز نشان داده شده‌است، نمایش می‌دهد.

تصادفی است که قدرت تحرک حامل و توانایی رسیدن به نقطه دایراک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این امر می‌تواند کارایی ابزارهای گرافنی را دچار اختلال کند. یک راهبرد برای حل این مسئله، قرار دادن گرافن روی نیتريد بور هگزاگونال (h-BN) است. محاسبات تئوری پیشین، باز شدن یک گاف نواری 50meV را پیش‌بینی می‌کند که به دلیل شکستگی متقارن زیرشبکه است. اندازه‌گیری انتقالات الکترونی، یک پیشرفت چشمگیر در قدرت تحرک بدون گاف نواری^{۳۶} را نشان می‌دهد. ژو^{۳۷} و همکارانش، گرافن روی h-BN را با استفاده از طیف‌سنجی و میکروسکوپی تونل‌زنی روبشی بررسی کردند. آنها الگوهای مویره را مشاهده نمودند که هماهنگی گرافن با h-BN را تأیید می‌کرد. آنها همچنین گاف نواری پیش‌بینی شده‌ای را که دلیل آن عدم تطابق گرافن و h-BN توضیح داده شده و تقارن زیرشبکه را حفظ می‌کند، مشاهده نکردند. با اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی منطقه‌ای مشخص شد که نوسانات بار الکترون - حفره در مقایسه با SiO_2 دو برابر کاهش می‌یابد. شکل (۱۲)، نوسانات پتانسیل را برای گرافن روی h-BN و SiO_2 رسم نموده و بهبود وضعیت را به‌هنگام استفاده از h-BN به‌عنوان پایه، نشان می‌دهد. بنابراین، کیفیت گرافن روی h-BN همانند کیفیت گرافن معلق است، از این رو آزمایش‌های متنوعی را برای بررسی فیزیکی نقطه دایراک امکان‌پذیر نموده است.

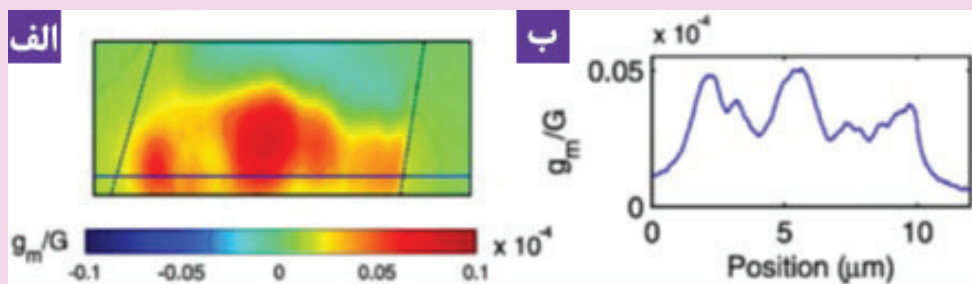
◀ اندازه‌گیری‌های SGM

روش میکروسکوپی روبشی گیت نیز یک روش قدرتمند در تهیه نقشه ناهمگنی بار موضعی در گرافن است. اندازه‌گیری‌های SGM روی ورقه گرافن پس از آنیل کردن آن در چگالی پایین جریان، انجام می‌شود. بار موضعی در نقطه خنثی ترسیم شده و ورقه گرافنی در رسانایی متقابل موضعی g_m

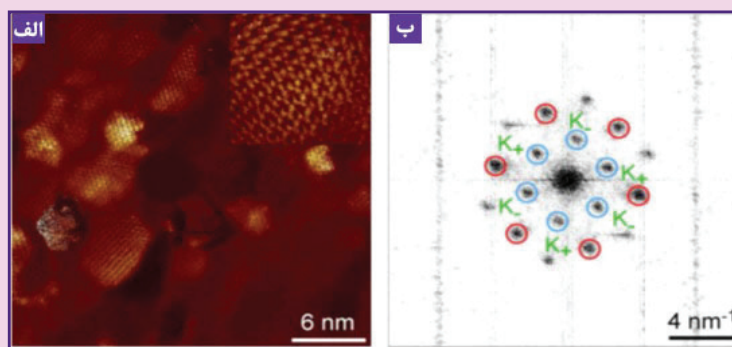
$$(g_m = \partial I_{DS} / \partial V_T \text{ به صورت})$$

که نسبت به رسانایی توده $G(V_{BG})$ نرمال‌سازی شده‌است، ناهمگنی بار را در اندازه میکرونی نشان می‌دهد. شکل (۱۳)، وابستگی فضایی g_m را در طول ورقه گرافن نشان می‌دهد. عمل آنیل کردن در جریانی با چگالی بالاتر سبب می‌شود که در بالاترین رده ناهمگنی قرار گیرد. محققین منشأ این وضعیت را حرارت دیدن نقاط داغ مقاومتی در لایه میانی گرافن - فلز یا مهاجرت الکترونی از محل‌های تماس دانسته‌اند. همچنین SGM برای بررسی ترازهای موضعی، نوسانات رسانایی عمومی، موضع‌یابی ضعیف و تماس‌های نقاط کوانتومی در ابزارهای گرافنی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

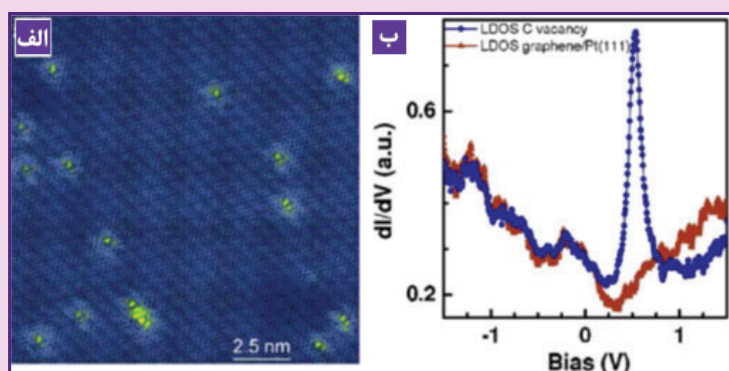
مطالعات SGM در حالت تماسی با استفاده از یک نانوسیم فلزی پوشش داده شده با عایق به‌عنوان گیت روبش، روی ترانزیستورهای گرافنی اثر میدان^{۳۹} انجام شده‌است. نواحی الکترون - آلاینده و حفره - آلاینده با SGM تصویربرداری شده‌اند. مشخص شده‌است که آلاینده‌های خارجی از محل‌های تماس، نقص‌ها و پس‌مانده‌های مقاوم در نوسانات فضایی چگالی حامل شرکت می‌کنند.



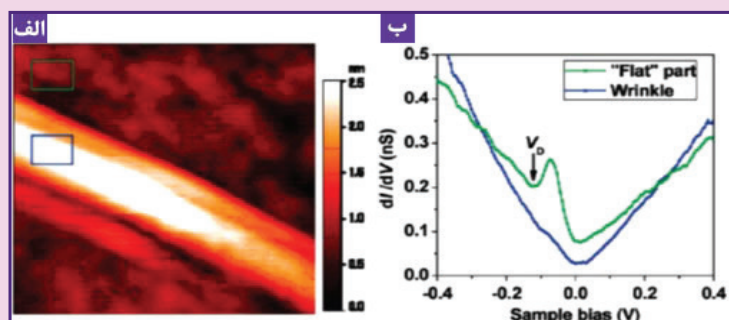
شکل ۱۳: (الف) تصویر SGM گرافن که نوسانات رسانایی را در $VBG=3V$ ترسیم می‌کند. (ب) برش عرضی g_m در طول خطی در (الف).



شکل ۱۴: (الف) پراش - نقشه dI/dV در ناحیه $230 \times 30 \text{ nm}^2$. تصویر الحاقی، تصویر از نمای نزدیک است که الگوهای تداخلی که در اثر پراکندگی ناشی از نقص‌ها به وجود آمده‌اند را نشان می‌دهد. (ب) تبدیل فوریه (الف). هگزاگونال داخلی (دایره‌های آبی) الگوهای تداخلی ناشی از پراش را نشان می‌دهد. هگزاگونال بیرونی (دایره‌های قرمز) به خاطر شبکه متقابل است.



شکل ۱۵: (الف) تصویر STM گرافن روی پایه $Pt(111)$ بعد از بمباران Ar^+ . نواحی درخشان نقص‌هایی هستند که به علت Ar^+ ایجاد شده‌اند. (ب) پیک در dI/dV در 50 mV ، این حالت فقط در نقص‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۱۶: (الف) تصویر STM گرافن که چین‌خوردگی را نشان می‌دهد. اندازه تصویر $50 \times 50 \text{ nm}$ است. (ب) متوسط طیف dI/dV است که در مستطیل‌ها در قسمت (الف) نشان داده شده‌است، منحنی آبی به متوسط منحنی‌ها در مستطیل آبی در بالای چین‌خوردگی مربوط است، منحنی سبز به متوسط منحنی‌ها در مستطیل سبز روی گرافن نزدیک به چین‌خوردگی مربوط می‌شود.

● پراش و نقص‌ها

هر گونه اختلال الکترونیکی یا ساختاری در شبکه لانه زنبوری گرافن با عنوان نقص بیان می‌شود. نقص‌ها در گرافن می‌توانند در طول فرآیند رشد و یا فرآوری گرافن به وجود آیند. بسته به دامنه نقص‌ها، نقص‌های موضعی یا نقص‌های گسترده، ویژگی‌های الکترونیکی، نوری و انتقالی گرافن تغییر می‌کند.

تصاویر STM گرافن ورقه‌ای روی SiO_2 ، نقص‌های نقطه‌ای را نشان می‌دهد. این نقص‌ها، همان‌طور که در شکل (۱۴-الف) مشاهده می‌شود، باعث پراکندگی کوتاه برد می‌شوند. نقشه‌های dI/dV ثبت شده در E_F ، با توجه به پراکندگی الکترون‌های ناشی از نقص‌های کوتاه برد، الگوهای تداخلی را نشان می‌دهند. شکل (۱۴-ب) تبدیل فوریه این نقشه را ترسیم کرده و الگوی تداخلی $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ را نشان می‌دهد. شش پیک در نقاط $\pm K$ نتیجه پدیده‌های پراش کوتاه برد است.

همچنین می‌توان نقص‌ها را به صورت عمدی وارد شبکه گرافن کرد تا در ساختار آن اختلال ایجاد کرده و اثر آن را در اختلال بررسی نمود. برای چنین موردی، گرافن رشد یافته روی $Pt(111)$ که به منظور ایجاد نقص در معرض تابش یون‌های Ar^+ قرار گرفته است، با STM در UHV در $6K$ مطالعه شد. شکل (۱۵-الف) توپوگرافی سطح را بعد از تابش نشان می‌دهد. یون‌ها به صورت برآمدگی‌های کشیده شده‌ای که بیش از ثابت‌های دو شبکه گسترش یافته و با ناحیه درخشان 1 nm احاطه گردیده‌اند، مشاهده می‌شوند. نقاط طیفی dI/dV در شکل (۱۵-ب) ترسیم شده و یک رزونانس وسیع الکترونیکی که در 50 meV متمرکز شده و به پیوندهای π غیرمستقر اتم‌های زیرشبکه نزدیک به محل ایجاد نقص نسبت داده می‌شود، قابل مشاهده است.

این نوع شیارها در گرافن ورقه‌ای روی SiO_2 با عنوان چین‌خوردگی 40° شناخته شده و در مطالعات STM گزارش شده‌اند. این شیارها دارای عرضی در حدود 10 nm و ارتفاع 3 nm هستند که به جای شبکه معمول هگزاگونالی به صورت شبکه مثلثی شناسایی شده‌اند. شکل (۱۶-الف) تصویر توپوگرافی STM است که یکی از این چین‌خوردگی‌ها را نشان می‌دهد. شکل (۱۶-ب) طیف dI/dV اندازه‌گیری شده در بالای این چین‌خوردگی را نمایش می‌دهد که رسانایی آن از طیف dI/dV روی گرافن کمتر است و ناحیه‌ای با رسانایی پایین را نمایان می‌سازد. این امر احتمالاً به دلیل اختلال ساختاری آشکاری است که پیوندهای π را غیرمستقر می‌سازد. نقطه دیراک را می‌توان با شیب dI/dV که در گرافن مشاهده می‌شود، شناسایی کرد که البته

در میدان مغناطیسی $T\delta$ ترسیم شده، نشان داده شده است. در این جا، پیک LL_0 در 7 meV و شکاف‌های بین LL_0 ، LL_1 ، LL_2 رفتار فرمیون بدون جرم دیراک را تأیید می‌کند. این امر همچنین نشان می‌دهد که بالاترین لایه گرافن به‌طور مؤثری از لایه‌های دیگر و نیز از لایه زیرین پایه SiC جدا شده است.

علاوه بر گرافن ورقه‌ای با پایه SiO_2 و گرافن هم‌بافته با پایه SiC، گرافن می‌تواند روی پایه گرافیت نیز مطالعه شود. این نوع از گرافن نخستین بار توسط لی^{۴۵} و همکارانش بررسی شد. آنها رفتار فرمیون‌های

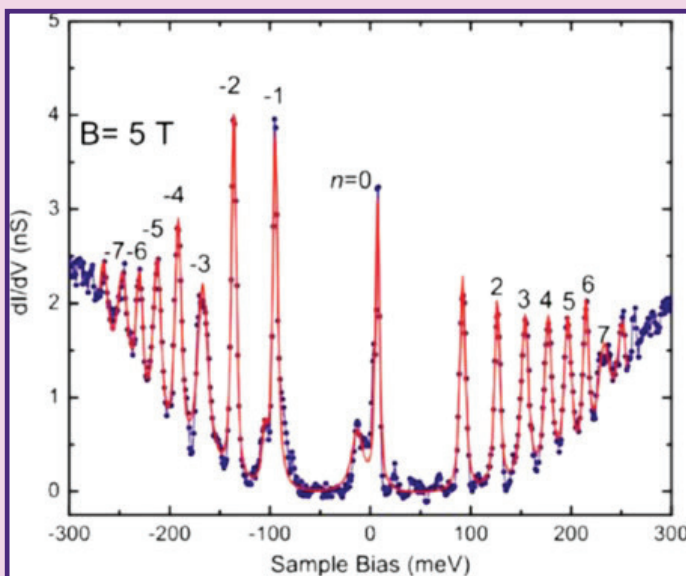
در این چین‌خوردگی وجود ندارد. این امر با احتمال تراز شکاف میانی که بر اثر چین‌خوردگی که موجب چگالی محدود ترازها در نقطه دیراک است، توضیح داده می‌شود. گرافن هم‌بافته نیز دارای موج است. لایه حائل کربنی نیز همواره در لایه میانی SiC-گرافن وجود دارد. این لایه، گرافن را از پایه جدا می‌کند. به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین لایه گرافن و لایه حائل کربن، موج‌های $6\times 6\text{ SiC}$ به‌وجود می‌آیند. این موج‌ها دارای دامنه 0.4 nm و طول موج $1/9\text{ nm}$ است. در تولید گرافن هم‌بافته روی SiC، برای تصعید اتم‌های Si از SiC، دمای بسیار بالایی مورد نیاز است. این امر باعث ایجاد نقص‌هایی می‌شود که بر اثر جابه‌جایی اتم‌های کربن به‌وجود می‌آید.

بررسی‌ها نشان می‌دهند که حلقه‌هایی با پنج و هفت عضو به‌صورت حلقه‌های بسته‌ای، گرد هم آمده و حلقه مرز دانه‌ای را در شبکه لانه زنبوری تشکیل می‌دهند. تصاویر STM حلقه مرز دانه‌ای را با شکلی شبیه به گل به تصویر می‌کشد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که این نقص‌های به شکل گل دارای کمترین انرژی در هسته جابه‌جایی بوده و بنابراین فرآیند رشد را به‌صورت ترکیبی از جابه‌جایی‌های متحرک بیان می‌کنند.

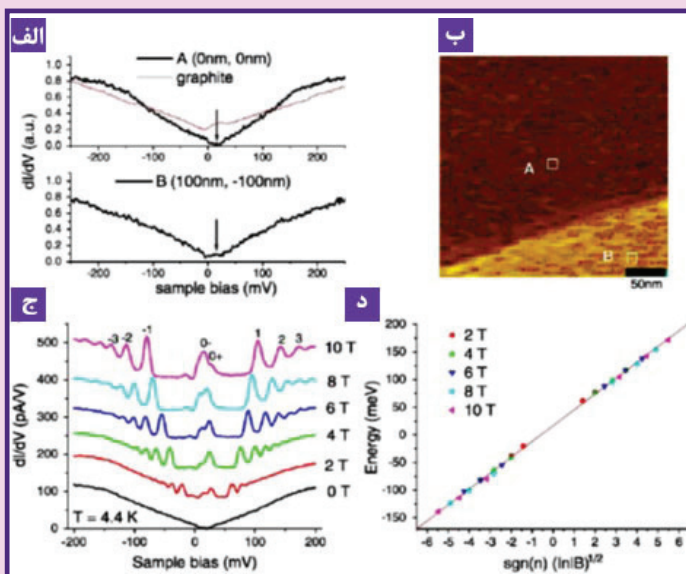
همچنین نقص‌های شبکه‌ای گرافن دو لایه‌ای روی SiC با استفاده از STM تصویربرداری شده‌اند. نقشه dI/dV که به‌صورت هم‌زمان با تصویر توپوگرافی ثبت شده است، الگوهای تداخلی که هم از پراکندگی دور برد و هم از پراکندگی کوتاه برد ناشی می‌شود را نشان می‌دهد. در مورد این موضوع بعداً در بخشی جداگانه در طیف‌سنجی دو لایه‌ای بحث خواهد شد.

● رژیم کوانتوم هال

اثر کوانتوم هال^{۴۲} در سامانه‌های دو بعدی گاز الکترون^{۴۳} در دمای پایین و در میدان مغناطیسی عمودی قوی مشاهده می‌شود. این اثر خود را به‌صورت مجموعه پله‌هایی در رسانایی هال σ_{xy} و به‌صورت تابعی از میدان مغناطیسی آشکارا می‌کند. د. م. د. گ. اف. تک لایه‌ای، رشته QHE با $\partial_{xy} = \pm 4e^2/h(n + \frac{1}{2})$ داده می‌شود که عدد ۴ به دلیل یک جفت اسپین و از بین رفتن شیار است، n شاخص سطح لاندو (LL) است. به اندازه $1/2$ از رشته عادی 2DEG QHE به دلیل طبیعت فرمیون دیراک حامل‌های بار جابه‌جا می‌شود. همچنین وجود سطح کوانتیزه شده در $n=0$ ، که در آن الکترون‌ها و حفره‌ها از بین می‌روند، فقط به گرافن اختصاص دارد. نخستین بار، QHE در گرافن ورقه‌ای روی SiO_2 و در اندازه‌گیری‌های انتقالی روی نمونه‌ای به‌صورت الکترون نوری شکل هال^{۴۴} مشاهده شد. در میدان مغناطیسی بسیار بالا مقاومت طولی R_{xx} ناپدید می‌شود، در حالی که مقاومت عرضی R_{xy} همان‌طور که در QHE انتظار می‌رود، حالت مسطح را نشان می‌دهد. بررسی‌های سطوح لاندو (LL) در گرافن با STM، یک ویژگی مهم بنیادی گرافن را نمایان می‌سازد، که حالت انرژی صفر در گرافن، LL_0 است. سطوح لاندو در انرژی به‌صورت نابرابر تقسیم شده‌اند و هم با ریشه دوم میدان مغناطیسی و هم با شاخص LL تغییر می‌کنند. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی تونلی (STS) در $4/3\text{ K}$ روی 1 ± 1 لایه گرافنی که روی صفحه کربنی ($4H$ -) $\text{SiC}(0001^-)$ حکاکی شده با هیدروژن نشانده شده است، انجام گردید. میدان مغناطیسی از T_1 تا T_8 تغییر داده شد. در شکل (۱۷)، dI/dV که به‌صورت تابعی از انرژی



شکل ۱۷: STS گرافن در $T\delta$ که سطوح کوانتیزه لاندو را نشان می‌دهد. نقاط آبی طیف STS و خط قرمز، خطی است که با مجموعه شکل‌های خط ویت^{۴۱} در هر LL پیک برازش شده است.



شکل ۱۸: (الف) طیف dI/dV در ناحیه‌های A و B نشان داده شده در (ب) و در غیاب میدان مغناطیسی. (د) نقشه dI/dV تهیه شده در نقطه دیراک (قابل مشاهده در منحنی‌ها) برای نواحی A و B که در (الف) نشان داده شده‌اند. (ج) رشته سطوح لاندو (LL) به‌صورت تابع میدان مغناطیسی. پیک‌ها با شاخص n سطح LL مشخص شده‌اند. (د) انرژی LL به ریشه دوم شاخص سطح و میدان وابسته است. علامت‌ها به پیک‌ها در (ج) مربوط هستند و خط توپر با معادله‌ای که در متن آمده است، متناسب است.

کوانتومی و β مربوط به تغییرات دامنه جهشی است که بین نزدیکترین اتمهای کربن مجاور روی می‌دهد. برای گرافن مقدار β بین ۲ و ۳ است، و برای شارش در موج در یک صفحه اعوجاج یافته گرافن کاربرد دارد. با رشد تک لایه پوششی گرافن در UHV با قرار دادن (111) Pt در معرض اتیلن و سپس آنیل نمودن آن، گرافن اعوجاج یافته با حباب‌های نانویی روی سطح Pt(111) به وجود می‌آید. نانو حباب‌ها به صورت ساختاری به بلندی ۲-۳/۰ نانومتر و عرض ۱۰-۴ نانومتر به تصویر کشیده شده‌اند. شکل (۱۹-الف) توپوگرافی نانو حباب‌ها را نشان می‌دهد. طیف dI/dV که از روی یک نانوحباب تهیه شده است، پیک‌هایی را نشان می‌دهد که با فاصله بیش از ۱۰۰ meV جدا شده‌اند. این پیک‌ها به سطوح لاندو (LL) که از کرنش ناشی از میدان مغناطیسی به وجود آمده‌اند، نسبت داده می‌شوند. این پیک‌ها از رفتار مقیاس‌پذیری که برای فرمیون‌های بدون جرم دیراک در تک لایه گرافن انتظار می‌رود، پیروی می‌کنند. مقدار B_s از فاصله پیک در نقاط متفاوت روی حباب به دست می‌آید. در مرکز نانوحباب، مقدار B_s از ۳۰۰ T تا ۴۰۰ T تغییر می‌کند. شکل (۱۹-ب) وابستگی فضایی میدان مغناطیسی موثر را نشان می‌دهد. در لبه‌های نانوحباب، تغییرپذیری‌های بیشتری مشاهده می‌شود.

● طیف‌سنجی دو لایه‌ای

گرافن دولایه‌ای^{۴۶} شامل دولایه از گرافن تک لایه‌ای است که با ترتیب خاصی که با نام انباشتگی برنال^{۴۷} شناخته می‌شود، روی یکدیگر قرار می‌گیرند. در این‌جا، اتم‌های زیرشبهه A از لایه بالایی روی اتم‌های زیرشبهه B از لایه پایینی قرار می‌گیرند. از این رو، تصاویر STM برای BLG، برخلاف شبکه هگزagonal برای گرافن تک لایه‌ای، به دلیل تداخل الکترونیکی دو زیرشبهه، شبکه مثلثی را نشان می‌دهد. یک لایه داخلی با شاخص جفت‌شدگی γ نیز وجود دارد که تقارن زیرشبهه گرافن را می‌شکند. با توجه به مدل پیوند سخت، اعمال یک میدان الکتریکی عمود بر صفحه دولایه می‌تواند باعث باز شدن شکاف باند شود. به دلیل این ویژگی خاص، BLG برای کاربرد در ابزارها، بسیار مورد توجه است. اندازه‌گیری انتقالات مغناطیسی روی گرافن دولایه‌ای که تحت اعمال ولتاژ بایاس قرار گرفته است، در رسانایی صفر هال، حالت مسطح نشان می‌دهد که نشان‌دهنده باز شدن گاف نواری است. اندازه‌گیری‌های انتقالی با استفاده از ابزاری با دو گیت روی گرافن دولایه‌ای ورقه‌ای، شکاف باند کمتر از ۱۰ meV را نشان می‌دهد.

بدون جرم دیراک و فرمیون‌های عظیم دیراک را در سطح HOPG (گرافیت پیرولیتیک بسیار جهت یافته) با اندازه‌گیری‌های STS در ۴/۴ K و میدان‌های مغناطیسی بالاتر از 1۲ T بررسی کردند. برای فرمیون‌های بدون جرم دیراک در گرافن تک لایه‌ای، انرژی LL با $\sqrt{B}$ و با شاخص سطح به صورت $\sqrt{n}$ تغییر می‌کند. برای فرمیون‌های عظیم دیراک در گرافن دو لایه‌ای، انرژی LL به صورت خطی با B و با شاخص سطح به صورت $\sqrt{(|n|+1)}$ تغییر می‌کند.

در مطالعه دیگری روی نمونه‌های گرافن مشابه، تصاویر STM از جدا شدن ورقه گرافن تهیه شده است که شبکه هگزagonalی بالاترین لایه و شبکه مثلثی در لایه زیر بالاترین لایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، هر دو لایه با مرزی طولانی از سطح گرافیت جدا شده‌اند. در یک بررسی جزئی‌تر طیف‌سنجی که در مورد جدایی لایه گرافن انجام شده است (شکل ۱۸-الف)، همه نشانه‌های ویژه گرافن مانند طیف خطی dI/dV مشاهده می‌شود. شکل (۱۸-ج) اثر تغییر میدان مغناطیسی از ۰ T تا ۱۰ T را ترسیم می‌کند. با افزایش میدان، طیف رشته پیک‌های به خوبی تعریف شده LL را نشان می‌دهد. شکل (۱۸-د) رسم پیک‌های انرژی به صورت تابعی از $\sqrt{(|n|B)}$ را نشان می‌دهد که همان‌گونه که انتظار می‌رود، اعداد در یک خط مستقیم قرار می‌گیرند. نشانه‌ها به پیک‌ها مربوط هستند. خط با رابطه

$$E_n = E_D + \text{sgn}(n) \sqrt{2e\hbar v_F^2 |n| B}$$

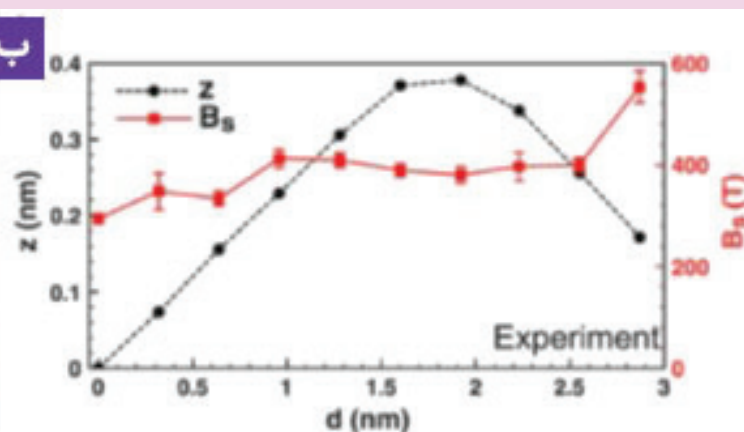
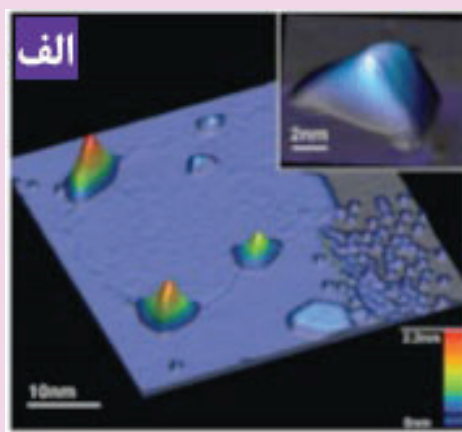
است. $n=0, \pm 1, \pm 2$ متناسب است. E_D انرژی نقطه دیراک و v_F انرژی فرمی

● کرنش و میدان شبه مغناطیسی

از گرافن رشد یافته روی صفحه Pt(111) برای سنجش این پیش‌بینی اساسی استفاده شد، که اعوجاج شبکه گرافن موجب به وجود آمدن میدان شبه مغناطیسی می‌شود. اعمال میدانی با تقارن مثلثی شکل، می‌تواند میدان شبه مغناطیسی B_s با بزرگی بیش از ده‌ها تسلا به وجود آورد. نیروی کرنش از میدان مغناطیسی ایجاد می‌شود که می‌توان با استفاده از رابطه زیر به دست آورد:

$$\Phi = \left(\frac{\beta \hbar^2}{la} \right) \Phi_0$$

که در آن h : ارتفاع، l : عرض، a : مرتبه طول پیوند Φ_0 : C-C شارش



شکل ۱۹: (الف) تصویر STM که چهار نانوحباب گرافن را روی خط مرزی گرافن-Pt همراه با مولکول‌های اتیلن واکنش نداده و قطعات کوچک هگزagonalی در گوشه پایین سمت راست تصویر، نشان می‌دهد. تصویر الحاقی، تصویر از نمای نزدیک نانوحباب را نشان می‌دهد که در آن تغییر شکل شبکه لانه زنبوری بر اثر کرنش مشهود است. (ب) خط روبش تصویر STM و B_s که در ناحیه حباب و به صورت تجربی تعیین شده است.

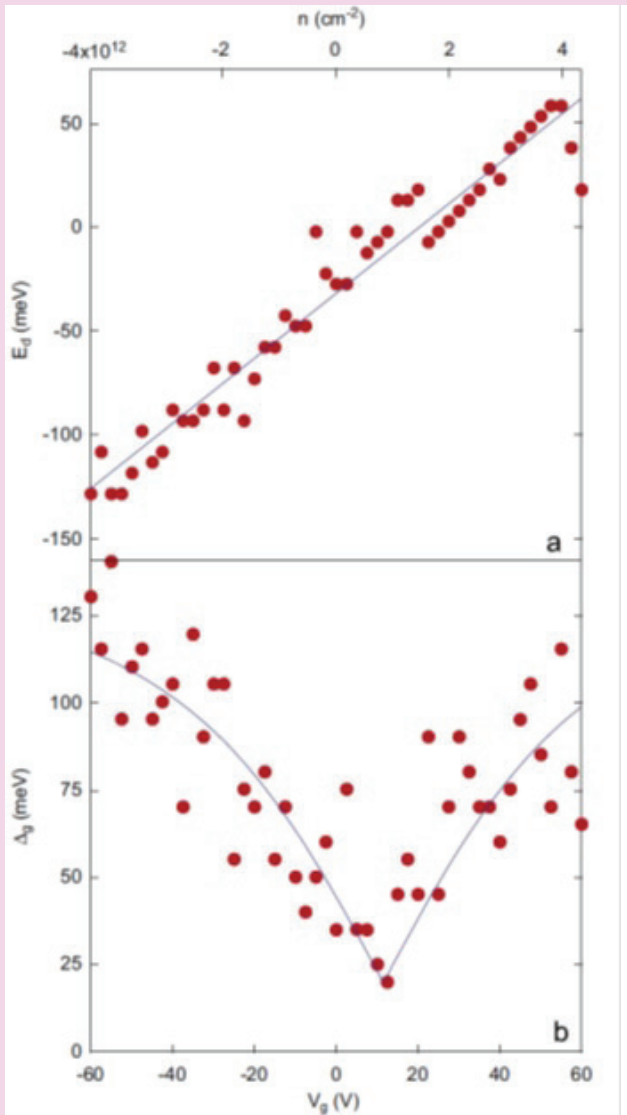
این مقدار کوچک بوده و بزرگی آن با مقدار انرژی اندازه‌گیری شده در نمونه گرافن اعوجاج یافته، قابل مقایسه است. با انجام اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی مادون قرمز در BLG ورقه‌ای، گاف نواری کاملاً تنظیم‌پذیری مشاهده شده است.

اندازه‌گیری‌های STM روی BLG ورقه‌ای در ۴/۵K نیز باز شدن گاف نواری را به محض اعمال میدان مغناطیسی متقاطع، تأیید می‌کند. شکل (۲۰-الف)، جابه‌جایی نقطه دیراک را به صورت تابع بار اعمال شده ترسیم کرده و وابستگی خطی را که مشخصه گرافن دولایه‌ای است، نشان می‌دهد. شکل (۲۰-ب) بزرگی گاف نواری را به صورت تابع ولتاژ گیت نشان می‌دهد. از این اندازه‌گیری‌ها، جرم مؤثر حامل‌های بار در گرافن دولایه‌ای که با فرمیون‌های بدون جرم در گرافن تک لایه‌ای متفاوت هستند، $m_e^* = 0.22$ به دست آمده که با مقدار $m_e^* = 0.33$ که از محاسبات مدل پیوند سخت به دست آمده است، تطابق نسبتاً خوبی نشان می‌دهد. شکل (۲۱)، تغییرات فضایی نقطه دیراک را نشان می‌دهد. این نقشه با ثبت منحنی‌های dI/dV با توان تفکیک فضایی و قرار دادن نقطه دیراک روی هر منحنی به دست آمده است. ناخالصی‌های تصادفی باردار که به دلیل پایه SiO_2 هستند، در جابه‌جایی نقطه دیراک مشارکت دارند.

فرآیندهای پرش و تداخل در گرافن دولایه‌ای هم‌بافته توسط روتر^{۴۸} و همکارانش با جزئیات مورد بررسی و کاوش قرار گرفته است. شبکه مثلثی گرافن دولایه‌ای همراه با بازسازی 6×6 SiC لایه میانی در زیر شبکه دولایه‌ای تصویربرداری شده‌اند. در ساختارهای پیوسته‌ای به شکل سطح - تپه همراه با شبکه گرافن و نقص‌های اتمی داخل شبکه (که در تصاویر STM تهیه شده از ساختار موضعی شبکه، اختلالات الکترونیکی ایجاد می‌کند) دو نوع نقص یافت می‌شود. نقشه‌های dI/dV و تبدیل فوری آنها، از صفحه نقص‌های اتمی حالت وقفه‌ای و پراکندگی وقفه‌ای را نشان می‌دهند. مطالعات STM دیگری که در دمای پایین انجام گرفته است، با استفاده از تصاویر توپوگرافی ناخالصی‌ها با توان تفکیک بالا، اختلالات اطراف آن و تبدیل‌های فوری مربوطه، تداخل کوانتومی ناخالصی‌ها را در گرافن دو لایه‌ای گزارش نموده است.

گرافن دو لایه‌ای هم‌بافته روی SiC با طیف‌سنجی نشر نوری تفکیک زاویه‌ای^{۴۹}، توسط اهتا^{۵۰} و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است. گرافن دولایه‌ای تا حدودی n -آلایده است. آنها همچنین با آلاییدن گرافن دو لایه‌ای با اتم‌های بیشتر پتاسیم و ایجاد میدان‌های دو قطبی سطحی و میان لایه‌ای، باعث شکستن تقارن دو لایه‌ای شدند. بنابراین، با کنترل چگالی حامل در گرافن دولایه‌ای، گاف نواری می‌تواند از ۰ تا ۱۰۰ میلی الکترون‌ولت تنظیم شود. اندازه‌گیری‌های STM انجام شده توسط برابر^{۵۱} و همکارانش، طیف dI/dV را با گاف نواری ۱۰۰ meV نشان می‌دهد که مشابه حالت ولتاژهای بایاس اطراف صفر در هر دو نوع گرافن تک لایه‌ای و دولایه‌ای است. در گرافن دولایه‌ای شکاف مورد انتظار است ولی در گرافن تک لایه‌ای غیرقابل توجیه است. روتر و همکارانش، زیرپایه SiC بازسازی‌شده را یک بار بدون گرافن و بار دیگر با نخستین لایه گرافن تصویربرداری نموده‌اند. طیف dI/dV لایه بازسازی شده یک گاف نواری ۳۰۰ meV را نشان می‌دهد، درحالی‌که طیف dI/dV برای گرافن همانند سطح فلزی یا سطح شبه فلز بدون شکاف است.

لایه‌های گرافنی رشد یافته با CVD، تمایل شدیدی به پیچ‌خوردگی دارند که در الگوهای مویره مشهود است. بررسی‌های STM روی چنین لایه‌هایی به وسیله لی^{۵۲} و همکارانش انجام شده است. STS در مرکز این لایه‌های پیچ‌خورده، دو پیک تیز در



شکل ۲۰: (الف) موقعیت نقطه دیراک E_d که از منحنی‌های dI/dV به صورت تابعی از ولتاژ گیت V_g (پایین) و چگالی حامل القایی n (بالا) تعیین شده است. خط مستقیم با داده‌های نشان داده شده مطابقت دارد. (ب) تغییرات گاف نواری با V_g . خط نقطه چین با تغییر گاف نواری مطابقت دارد.

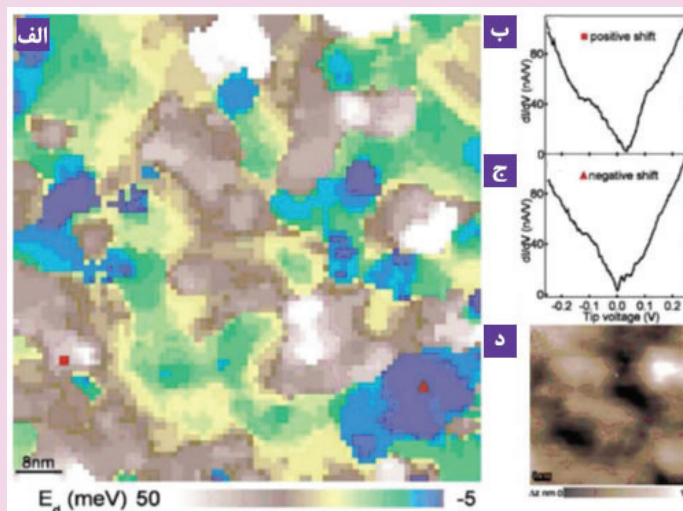
هر دو سوی نقطه دیراک نشان می‌دهد. این پیک‌ها به دلیل چرخشی است که از یگانگی وان هوف^{۵۳} ناشی می‌شود. VHS نقاط انشعاب در چگالی ترازها است. وجود لایه داخلی جفت شده برای VHS الزامی است. از سوی دیگر وجود الگوهای مویره برای تشکیل VHS کافی نیست. مطالعات STM و STS، موقعیت تنظیم‌پذیر VHS و E_F را برای دستکاری فازهای الکترونیکی در این سامانه‌های دو بعدی پیشنهاد می‌کنند.

مطالعه بسیار جالب دیگری با STM روی گرافن دولایه‌ای پیچ خورده (رشد یافته به روش CVD)، در حضور میدان مغناطیسی و در ۴/۴K انجام شده است. طیف‌سنجی سطح لاندو (LL) نشان می‌دهد که برای زاویه‌های پیچ‌خورده بزرگ‌تر از 20° ، طیف LL ویژگی‌های فرمیون‌های بدون جرم دیراک را دارد. لایه‌های پیچ‌خورده، همانند گرافن تک لایه‌ای رفتار می‌کنند. شکل (۲۲-الف)، تصویر توپوگرافی بخش بزرگی از ناحیه بی‌شکل و الگوی مویره را نشان می‌دهد. تفکیک فضایی بالاتر (شکل ۲۲-ب)، نشان می‌دهد که الگوی مویره به زاویه پیچ‌خوردن $3/5^\circ$ مربوط است. شکل‌های (۲۲-ج) و (۲۲-د)، طیف dI/dV را در دو میدان مغناطیسی متفاوت و روی نواحی مختلف نمونه را نشان می‌دهند. برای زاویه پیچ‌خورده کوچک، طیف در معرض VHS است و

STM انجام شده توسط برار و همکارانش، طیف dI/dV را با گاف نواری 100 meV نشان می‌دهد که مشابه حالت ولتاژهای بایاس اطراف صفر در هر دو نوع گرافن تک لایه‌ای و دولایه‌ای است. در گرافن دولایه‌ای شکاف مورد انتظار است ولی در گرافن تک لایه‌ای غیرقابل توجه است. روتر و همکارانش، زیرپایه SiC بازسازی شده را یک بار بدون گرافن و بار دیگر با نخستین لایه گرافن تصویربرداری نموده‌اند. طیف dI/dV لایه بازسازی شده یک گاف نواری 1 meV را نشان می‌دهد، درحالی‌که طیف dI/dV برای گرافن همانند سطح فلزی یا سطح شبه فلز بدون شکاف است.

لایه‌های گرافنی رشد یافته با CVD، تمایل شدیدی به پیچ‌خوردگی دارند که در الگوهای مویره مشهود است. بررسی‌های STM روی چنین لایه‌هایی به‌وسیله لی و همکارانش انجام شده‌است. STS در مرکز این لایه‌های پیچ‌خورده، دو پیک تیز در هر دو سوی نقطه دیراک نشان می‌دهد. این پیک‌ها به‌دلیل چرخشی است که از یگانگی وان هوف ناشی می‌شود. VHS نقاط انشعاب در چگالی ترازها است. وجود لایه داخلی جفت شده برای VHS الزامی است. از سوی دیگر وجود الگوهای مویره برای تشکیل VHS کافی نیست. مطالعات STM و STS، موقعیت تنظیم‌پذیر VHS و E_F را برای دستکاری فازهای الکترونیکی در این سامانه‌های دو بعدی پیشنهاد می‌کنند.

مطالعه بسیار جالب دیگری با STM روی گرافن دولایه‌ای پیچ‌خورده (رشد یافته به روش CVD)، در حضور میدان مغناطیسی و در $4/4 \text{ K}$ انجام شده‌است. طیف‌سنجی سطح لاندو (LL) نشان می‌دهد که برای زاویه‌های پیچ‌خورده بزرگ‌تر از 20° ، طیف LL ویژگی‌های فرمیون‌های بدون جرم دیراک را دارد. لایه‌های پیچ‌خورده، همانند گرافن تک لایه‌ای رفتار می‌کنند. شکل (۲۲-الف)، تصویر توپوگرافی بخش بزرگی از ناحیه بی‌شکل و الگوی مویره را



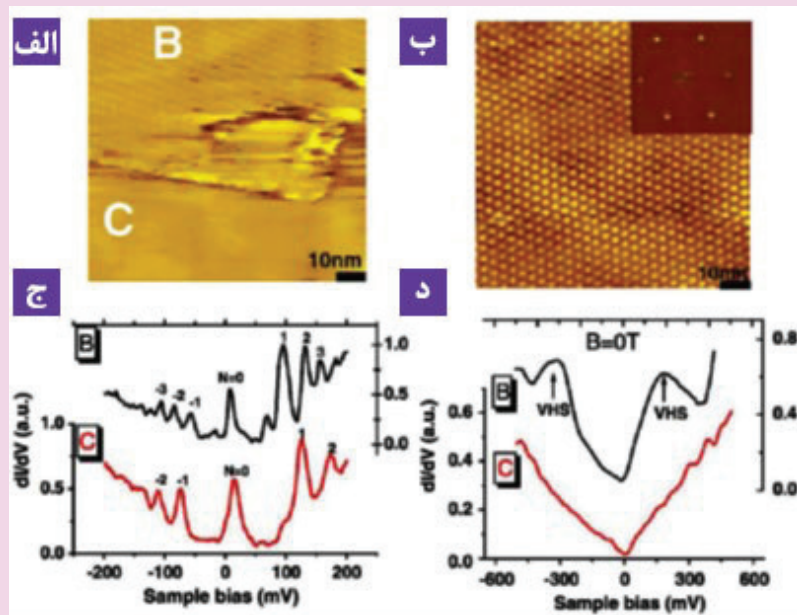
شکل ۲۱: (الف) نقشه دو بعدی $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ که تغییرات فضایی نقطه دیراک محاسبه شده از نقشه dI/dV گرافن دولایه‌ای را نشان می‌دهد. رنگ‌ها به جابه‌جایی مثبت و منفی نقطه دیراک مربوط هستند. (ب) منحنی dI/dV به‌دست آمده از ناحیه جابه‌جایی مثبت که در (الف) با مربع توپر نشان داده شده‌است. (ج) منحنی dI/dV به‌دست آمده از ناحیه جابه‌جایی منفی که در (الف) با مثلث توپر نشان داده شده‌است. (د) توپوگرافی ناحیه نشان داده شده در (الف)، مقیاس رنگ‌ها تغییر ارتفاع 1 nm را نشان می‌دهد.

رفتار فرمیون دیراک نقض می‌شود.

فرآیندهای پراش و تداخل در گرافن دولایه‌ای هم‌بافته توسط روتر و همکارانش با جزئیات مورد بررسی و کاوش قرار گرفته است. شبکه مثلثی گرافن دولایه‌ای همراه با بازسازی 6×6 SiC لایه میانی در

زیر شبکه دولایه‌ای تصویربرداری شده‌اند. در ساختارهای پیوسته‌ای به شکل سطح - تپه همراه با شبکه گرافن و نقص‌های اتمی داخل شبکه (که در تصاویر STM تهیه شده از ساختار موضعی شبکه، اختلالات الکترونیکی ایجاد می‌کند) دو نوع نقص یافت می‌شود. نقشه‌های dI/dV و تبدیل فوریه آنها، از صفحه نقص‌های اتمی حالت وقفه‌ای و پراکندگی وقفه‌ای را نشان می‌دهند. مطالعات STM دیگری که در دمای پایین انجام گرفته است، با استفاده از تصاویر توپوگرافی ناخالصی‌ها با توان تفکیک بالا، اختلالات اطراف آن و تبدیل‌های فوریه مربوطه، تداخل کوانتومی ناخالصی‌ها را در گرافن دو لایه‌ای گزارش نموده است.

گرافن دو لایه‌ای هم‌بافته روی SiC با طیف‌سنجی نشر نوری تفکیک زاویه‌ای، توسط اهتا و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است. گرافن دولایه‌ای تا حدودی n -آلایده است. آنها همچنین با آلاییدن گرافن دو لایه‌ای با اتم‌های بیشتر پتاسیم و ایجاد میدان‌های دو قطبی سطحی و میان لایه‌ای، باعث شکستن تقارن دو لایه‌ای شدند. بنابراین، با کنترل چگالی حامل در گرافن دولایه‌ای، گاف نواری می‌تواند از ۰ تا 100 meV میلی الکترون ولت تنظیم شود. اندازه‌گیری‌های



شکل ۲۲: (الف) تصویر STM که توپوگرافی و الگوی مویره (ب) و نواحی بی‌شکل (ج) را نشان می‌دهد. (ب) توپوگرافی در مرکز الگوی مویره که به زاویه تابیده شدن $\theta = (3/5 \pm 0/3)^\circ$ مربوط می‌شود. (ج) طیف dI/dV که در (ب) و (ج) در 6 T گرفته شده‌است. (د) طیف dI/dV که در (ب) و (ج) در T گرفته شده‌است.

نتیجه گیری

در این مقاله، بررسی گرافن با روش‌های پروبی روبشی با جزئیات کامل شرح داده شده است. این روش‌ها در روشن نمودن ارتباط بین ساختار و خواص الکتریکی گرافن مفید هستند. تصویربرداری در مقیاس اتمی و اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی با توان تفکیک فضایی به درک مکانیسم پراکندگی در نمونه‌های گرافنی کمک می‌نماید. اطلاعات فضایی که با این اندازه‌گیری‌ها فراهم شده است، دارای مزیتی فراتر از اندازه‌گیری‌های انتقالی کلی است که موقعیت نقطه دیراک و قابلیت تحرک را برای کل نمونه گرافنی فراهم می‌آورد. در نظر گرفتن بی‌نظمی‌های میکروسکوپی داخلی به صورت تابعی از موقعیت، برگرفته از یک دیدگاه بنیادین است. چنین اطلاعات پایه‌ای برای پیشرفت این حوزه مهم است، به عنوان مثال، بررسی دقیق غیریکنواختی بار در نمونه‌های گرافنی روی SiO_2 منجر به رویکردی مانند استفاده از h-BN در زیر گرافن گردید تا نمونه‌هایی با بی‌نظمی‌های کمتر ساخته شود. روش STM تأیید پیش‌بینی‌های تئوری مانند کرنش ناشی از میدان مغناطیسی و کوانتیزه شدن سطح لاندو در گرافن کمک نموده است. روش STM یک ابزار تصویربرداری ایده‌آل برای بررسی کیفیت نمونه‌های گرافن است، به ویژه هنگامی که روش‌های جدیدی مانند تجزیه حرارتی اتیلن برای رشد گرافن کشف می‌شود. عامل‌دار نمودن شیمیایی گرافن برای دستیابی به هدف باز شدن گاف نواری در گرافن همچنان در حال پیشرفت است. بنابراین، میکروسکوپی پروبی روبشی یک وسیله ضروری برای پیشبرد تحقیقات در مورد گرافن است.

نشان می‌دهد. تفکیک فضایی بالاتر (شکل ۲۲-ب)، نشان می‌دهد که الگوی مویر به زاویه پیچ‌خوردن $3/5^\circ$ مربوط است. شکل‌های (۲۲-ج) و (۲۲-د)، طیف dI/dV را در دو میدان مغناطیسی متفاوت و روی نواحی مختلف نمونه را نشان می‌دهند. برای زاویه پیچ‌خورده کوچک، طیف در معرض VHS است و رفتار فرمیون دیراک نقض می‌شود.

اندازه‌گیری‌های STM روی گرافن دو لایه‌ای ورقه‌ای (گرافن روی پایه SiO_2) در حضور میدان مغناطیسی نشان داده است که ماهیت میکروسکوپی گاف نواری به بی‌نظمی پتانسیل در گرافن دو لایه‌ای وابسته است. طیف dI/dV برای الکترون و حفره در گرافن دو لایه‌ای به صورت تابعی از میدان مغناطیسی، پیک‌های سطح لاندو را نشان می‌دهد. از موقعیت این پیک‌ها می‌توان مقدار گاف نواری گرافن دو لایه‌ای را در حفره‌های مختلف تعیین نمود. مشخص شده است که تقارن مقادیر انرژی بین لایه‌ها به جدایی بین $LL_{(0,+);(1,+)}$ و $LL_{(2,+);(2,-)}$ وابسته است. همچنین الکترون و حفره‌ها، شکاف‌نگی $LL_{(0,+);(1,+)}$ را هنگامی که E_F را قطع می‌کنند، نشان می‌دهند.

محققین ادعا می‌کنند که این نشانه با رفتار الکترونی مرتبط است. بررسی دقیق نشان می‌دهد که نمی‌توان قطبیده شدن لایه فضایی همگن را مد نظر قرار داد. چگالی بار کل و عدم توازن بار به صورت فضایی تغییر کرده و به تغییر بی‌نظمی‌های موضعی پتانسیل منجر می‌شود. ناخالصی‌های باردار بین گرافن و عایق می‌تواند عدم توازن بار را تحت تأثیر قرار دهند.

مرجع

Aparna Deshpande a, Brian J. LeRoy, Scanning probe microscopy of graphene Physica E 44 (2012) 743–759.

پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری
۲. کارشناس ارشد فیزیک حالت جامد، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، آزمایشگاه شناخت مواد
۳. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری
۴. عضو کارگروه تخصصی دستگاه‌های SPM شبکه آزمایشگاهی فناوری‌نانو
5. silicon carbide (SiC)
6. ultra high vacuum (UHV)
7. Novoselov
8. Geim
9. Scanning tunneling microscope (STM)
10. Atomic force microscopy (AFM)
- * متن کامل این بخش در سایت مجله قابل دسترسی است.
11. Scanning Gate Microscopy (SGM)
12. Scanning Single Electron Transistor (SET)
13. Statistical Parametric Mapping)
- SPM)
14. Scanning single electron transistor (SSET)
15. Scanning gate microscopy (SGM)
16. scanning electron microscope (SEM)
17. Electron Channeling Contrast Imaging (ECCI)
18. Moire domains
19. Gao
20. Low Energy Electron Microscopy (LEEM)
21. Yu
22. Li
23. Kish
24. Ishigami
25. Geringer
26. Cullen
27. Friction Force Microscopy (FFM)
28. Lateral Force Microscopy (LFM)
29. Conductive AFM (CAFM)
30. Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)
31. Zhang
32. Deshpande
33. Local Density Of States (LDOS)
34. Friedel oscillations
35. Coulomb Blockade (CB)
36. band gap
37. Xue
38. Gaussian fit
39. Graphene Field Effect Transistors (GFETs)
40. wrinkle
41. Quantum Hall Effect (QHE)
42. Dimensional Effect Gas (DEG)
43. Hall-bar-type electrode
44. Li
45. Voight line
46. Bilayer Graphen (BLG)
47. Bernal stacking
48. Rutter
49. Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy (ARPES)
50. Ohta
51. Brar
52. Li
53. Van Hove Singularity (VHS)

نویسندگان

آیدا اعظمی^{۱*}داود قرایلو^۲

AidaAzami20@yahoo.com

مروری بر روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های TEM

[بخش اول]



چکیده

میکروسکوپ الکترونی عبوری^۴ ابزاری قدرتمند برای بررسی ساختار نانومواد است که اطلاعات بلورشناسی و ترکیب شیمیایی را در مقیاس نانومتر ارائه می‌دهد. برای چنین مطالعاتی نمونه‌ها باید نسبت به پرتو الکترونی شفاف باشند. این مقاله در دو بخش، به‌طور کلی، روش‌های آماده‌سازی نمونه‌ها را برای انواع مختلف مواد ارائه می‌دهد. در بخش اول، آماده‌سازی فلزات، آلیاژها و پوشش‌های چندلایه توضیح داده شده‌است و روش‌های آماده‌سازی نانومواد، کامپوزیت‌ها، مواد شکننده و نمونه‌های دارای سایت خاص نیز در بخش دوم این مقاله، ارائه خواهد شد.

واژه‌های کلیدی

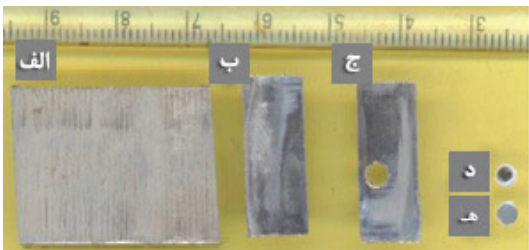
TEM، آماده‌سازی نمونه، فویل‌های TEM،
الکتروپولیشینگ^۵، فریز یونی، FIB.

میکروسکوپ الکترونی عبوری ابزاری است که در آن از انرژی با قدرت بالا ($\sim 200 \text{ KeV}$) برای مطالعه نمونه‌ها (به ضخامت تقریبی ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر) استفاده می‌شود. آماده‌سازی نمونه با این ضخامت، مستلزم به کارگیری علم و هنر است. این کار نیاز به ابداع روشی مناسب و علاوه بر آن تحقیق و نشان دادن آنها در یک فرآیند تعریف شده با تکرارپذیری بالا است. همچنین، حداکثر دقت در آماده‌سازی و کار با نمونه امری ضروری است، چرا که نمونه‌ها بسیار نازک و از این نظر مستعد خم‌شدگی و شکستگی هستند. در این مقاله، روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های TEM برای مواد مختلف شامل فلزات و آلیاژها (بند ۲) و همچنین پوشش‌های چندلایه نیمه‌هادی یا فلزی با مثال‌های گویا توضیح داده می‌شود.

می‌شود (گريد شماره ۶۰۰ و ۱۲۰۰).

به‌منظور بهبود کیفیت سطح، یک پارچه جلادهنده و چسب الماسی (اندازه ذرات تا ۳ میکرومتر) همراه با چند قطره روغن روی آن پخش می‌شود. سپس دیسک‌ها روی این پارچه برای اصلاح سطح، حدود ۱۰ دقیقه جلا داده می‌شوند.

در پولیش اولیه، لایه سطحی که امکان داشت در طول مرحله برش تغییر شکل پیدا کند، برداشته می‌شود. در این مرحله خراش‌هایی روی سطح تشکیل می‌شود که این خراش‌ها در پولیش‌های بعدی با گریدهای ظریف‌تر به حداقل می‌رسد. اگر کاغذ سمباده در یک جهت ثابت اعمال شود، منجر به ایجاد خراش می‌شود که ممکن است نتوان خراش را حذف کرد. از این رو مسیر پولیش باید به‌طور مداوم تغییر یابد تا خراش‌ها را به حداقل رساند.



شکل ۱: (الف) تصاویر چشمی از نمونه، (ب) قطعه بریده شده از نمونه با استفاده از اره الماسی با سرعت کم، (ج) قطعه، بعد از سوراخ کردن دیسک TEM، (د) دیسک TEM، (ه) دیسک TEM بعد از سمباده‌کاری و الکتروپولیش کردن (توجه داشته باشید که کنتراست برق در قسمت مرکزی به دلیل الکتروپولیش است). بخش عمده در مقیاس سانتی‌متر است.

روش دیگر، پولیش کردن با دست است که می‌توان آن را از طریق پوشاندن انگشتان با یک نوار چسب دو طرفه انجام داد؛ این کار برای جلوگیری از آسیب به انگشتان مفید خواهد بود. در مراحل نهایی پولیش، دیسک‌ها با دقت و بدون خم‌شدگی و تاب خوردگی از نوار برداشته شده و پولیش نهایی بدون نوار انجام می‌شود. اگر از نوار چسب استفاده می‌شود، از آنجایی که دیسک‌ها بسیار نازک هستند، ممکن است در زمان جدا شدن به دلیل چسبندگی، دیسک‌ها خم شوند. در غیر این صورت می‌توان از نواری با چسبندگی ضعیف استفاده کرد.

○ الکتروپولیش با جت دو قلو

الکتروپولیش به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن می‌توان نمونه (به‌عنوان آند) را با عمل الکتروشیمیایی و با نگه داشتن آن در یک الکترولیت و استفاده از پتانسیل مناسب جلا داد. الکترولیت، دما و بایاس^۹ ولتاژ آن، برخی از عوامل مهم در کنترل سرعت انحلال نمونه هستند.

یک دستگاه الکتروپولیش، با جت دو قلو را می‌توان برای فرآیند الکتروپولیش استفاده کرد. این دستگاه دارای نگهدارنده نمونه است که می‌تواند دیسک‌های نمونه به قطر ۳ میلی‌متر را در خود جای دهد. نمونه به‌عنوان آند بین دو نازل که به‌عنوان

فلزات و آلیاژها

نمونه‌های فلزات و آلیاژها را می‌توان با استفاده از روش الکتروپولیش آماده کرد. مراحل کار به شرح زیر است:

○ تهیه برش‌ها

ابتدا آلیاژ موردنظر (شکل ۱-الف) به برش‌های نازک به ضخامت ۲۵۰ میکرومتر بریده می‌شود (شکل ۱-ب). از اره الماسی با سرعت کم می‌توان برای برش استفاده کرد. برای این کار باید تیغه‌های مناسب را بسته به خواص مکانیکی آلیاژ انتخاب نمود. نمونه‌ها با اشکال منظم یا نامنظم که دارای قطری به اندازه حدود ۵ سانتی‌متر و طول ۱۰ سانتی‌متر هستند را می‌توان در قسمت نگهدارنده نمونه قرار داد. ظرف روغن با یک ماده روان‌کننده مانند مایع ایزووکات^۶ پر می‌شود. در ابتدا، سطح تیغه با چسبی ویژه، پوشش داده می‌شود و سپس بازوی نمونه روی تیغه پایین می‌آید. وزنه تعادل آن، طوری تنظیم شده‌است که نمونه در طول زمان برش، بار متعادلی دارد. در صورت لزوم می‌توان وزنه اضافی (۱۰۰-۵۰ گرم) به بازو اضافه کرد. برش را می‌توان با استفاده از یک تیغه که دارای سرعت چرخش در حدود ۷۵-۱۰۰ rpm است، انجام داد. برای به‌دست آوردن برش‌هایی با ضخامت مطلوب می‌توان از میکروتوم استفاده کرد.

○ تهیه دیسک‌های TEM

قطعاتی که بر اساس روش بند (۲-۱) آماده شده‌اند، با استفاده از یک سوراخ‌کن صفحه و یا با برش‌دهنده اولتراسونیک، با قطر مورد نیاز سوراخ می‌شوند (شکل ۱-د) تا دیسک مورد نظر به دست بیاید. قطر دیسک، بستگی به ویژگی‌های نگهدارنده نمونه TEM دارد. (بیشتر نگهدارنده‌ها دیسک‌هایی به قطر ۳ میلی‌متر را در خود جای می‌دهند). سپس دیسک‌ها به‌صورت مکانیکی با استفاده از واسطه‌های ساینده (مانند SiC ، Al_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Al_2O_3 و یا الماس) به ضخامت ۱۲۰-۱۰۰ میکرومتر پولیش شده و تا می‌خورند. کاغذ سمباده (کاغذ ساینده کربید سیلیکون) ارزاتر است و با شماره‌های مختلف گريد در دسترس است. لازم به ذکر است که شماره گريد نشان‌دهنده زبری کاغذ است؛ زبری با کاهش شماره افزایش می‌یابد.

هر چند که هزینه سمباده‌های الماسی^۷ بالا است با این وجود بهتر است که این سمباده‌ها بسته به اندازه مختلف ذرات (محدوده ۰/۵ تا ۳۰ میکرومتر) در دسترس باشند. ساینده‌ها باید با توجه به سختی نمونه انتخاب شوند. به‌عنوان مثال، کاغذ ساینده کربید سیلیکون برای آلیاژهای آلومینیوم به کار می‌رود در حالی که برای یاقوت کبود نامناسب است.

ابتدا کاغذهای سمباده به‌منظور کاهش ضخامت مورد استفاده قرار می‌گیرد، همچنین برای داشتن سطوح تقریباً موازی، با کاغذ زبر^۸، (برای مثال کاغذی با شماره گريد ۳۲۰) سمباده‌زنی انجام می‌شود. برای مواد نسبتاً نرم می‌توان پولیش را با گريد ۶۰۰ آغاز کرد. برای مواد سخت‌تر، ابتدا گریدهای زبرتر استفاده شده و بعد از آن، پرداخت نهایی با استفاده از گریدهای ظریف‌تر انجام

نمونه تا حدی که الکترون به راحتی بتواند از آن عبور کند دشوار است، بنابراین نمونه را نازک و سپس سوراخ می‌کنیم؛ با این کار شانس نازک شدن و عبور الکترون در لبه نمونه در ناحیه سوراخ را افزایش می‌دهیم. سوراخ ایجاد شده را می‌توان با استفاده از یک منبع نوری و یک حسگر نوری که در طرف مقابل نمونه قرار داده شده‌است، مشخص نمود. لبه‌ها در نزدیکی سوراخ، گوه‌ای شکل است و ضخامت مطلوبی برای عبور پرتوالکترونی دارد.

کاتدها عمل می‌کنند، قرار می‌گیرد. هم نمونه و هم نازل‌ها در یک الکترولیت مناسب غوطه‌ور هستند. یک پمپ شناور کوچک در این دستگاه وجود دارد. پمپ جت‌های الکترولیت از طریق نازل‌ها در هر دو طرف نمونه قرار می‌گیرد. میزان نازک شدگی در قسمت‌های مرکزی دیسک بیشتر از لبه‌ها است. قسمت نازک شده را باید سوراخ کرد تا با ایجاد سوراخ بتوان روی لبه سوراخ، کار تصویربرداری را انجام داد. به بیان دیگر از آنجایی که نازک کردن



شکل ۲: تصاویری از دیسک TEM الکتروپولیش شده مشاهده می‌شود. در حالت‌های (الف) بازتابی و (ب) عبوری. لبه‌های سوراخ در بزرگنمایی بالا در حالات بازتابی در شکل (ج) نشان داده شده‌است.

○ مواد چند فاز

مواد چند فاز شامل فازهای مجزای شیمیایی هستند. فازها، خواص الکتروشیمیایی مختلف یک الکترولیت انتخاب شده را ارائه می‌دهند. در نتیجه این مواد باید در معرض فرآیند اچ و پولیش قرار بگیرند که در نهایت، اثرات نامطلوبی نیز در پی دارند. در چنین مواردی، باید ترکیب الکترولیت تغییر کند یا یک الکترولیت جدید را امتحان کرد. بررسی کامل مواد با الکترولیت‌های مناسب در مقاله‌ای [۱] آمده است. همچنین، شرایط الکتروپولیش مانند سرعت جت، دمای الکترولیت و ولتاژ، براساس آزمون و خطا می‌تواند متغیر باشد زیرا ماهیت جلادهی تابعی از این عوامل است. در موادی که فاز دوم به صورت ذرات ریز یا رسوبات توزیع شده باشد، مشکلات جدیدی می‌تواند به وجود آید. به عنوان مثال، رسوبات امکان دارد در الکتروپولیش از دست برود. برخی از کاربردها در فولاد و مواد سنتز شده نظیر رشته‌های کاربید سیلیکون در ماتریکس فلزی، مثال‌هایی از این نوع است. در این مورد، ترکیبی از روش‌ها را می‌توان به کار گرفت. برای مثال برای ایجاد سوراخ در فویل‌ها می‌توان با فرز پرتو یون به مدت چند دقیقه عمل الکتروپولیش را انجام داد. فرز کردن به احتمال زیاد باعث نازک شدن یکنواخت لبه‌های سوراخ می‌شود بنابراین خطاهای ناشی از اختلاف ضخامت نمونه بعد از نازک شدن را به حداقل می‌رساند. این کار را می‌توان با بررسی این فویل در TEM تایید کرد.

مواد چند لایه

ضخامت لایه‌ها می‌تواند در محدوده چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد. هر لایه می‌تواند شامل یک فلز، یک نیمه‌هادی، یک عایق یا ترکیبی از این مواد باشد. آنها را در زمینه‌های مختلف

مانند دستگاه‌های نیمه‌هادی، مهندسی سطح و پوشش‌های حائل حرارتی می‌توان استفاده کرد. تبلور، ضخامت لایه‌ها و ماهیت واسطه‌ها (چسبنده یا نیمه چسبنده) نقش مهمی را در خواص مواد چندلایه ایفا می‌کنند. در این بخش، روش آماده‌سازی نمونه‌های مختلف شرح داده شده‌است:

○ ایجاد سطح مقطع از نمونه‌ها

با یک ساختار ساندویچی یعنی برش دیسک‌ها، ایجاد گودی و نازک‌کاری با پرتو یونی می‌توان از نمونه‌های TEM برش سطح مقطعی ایجاد کرد. مراحل کار در زیر توضیح داده شده‌است.

○ --- نازک‌کاری با پرتو یونی --- ○

دیسک‌های سوراخ شده، به منظور به دست آوردن مناطق شفاف در برابر الکترون با استفاده از یون، فرز می‌شوند. فرز یونی یک فرآیند کندوپاش است که در آن اتم‌های خنثی پر انرژی (تقریباً ۵ Kev) و یون‌ها، از یک کاتد روی دیسک (یا هدف) در یک زاویه حمله می‌کنند. در نتیجه اتم‌های نمونه از سطح آن جدا می‌شوند. انرژی و ماهیت یون‌ها، جریان پرتو، زاویه برخورد و ماهیت نمونه برخی از مهمترین عوامل در کنترل میزان نازک شدن است. میزان نازک شدن می‌تواند به صورت چند میکرومتر در ساعت در شرایط مطلوب باشد، در نتیجه این روند برای به دست آوردن مناطق شفاف در برابر الکترون چند ساعت طول می‌کشد.

به عنوان مثال، یک سطح مقطع نمونه TEM از چاه‌های کوانتوم چندگانه GaN/InGaN رشد یافته روی بستر (۰۰۰۱) یاقوت سرخ در شکل (۳) نشان داده شده‌است. در این شکل مناطق شفاف در برابر الکترون، با پرتو یونی نازک شده‌است (شکل ۳-ب). لبه‌های نزدیک به سوراخ نسبت به الکترون شفاف هستند. شکل (۳-ج)

استفاده کرد.

در یک سیستم جلادهی یونی دقیق^{۱۶}، دیسک در یک نگهدارنده (نوع گیرهای یا چسبی) وارد و فرز یونی انجام می‌شود. شرایطی که در این حالت به صورت رایج اعمال می‌شود به صورت زیر است:

الف زاویه تفنگ: ۴ درجه (فرز تک‌وجهی از طرف زیرلایه) برای نمونه‌های مسطح و $\pm 4^\circ$ (فرز دو طرفه) برای نمونه‌های سطح مقطعی؛

ب ولتاژ: ۴/۵ کیلوولت در ابتدا و پرداخت نهایی در ولتاژ ۲ کیلوولت به مدت ۵ دقیقه. لایه‌های آمورفی (ناشی از فرز یونی) روی سطح نمونه را می‌توان با پرداخت بیشتر در کیلوولت کم (حدود ۰/۱ تا ۰/۲ کیلوولت) کاهش داد. فرآیند فرز را می‌توان با استفاده از یک دستگاه دوربین^{۱۷} با صفحه نمایش ال‌سی‌دی^{۱۸} در بزرگنمایی حدود ۲۰۰ برابر کنترل کرد.

یک ارزیابی مقایسه‌ای از عملکرد دومیل و پیپس نشان می‌دهد که ناحیه‌ای که در معرض پرتو یونی است، دومیل سایش بیشتری (حدود ۱ میلی‌متر) در مقایسه با پیپس (۰/۳ تا ۰/۵ میلی‌متر) ایجاد می‌کند. در نتیجه، نواحی شفاف به الکترون بزرگتری را می‌توان در نمونه آماده شده با دومیل به دست آورد. با این حال پیپس مزایای زیر را دارد:

با توجه به ماهیت متمرکز پرتو، سرعت فرز نسبتاً بالا است یعنی حدود ۱۰ تا ۱۵ میکرومتر در ساعت برای GaAs در مقایسه با ۲ میکرومتر در ساعت در دومیل؛

ب با توجه به به کارگیری زاویه کم فرز (تقریباً ۴ درجه) در پیپس، چندلایه‌هایی از مواد غیرمشابه می‌توانند با سرعت نازک کاری تقریباً مشابه هم مورد استفاده قرار گیرند؛

ج با توجه به نوسان پرتو یونی (و همچنین استفاده از مرحله نیتروژن مایع) حرارت نمونه را می‌توان به حداقل رساند؛

د اعمال فرآیند شیمیایی برای کمک به اچ کردن با پرتو یونی^{۱۹} به تشخیص سرعت مناسب نازک کاری برای نمونه‌هایی که توده‌های اتمی نسبتاً بزرگی دارند (مانند تنگستن)، کمک شایانی می‌کند؛

هـ موقعیت دیسک با توجه به پرتو یونی قابل تنظیم است؛

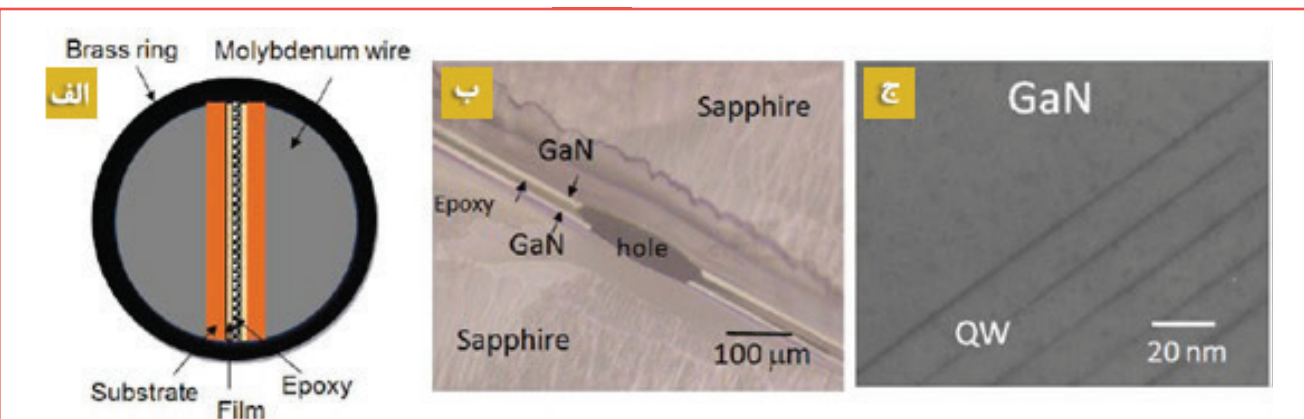
ی تفنگ‌ها را می‌توان به طور مستقل با توجه به نمونه قرار داد.

تصویر TEM یکی از این لبه‌ها با بزرگنمایی کم و زمینه روشن است که چاه‌های کوانتوم چندگانه GaN/In GaN را نشان می‌دهند.

یک دستگاه دومیل^{۱۰} و یک دستگاه جلادهنده یونی دقیق یا پیپس^{۱۱} برای نازک کاری پرتو یونی استفاده می‌شود. گاز آرگون با خلوص بالا (بوک یولار^{۱۲} درجه ۲) برای آسیاب کردن استفاده می‌شود. گرم نشدن نمونه دیسک در زمان آسیاب کردن به دلیل انتقال مداوم انرژی جنبشی یون‌ها یکی از مواردی است که باید به آن توجه داشت. در نتیجه اگر نمونه حساس به حرارت باشد، ساختارهایی غیرواقعی در تصاویر گرفته شده از نمونه^{۱۳} ظاهر می‌شوند. می‌توان از طریق خنک کردن نمونه با استفاده از نیتروژن مایع یا با به کارگیری ویژگی‌های مدولاسیون پرتو یونی که در آن نمونه به طور مداوم در معرض پرتو یونی نخواهد بود، این ساختارهای ناخواسته روی تصویر را به حداقل رساند.

در دستگاه دومیل، دو نوع پایه نمونه در دسترس است که عبارتند از: پایه سرمایی و پایه نرمال. برای مواد حساس به حرارت مانند آلایزهای آلومینیوم و کلاس‌های خاصی از نیمه‌هادی‌ها (برای مثال، InP و فیلم‌های $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ حاوی ایندیم بالا) پایه سرمایی استفاده شده است. برای مواد دیگر، پایه نرمال استفاده می‌شود. در پایه سرمایی، دیسک سوراخ شده بین گیره نگهدارنده که از جنس مس است، قرار داده می‌شود. سپس از طریق وارد کردن گیرنده‌های سرد متصل شده به پایه به داخل دوار^{۱۴} حاوی نیتروژن مایع، سرد می‌شود. با شرایط فرزکاری زیر می‌توان نمونه‌هایی با کیفیت خوب را برای ساختارهای مبتنی بر دستگاه GaAs ایجاد کرد: (الف) تفنگ زاویه $\pm 12^\circ$ و (ب) ولتاژ ۵ کیلوولت در ابتدا و ۲/۵ کیلوولت در زاویه $\pm 10^\circ$ برای پرداخت نهایی. نگهدارنده در طول زمان فرز می‌چرخد (۳ rpm). سطح نمونه از نزدیک هر ۳ ساعت یکبار در ابتدا و در مراحل آخر فرزکاری هر ۳۰ دقیقه یکبار زیر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۵۰ تا ۲۰۰ برابر بررسی می‌شود. لازم است مدت زمان کافی (حدود ۱ ساعت) داده شود تا قبل از تخلیه مخزن نمونه^{۱۵}، نگهدارنده به دمای اتاق برسد. این عمل، به منظور جلوگیری از چگالش رطوبت روی دیسک و نگهدارنده نمونه انجام می‌شود.

برای پایه نرمال، دیسک بین صفحات فولادی ضد زنگ نگهدارنده قرار داده می‌شود و همان شرایط فرزکاری را می‌توان



شکل ۳: (الف) نمایی از نمونه TEM مقطعی؛ (ب) تصویر چشمی از نمونه بعد از نازک کاری با پرتو یونی بعد از تشخیص دادن سوراخ؛ (ج)

تصویر TEM با زمینه روشن نشان‌دهنده چاه‌های کوانتومی چندگانه GaN/InGaN

قرار داده و با اثرات دایره وار آن را می ساینند؛ با این کار به آرامی، نمونه به طرف بخش برنده می رود. طراحی این دستگاه طوری است که نمونه از طریق عملکرد فتر مانند نگه دارنده نمونه، به سر ابزار فشرده می شود. روند برش گیری را می توان با استفاده از دستگاه ضخامت سنج کنترل کرد. در این زمان، حفظ فشار آب کافی از طریق سرنگ اهمیت دارد. در غیر این صورت دوغاب می تواند به ابزار برش وارد شده و امواج اولتراسونیک را متوقف کند. به طور کلی، برای این کار یک فشار ملایم انگشت شست بر سرنگ قابل قبول خواهد بود. همچنین، ابزار برش نیز باید به آرامی به طرف نمونه فشرده شود؛ در غیر این صورت امکان شکستن نمونه وجود دارد. گاهی اوقات، دیسک ها در قسمت مته ابزار برش گیر می کنند. آنها را باید به آرامی با ضربات آهسته و یا با فشار وارد کردن به وسیله آب با سرنگ حذف کرد. دیسک های به دست آمده هم دارای شیشه و هم نمونه ای که با موم به هم متصل شده اند، است. می توان موم را هم پس از تمیز کردن در استون روی هات پلیت حذف کرد. سپس نمونه ها از سمت زیر لایه با استفاده از یک دیسک پولیشر، پولیش می شوند و ضخامت آنها به حدود ۱۰۰ میکرون کاهش می یابد. سپس از همان سمت، با فرز پرتو یون آرگون، در ۴ درجه سوراخ می شوند. طرح کلی مراحل آماده سازی نمونه های صفحه ای^{۲۰} در شکل (۴) نشان داده شده است.

زیر لایه را نیز می توان با دقت بسیار به ضخامت حدود ۳۰ تا ۳۵ میکرون پولیش کرد. زیر لایه با استفاده از موم به یک طرف پست^{۲۱} (سطح فیلم به پست متصل شده است) متصل و فرز یونی از سمت زیر لایه از طریق نگه داشتن هر دو تفنگ یونی با زاویه ۴ درجه روی آن انجام می شود. سپس با دقت تمام به گرید مسی که دارای یک سوراخ با قطر حدود ۱/۵ الی ۲ میلی متر است، متصل می گردد.

○ پولیش گوه ای

در میان نمونه های TEM گاهی لازم است برخی نمونه ها را به صورت گوه ای پولیش کرد. در این حالت، با استفاده از پولیشر

اما پیس معایبی هم دارد، مانند:

الف امکان دارد لبه های دیسک به دلیل فرز کاری با زاویه کم، آسیب ببینند. از این رو گاهی اوقات، دیسک به دلیل از دست دادن مقاومت مکانیکی می شکند؛

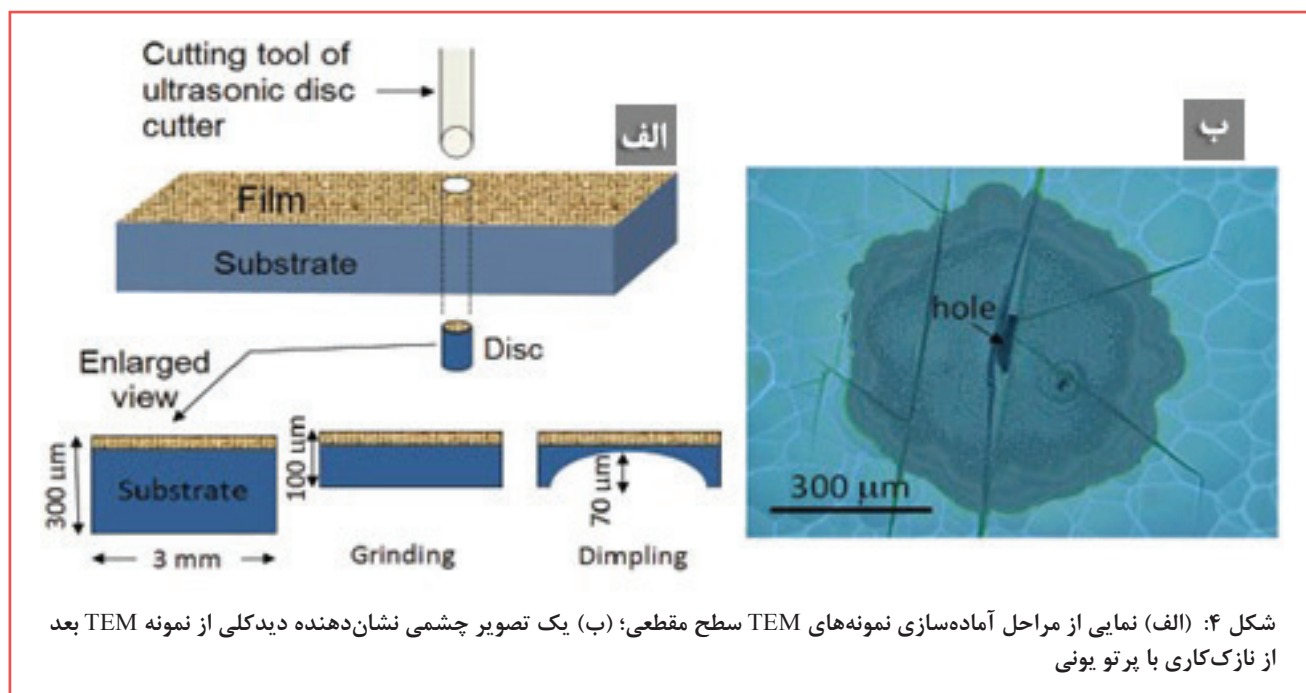
ب اگر مراحل آخر فرز کاری به دقت کنترل نشود، به احتمال زیاد حفره هایی با لبه ضخیم که نواحی بسیار کمی از آن در برابر الکترون شفاف است به دست می آید.

○ --- ملاحظات در پولیش مکانیکی / فرز یونی

● نمونه های TEM مقطعی ---

نمونه های نیمه هادی شکننده هستند؛ از این رو در طول سوراخ کاری و سمباده زنی ترک برمی دارند. در نتیجه این نمونه ها ممکن است بشکنند و یا تکه های کوچک ورقه ورقه و از نمونه جدا شوند. اگر شکستگی در بخش مرکزی دیسک نمونه، زیاد اتفاق بیافتد، فرز پرتو یونی نمی تواند روش مناسبی باشد. علاوه بر این، اگر لایه اپوکسی ضخیم باشد، پیوند اپوکسی میان سیم مولبیدن، لوله برنجی و ساختار ساندویچی قوی نخواهد بود و در حین آسیاب کردن، پیوند از بین می رود. از این رو، در تمامی سطوح باید توجه کافی به فرآیند داشت.

دیسک های نمونه با استفاده از چاقوی مدور اولتراسونیک سوراخ می شوند. برای این منظور، برش ها با موم به یک لام شیشه ای با روکش، متصل می شوند. سپس لام شیشه ای با استفاده از موم به میز نمونه چاقوی مدور متصل و قطعه در زیر ابزار برش لوله ای قرار داده می شود. مقدار کمی از پودر کاربید سیلیکون با اسپاتول برداشته و روی آن مقداری آب ریخته می شود تا سوسپانسیون مورد نیاز ایجاد شود. سرنگ پر از آب به دستگاه وصل می گردد و آب به آرامی به طرف ابزار برش پمپ می شود. در برابر این فشار آب، دستگاه روشن شده و ابزار برش به طرف نمونه پایین می آید. ابزار برش به علت حرکت بازوی پیزوالکتریک در نمونه، ارتعاشات اولتراسونیکی دارد. در نتیجه ذرات در دوغاب، نمونه را تحت فشار



الف نمونه را می‌توان به ضخامت مناسب برای عبور الکترون، پولیش کرد (برای مثال، شکل (۵-ب)). همچنین سطح آسیب دیده با استفاده از فرز یونی آرگون حذف شود (شکل ۵-ج)؛

ب زاویه و جهت گوه می‌تواند توسط کاربر تعریف شود. این دو مزیت برای برخی آزمایش‌ها به ویژه آزمایش‌های هولوگرافی الکترون و مطالعات سی‌بی‌ای‌دی هولز^{۲۲} می‌تواند بسیار مفید باشد. با این حال، پولیش کردن نمونه نیاز به مهارت بسیار خوبی در آسیاب مکانیکی دارد.

سه‌طرفه زاویه حدود ۱ تا ۲ درجه (شکل ۵-الف) ایجاد می‌شود [۶]. نمونه با استفاده از موم به پایه پولیش سه‌طرفه نصب می‌شود به‌طوری که زاویه گوه موازی با خط چسب سطح مقطع است و عمل پولیش کردن در طول این مسیر انجام می‌شود. سپس این نمونه از موم جدا و به گرید مسی به قطر ۳ میلی‌متر چسبانده می‌شود به طوری که زاویه گوه موازی با خط چسب سطح مقطع است و عمل پولیش کردن در طول این مسیر انجام می‌شود. مزایای اصلی این روش عبارتند از:



شکل ۵: (الف) نمایی از پولیش گوه‌ای یک نمونه TEM؛ (ب و ج) تصاویر واقعی از نمونه‌های TEM سطح مقطعی از یاقوت یا نیتريد گالیم پولیش شده به صورت گوه‌ای؛ (ب) پولیش سه‌وجهی که به دنبال آن مراحل پیش رو انجام می‌شود؛ (ج) فرز پرتو یونی آرگون به مدت ۲۰ دقیقه در ۴ کیلوولت. به حاشیه‌های پهن فواصل رنگی در لبه‌ها توجه کنید، مناطق شفاف در برابر الکترون توسط پولیش گوه‌ای نشان می‌دهند که کیفیت این مناطق بعد از فرز پرتو یونی بهتر می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این بررسی، روش‌های آماده‌سازی نمونه TEM مورد استفاده در علم مواد شرح داده شده‌است. از آنجایی که طیف وسیعی از نمونه‌ها را می‌توان برای تصویربرداری TEM آماده‌سازی کرد، در این پژوهش تنها به آماده‌سازی نمونه‌های فلزی و آلیاژی و همچنین مواد چند لایه پرداخته می‌شود. در بخش فلزات و آلیاژها چگونگی برش نمونه و الکتروپولیش با جت دوقلو تشریح شده و در بخش مواد چندلایه چگونگی ایجاد سطح مقطع نازک از نمونه‌های لایه آمده است. بدین ترتیب، این آزمایش‌ها ممکن است پایه‌های قابل اعتمادی را برای رشد و توسعه رشته الکترونیک مولکولی در آینده فراهم آورند و روش شکست-اتصال احتمالاً نقش مهمی را در این توسعه ایفا خواهد نمود. به هر حال، اطلاعات به‌دست آمده در این آزمایش‌ها، به اندازه‌گیری جریان و ولتاژ و نیز اعمال کنترل روی آنها، محدود می‌شود. دلایل خوبی برای خوش‌بینی به آینده وجود دارد و توسعه مجموعه ابزارهای آزمایشگاهی موجود مانند الکترودهای ترکیبی، حسگرهای نیرو، ابزارهای اندازه‌گیری نوسانات هدایت و غیره برای دستیابی به این هدف، مهم خواهند بود.



مراجع

- [1] Thomson-Russel and Edington JW. Practical Electron Microscopy in Materials Science, Monograph 5, Macmillan, Philips Technical Library, 1977.
- [2] Goodhew PJ. Specimen preparation in Materials Science, North Holland Publishing Company, New York, 1973: 58
- [3] Sridhara Rao DV, Balamuralikrishnan R, Muraleedharan K. Bulletin of Materials Science, 2004; 27(5): 471-482
- [4] Scott McCaffrey, the Small Angle Cleavage Technique: An Update, Materials Research Society, Vol. 480 (1997).
- [5] Beanland R, Microscopy Today, 2003; 11(1): 29-31
- [6] http://www.mse.eng.ohio-state.edu/~COLIJN/tripod_course.pdf

پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی، مرکز تحقیقات علوم کاربردی دارویی تبریز
۲. کارشناس ارشد فناوری‌نانو، آزمایشگاه فناوری‌نانو کفا
۳. عضو کارگروه تخصصی دستگاه‌های TEM شبکه آزمایشگاهی فناوری‌نانو
4. Transmission electron microscope (TEM)
5. Electropolishing
6. isocut
7. Lapping Film
8. Coarser
9. Baias
10. Duo Mill
11. PIPS
12. BOC IOLAR
13. Artifact
14. dewar
15. Airlock
16. precision ion polishing system (PIPS)
17. CCD
18. LCD
19. chemically assisted ion beam etching (CAIBE)
20. Planar
21. Post
22. CBED-HOLZ

Authors

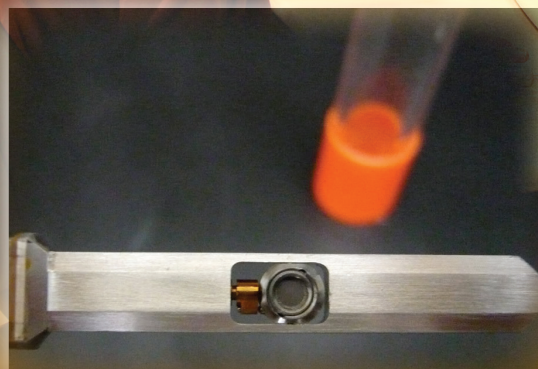
Aida Azami^{1,3*}
Davoud Gharailou^{2,4}

AidaAzami20@yahoo.com*

1. MSc Organic Chemistry, Tabriz Drug Applied Research Center
2. MSc Nanoscience, Kefa Nanolab
3. Iran Nanotechnology Laboratory Network TEM Experts Workgroup

TEM specimen preparation techniques

Part 1



Abstract

Transmission electron microscopy (TEM) is a powerful tool for the investigation of the microstructure of materials, providing crystallographic information and composition at the nanometer scale. So, samples should be transparent to the electron beam. This article has been provided in two parts. In first part TEM sample preparation techniques for different classes of metals, alloys and multilayered coatings are discussed. The second part, describes TEM sample preparation techniques for nanomaterials and composites with illustrative examples. Also, site-specific TEM specimen preparation using focused ion beam (FIB) milling will be presented in part 2.

Keywords

TEM, Specimen preparation, TEM foils, electropolishing, ion milling, FIB.

Authors

Maryam Yousefi^{1,4*}Mahmoud Naderi^{2,4}Marjan Moeinfar^{3,4}

m.yousefi@avicenna.ac.ir

1. Organic Chemistry Ph.D, Nanobiotechnology Research Center, Avicenna Research Institute, Academic Center for Education, Culture and Research;

2. M.Sc. Organic Chemistry, Medicinal Plants Department, Research Institute of Forests and Rangelands

3. M.Sc. Analytical Chemistry, Central laboratory of Shahid Chamran University

4. Iran Nanotechnology Laboratory Network Chromatography Experts Workgroup



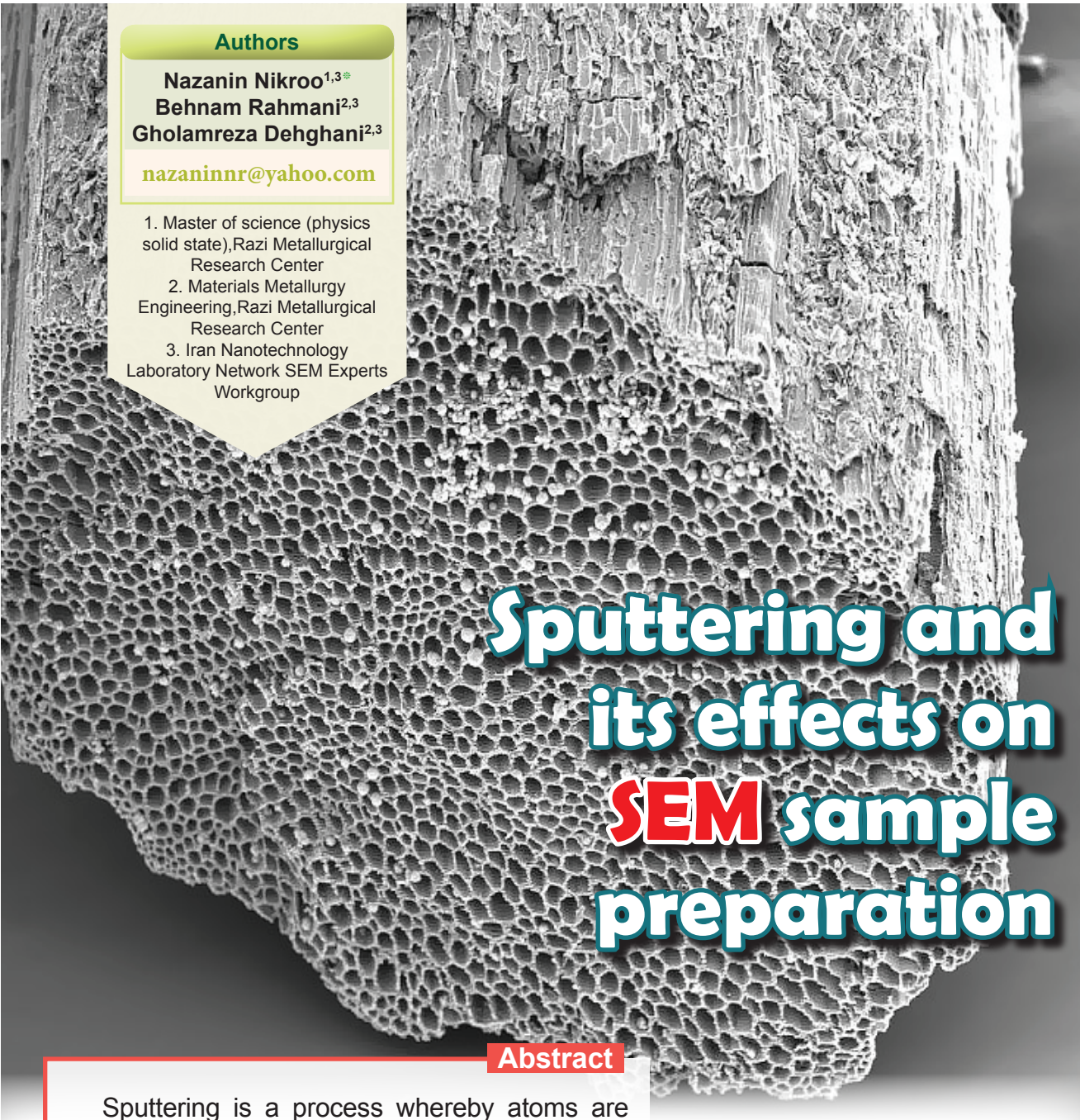
An Introduction to Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC)

Abstract

Recently significant developments of chromatography column construction making technology, system optimization, detector design and data processing, have brought the individual achievements in chromatographic performance. Ultra performance liquid chromatography (UPLC) is a new category of analytical separation science that retains principles of high performance liquid chromatography (HPLC), while increasing speed, sensitivity and resolution. Using fine particles (less than 2.5 μm) decreases the length of column, save times and reduces solvent consumption.

Keywords

Ultra performance liquid chromatography (UPLC), Separation, HPLC



Authors

Nazanin Nikroo^{1,3}
Behnam Rahmani^{2,3}
Gholamreza Dehghani^{2,3}

nazaninnr@yahoo.com

1. Master of science (physics solid state), Razi Metallurgical Research Center
2. Materials Metallurgy Engineering, Razi Metallurgical Research Center
3. Iran Nanotechnology Laboratory Network SEM Experts Workgroup

Sputtering and its effects on SEM sample preparation

Abstract

Sputtering is a process whereby atoms are ejected from a solid target material due to bombardment of the target by energetic particles usually uses an inert gas plasma, mainly Argon. So the target will be eroded. The sputtering process is commonly utilized for sample preparation in scanning electron microscopy. By this method the conductive coating would prevent sample charging and increases the electrical conductivity that is one of the most important factors on the improvement of the image resolution.

Keywords

SEM, Sample preparation, Sputtering, Plasma, Target, Coating.

Iranian Journal of

Laboratory Knowledge

Volume 2 ■ Issue 2 ■ Summer 2014 ■ No. 6

Concessionaire: Iran Nanotechnology
Laboratory Network

Managing Editor: Reza Asadifard

Editor in Chief: Mojtaba Nasab

Executive Management: Iranian Nanotechnol-
ogy laboratory network (INLN)

Article Editor: Davoud Gharailou

Authors:

Nazanin Nikroo, Behnam Rahmani,
Gholamreza Dehghani, Zahra Sobat,
Sahar Tayeb taher, Sedigheh Sadegh Hassani,
Maryam Yousefi, Mahmoud Naderi,
Marjan Moeinfar, Aida Azami,
Davoud Gharailou

Designer : Simin Rafipour Langroudi

Editor: Zeinab Zarincheh

Iran, Tehran, Po.Box: 14565-344

www.IJLK.ir

Email : journal@nanolab.ir



Iran Nanotechnology
Laboratory Network



Contents

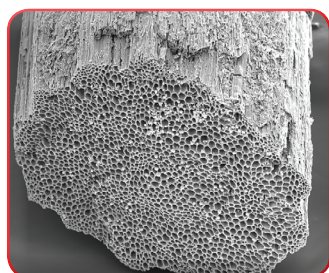


**TEM specimen
preparation techniques
Part 1**

> 36

**An Introduction to Ultra
Performance Liquid
Chromatography
(UPLC)**

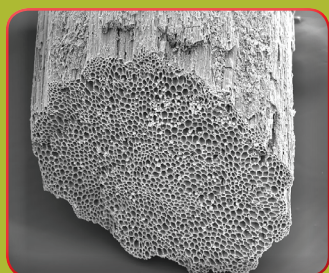
< 37



**Sputtering and its
effects on SEM sample
preparation**

> 38

Articles



**Sputtering and its
effects on SEM sample
preparation**



**An Introduction to Ultra
Performance Liquid
Chromatography
(UPLC)**



**Scanning probe
microscopy of graphene**



**TEM specimen
preparation techniques
Part 1**