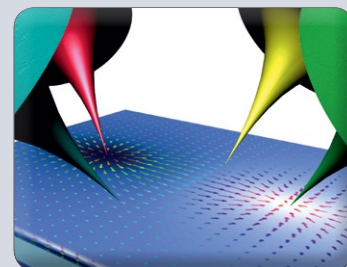


دانش آزمایشگاهی ایران

سال هشتم ■ شماره ۲ ■ تابستان ۱۳۹۹ ■ شماره پیاپی ۳۰

ISSN 2538-3450



حالت‌های عملکردی میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی در مطالعات خوردگی



معرفی اصول عملکرد و ساختارهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/ بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده



مقایسه دقیق‌ترین روش‌های اندازه‌گیری گوگرد کل در بنزین و گازوئیل



میکرواسپکتروفوتومتری، روشی برای تشخیص جوهرهای مختلف در جعل اسناد

روش‌های آماده‌سازی نمونه برای کروماتوگرافی گازی

ثبت نام طرح‌های اعتباری شبکه آزمایشگاهی در فصل پاییز آغاز شد

ششمین رتبه‌بندی آزمایشگاه‌های عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی اعلام شد

نویسندگان

ساناز شیبکه*

*researchers4u@yahoo.com

معرفی اصول عملکرد و ساختارهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/ بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده



واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام، سلول گازی مهر و موم شده، پیکربندی سلول باز مجهز به سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار، واکنش فاز گازی، برهم‌کنش، یونیزاسیون.

چکیده

در چند دهه اخیر بکارگیری میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم^۲ که به‌طور معمول در شرایط خلاء بسیار بالا، عملیات خود را انجام داده، امری ضروری در حوزه‌های تحقیقاتی، صنعتی و پزشکی محسوب می‌شود. با این وجود، بررسی درجا/بهنگام نمونه‌ها در شرایط موجود در دنیای واقعی نظیر: محیط گازی (یا مایع) نیز از اهمیت بسزایی برخوردار است. به همین منظور، میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام با محیط کنترل شده^۳ با قابلیت مشاهده نمونه‌ها در اثر محیط گازی (و مایع) کنترل شده به‌عنوان دستگاهی برای برآورده ساختن این نیازمندی طراحی شده‌است. در این مقاله، ETEM با قابلیت ارائه محیط گازی کنترل شده حول نمونه به‌طور جامع بررسی می‌شود. در این نوع از میکروسکوپ‌ها، حجم اطراف نمونه مورد نظر به‌گونه‌ای از گازهای قابل استفاده پر شده‌است تا فشار آن نسبت به فشار ستون میکروسکوپ الکترونی عبوری^۴ بالاتر نگاه داشته شده و در نتیجه خلاء موجود درون ستون حفظ شود [۱]. به‌منظور مشاهده نمونه در محیط گازی درون میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام از دو رویکرد: ۱- سلول گازی مهر و موم شده^۵ و ۲- سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار^۶ استفاده می‌شود. رویکرد سلول گازی مهر و موم شده نسبت به رویکرد دیگر دارای مزایایی نظیر: طول بسیار باریکتر مسیر گاز، قدرت تفکیک‌پذیری بهتر، محدوده فشار بالاتر، پاسخ/واکنش حرارتی بسیار سریعتر، تثبیت سریعتر رانش نمونه و هزینه بسیار کمتر است [۲].

میکروسکوپ الکترونی عبوری یکی از قدرتمندترین روش‌ها برای شناسایی ساختار و ترکیب شیمیایی جامدات در مقیاس اتمی محسوب می‌شود. این دستگاه به‌طور هم‌زمان قادر به ارائه تحلیل شیمیایی در مقیاس نانو، تصویربرداری با قدرت تفکیک پذیری اتمی و الگوهای پراش دقیقی بوده که اطلاعات جامعی را در مورد نمونه فراهم می‌کند و در نتیجه، دستگاه دیگری توانایی رقابت با آن را پیدا نمی‌کند. میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم به‌طور معمول در شرایط خلاء بالا $10^{-7} \times 1/5$ Torr ~ فعالیت می‌کند [۳]. با این وجود، بررسی درجا/بهنگام نمونه‌ها در شرایط موجود در دنیای واقعی نظیر: محیط مایع یا گازی برای دستیابی به اطلاعات کاربردی [۴] درباره موادی همچون: کاتالیزورها، سلول‌های سوخت، مولکول‌های زیستی، باتری‌های یون - لیتیوم و غیره الزامی است. بنابراین، قابلیت بررسی واکنش‌های میان جامدات - گاز/مایع در حد تفکیک‌پذیری اتمی در شرایط محیطی درون TEM منجر به حصول بینشی فراتر در زمینه رشد، ویژگی‌ها و عملکرد نانومواد می‌شود. بکارگیری دستگاه TEM درجا/بهنگام با محیط کنترل شده (معروف به in-situ ETEM) [۵ و ۶] منجر به حصول قابلیت بررسی نمونه‌ها در شرایط محیطی می‌شود. هدف از بکارگیری ETEM، وارد ساختن گاز یا مایع درون محفظه نگهداری نمونه CTEM به‌منظور بررسی تعاملات میان نمونه و گاز یا مایع مورد نظر است [۷]. تاکنون، بسترهای مختلفی برای دستیابی به قابلیت مشاهده درجا/بهنگام در شرایط محیطی درون ETEM ارائه شده‌اند. به‌طور کلی، این بسترها را می‌توان به دو دسته تقسیم‌بندی نمود:

۱. بسترهایی با پیکربندی سلول باز مجهز به سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار؛
 ۲. بسترهایی با پیکربندی سلول گازی (یا مایع) مهر و موم شده.

بکارگیری ETEM با روش سلول مهر و موم شده نسبت به رویکرد سلول باز، مزیت‌های بیشتری را برای کاربر فراهم می‌آورد. یکی از مزیت‌ها، محصور بودن حجم واکنش و نمونه به واسطه پنجره‌های شفاف عبور دهنده الکترون بالایی و پایینی است. در این صورت، کاربر قادر است گاز یا مایع مورد نظر خود را به محیط مربوطه وارد نموده و سپس محیط مذکور مهر و موم شود، بدین معنی که سلول مورد استفاده از دیگر اجزای ستون TEM مجزا خواهد بود. بنابراین، در این روش طول مسیر الکترون برابر با تنها چند میکرون حاصل شده [۸ و ۹]، این میزان بسیار باریک‌تر از طول مسیر الکترون بدست آمده از رویکرد سلول باز بوده و در نتیجه قدرت تفکیک‌پذیری بهتری برای مشاهده تصاویر شبکه‌های توری فراهم می‌آورد. این امر به‌طور ویژه برای سلول گازی مطلوب محسوب می‌شود؛ زیرا در عین حال که فشارهای واکنشی قابل قبول درون سلول گازی مورد نظر برابر با یا فراتر از اتمسفر کامل [۸ و ۱۰ تا ۱۲] بوده، قابلیت ثبت تصاویر با قدرت تفکیک‌پذیری اتمی نیز برای کاربر فراهم می‌شود [۱۰ تا ۱۳]. گذشته از این، در مقایسه با نگهدارنده‌های نمونه از نوع گرمایشی مرسوم، یکپارچه‌سازی تجهیزات گرمایشی کوچک شده با جرم پایین [۱۴] یا تجهیزات گرمایشی لیزری [۳] درون سلول مهر و موم مورد نظر علاوه بر ارائه پاسخ حرارتی سریعتر، منجر به پایدارسازی سریعتر رانش نمونه نیز می‌شود. بنابراین، فرآیند واکنش و آزمایش‌های تصویربرداری را می‌توان بهتر کنترل نمود. یکی دیگر از مزایای بکارگیری رویکرد سلول مهر و موم شده این است که در این روش تنها در شرایط جوی بخش کوچکی از نوک نگهدارنده نمونه TEM تغییر پیدا کرده و به همین منظور می‌تواند برای دستگاه‌های TEM مرسوم بدون اعمال هیچ‌گونه اصلاحات در دیگر تجهیزات اصلی و حساس بکار برده شود. به‌طور معمول، هزینه اجرای آزمایش‌های ETEM با استفاده از رویکرد سلول مهر و موم شده نسبت به هزینه آزمایش‌های انجام شده با ETEM مخصوص، رویکرد سلول باز بسیار کمتر است زیرا در رویکرد سلول باز باید اصلاحات اساسی در کل ستون TEM اعمال شود. در این صورت، روش سلول مهر و موم شده قابلیت بررسی درجا/بهنگام نمونه‌ها درون ETEM را برای بیشتر آزمایشگاه‌های فعال در این حوزه فراهم می‌کند. لازم به ذکر است بستری سلول مهر و موم شده از طریق فراهم آوردن هر نوع الکترولیت فرار مبتنی بر کربن، قابلیت مشخصه‌یابی درجا/بهنگام را در ETEM برای کاربر مهیا می‌سازند. از آنجایی که روش سلول باز نیازمند برقراری خلاء بالا درون محفظه TEM است، لذا دستیابی به قابلیت فوق در صورت بکارگیری سلول باز امکان‌پذیر نخواهد بود. بنابر مزیت‌های ذکر شده، روش سلول مهر و موم شده در برابر رویکرد سلول باز برای بررسی نمونه‌ها در شرایط محیطی با استفاده از ETEM به‌گزینه نخست کاربران تبدیل شده است. هم‌اکنون تعداد بسیار زیادی از گروه‌های تحقیقاتی در سرتاسر دنیا از این روش برای تصدیق نتایج نهایی خود استفاده می‌کنند. پیش از شرح تفصیلی ساختار سلول‌های گازی بکار برده شده درون ETEM درجا/بهنگام خواننده محترم ابتدا با اهمیت انجام آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری در حضور گازهای مختلف آشنا می‌شود. در بخش دوم مقاله، اهمیت بررسی واکنش فاز گازی در صورت استفاده از سلول‌های گازی درون ETEM درجا/بهنگام توصیف شده است. در بخش (۳)، ساختار سلول‌های گازی مهر و موم شده به تفصیل شرح داده شده است. در بخش (۴)، برهم‌کنش پرتو الکترونی میکروسکوپ ETEM درجا/بهنگام مجهز به سلول گازی مهر و موم شده با مولکول‌های گاز بررسی می‌شوند. در بخش (۵)، پدیده مهم یونیازسیون مولکول‌های گاز توضیح داده شده است. مزایا و محدودیت‌های سلول‌های گازی مهر و موم شده قرار گرفته درون میکروسکوپ ETEM درجا/بهنگام نیز در بخش (۶) ارائه شده است. همچنین، نتیجه‌گیری این مقاله در بخش (۷) بیان شده است.

اهمیت واکنش فاز گازی

ترکیب، ویژگی‌ها و عاملیت‌های مواد در طول واکنش‌های فاز گازی را فراهم می‌آورد. پیشرفت‌های اخیر در زمینه فناوری محیط گازی TEM، مشاهده تحول و سیر تکاملی مواد در طول واکنش‌های فاز گازی در سطوح مشترک گاز - جامد را امکان‌پذیر می‌سازد. تحقیقات اخیر انجام شده در زمینه بررسی واکنش فاز گازی با استفاده از TEM درجا/بهنگام درون جدول (۱) به‌طور خلاصه ارائه شده‌است. مسئله فنی اصلی که باید پیش از بررسی چگونگی وارد ساختن گازهای واکنش‌گر به درون TEM در نظر گرفته شود، چگونگی محدود ساختن گاز مورد نظر حول نمونه و همچنین محافظت از کل ستون (به‌خصوص تفنگ الکترونی نشر/گسیل میدانی) بوده که به شرایط اعمال ولتاژ فوق‌العاده بالا^۶ نیازمند است. به‌طور معمول، دو رویکرد برای برآورده ساختن نیازمندی‌های مذکور مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵].

واکنش‌های فاز گازی توجه بسیار زیادی را به خود جلب نموده و به‌طور گسترده در کاربردهای مختلفی نظیر: کاتالیزور، انرژی تجدیدپذیر، حمل و نقل، و علم محیط‌زیست مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است، بسیاری از مواد شیمیایی از طریق روش‌های ترکیبی فاز گازی با کمک کاتالیزورها تولید می‌شوند. بررسی درجا/بهنگام موادی نظیر: کاتالیزورها و مولکول‌های زیستی در شرایط واکنشی به غیر از خلاء به‌منظور دستیابی به اطلاعات کاربردی و معنی‌دار الزامی است.

بنابراین، قابلیت بررسی واکنش‌های فاز گازی درون TEM، به‌خصوص واکنش‌های به وقوع پیوسته در سطوح مشترک گاز-جامد، با قدرت تفکیک‌پذیری اتمی در فشارهای محیطی درک عمیقی از فرآیندهایی نظیر:

جدول (۱): پیشرفت‌های اخیر در زمینه تصویربرداری واکنش فاز گازی در میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام [۱۵].

کاربرد	مواد	گاز	واکنش
عمل‌آوری استوالد	Pt/Al ₂ O ₃ Pt/SiO ₂ Fe Au	هوا هوا DVC H ₂	رشد
فرآیند کاهش	Cu Cu	بخار	
رشد NWs	CuO Si GaN	O ₂ VLS VLS	
رشد کربن	نانولوله کربنی تک دیواره الیاف کربن	گاز اتانول	
O ₂ اکسیداسیون	Ag	هوا	اکسیداسیون
CO اکسیداسیون	Au/CeO ₂ Au/TiO ₂ Cu/ZnO	هوا/CO هوا/CO H ₂ /H ₂ O/CO	
	Pd	H ₂	هیدروژن‌دهی
	Pt/TiO ₂	H ₂	فعال‌سازی کاتالیزور پویا
	TiO ₂	بخار آب	شکافت آب فتوکاتالیستی

یون - لیتیوم و غیره الزامی است. بنابراین، قابلیت بررسی واکنش‌های میان جامدات - گاز/مایع در حد تفکیک پذیری اتمی در شرایط محیطی درون TEM منجر به حصول بینشی فراتر در زمینه رشد، ویژگی‌ها و عملکرد نانو مواد می‌شود. پیشرفت‌های قابل توجه در زمینه فناوری‌های فراهم آورنده محیط گازی درون میکروسکوپ الکترونی روبشی - عبوری^{۱۱} قابلیت تصویربرداری اتمی به هنگام وقوع واکنش‌های گاز - جامد [۲۴] با قدرت تفکیک پذیری انرژی در محدوده زیر eV و حساسیت بالا به منظور آشکارسازی تک اتم‌ها [۲۵] را در اختیار کاربران قرار داده است. بکارگیری دستگاه TEM درجا/بهنگام با محیط کنترل شده [۵] و [۶] منجر به حصول قابلیت بررسی نمونه‌ها در شرایط محیطی می‌شود. استفاده از این روش برای فناوری‌های مختلف مبتنی بر نانو مواد نظیر: ذخیره/کاربرد/تبدیل موثر انرژی، حمل و نقل، تولید مواد غذایی، و حفاظت از محیط زیست [۲۴] و غیره ضروری است. از ۷۰ سال پیش، طرح‌های اولیه برای تصویربرداری با ETEM در شرایط گازی ارائه شده [۲۶] و هم اکنون دو طرح تجاری موفق به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۷]. در طرح نخست با عنوان «سلول باز» در عین حال که خلاء با بکارگیری سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار درون ستون اصلی حفظ شده، گاز مورد نظر با استفاده از روزه‌های محدود کننده فشار حول نمونه محصور می‌شود [۲۸-۳۱] (به‌عنوان مثال نان یائو^{۱۲} و همکاران در سال ۱۹۹۱ [۳۲] به‌منظور بررسی کاتالیزور فلزی پشتیبانی شده هنگام وقوع فرآیند کاتالیزوری درون ستون TEM از دو قطبک برای محصور ساختن گاز مورد نظر حول منطقه نمونه استفاده کردند). در این سیستم در طول فرآیند تصویربرداری هیچ شیء دیگری به جز محیط‌های گازی بر سر راه پرتو الکترونی قرار ندارد. بنابراین، می‌توان از موادی با عنصر سبک (حتی گرافن) نیز با قدرت تفکیک پذیری بالا و کنتراست خوب در شرایط فشار گاز پایین تصویربرداری نمود. البته لازم به ذکر است که در ETEM‌های مدرن بسته به وزن مولکولی گازهای بکار رفته، بیشترین مقدار فشار به ۲۰ mbar محدود می‌شود [۳۳ و ۳۴]. یکی دیگر از معایب این رویکرد بدین صورت است که روزه‌های سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار، مانع عبور الکترون‌های پراکنده شده با زاویه بالا شده و همین امر منجر به محدود شدن کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری - روبشی میدان تاریک حلقوی^{۱۳} در منطقه زاویه پایین می‌شود. به دلیل اینکه طراحی سیستم مورد نظر همانند سلول باز عمل کرده و تنها درصد بسیار پایینی از گاز در سطح نمونه جریان داشته، با نمونه واکنش نشان داده و محیط گازی یا بخار مایع بسیار کوچکی را تولید می‌کند، لذا تحلیل و بررسی گازهای بکار برده شده در حین انجام عملیات در حال حاضر امکان پذیر نیست. در این سیستم، گاز مورد نظر با استفاده از روزه‌های کنترل شده با فشار حول نمونه محصور شده و از طریق طراحی مناسب پمپ کنترل اختلاف فشار، خلاء در دیگر قسمت‌های ستون حفظ می‌شود. طرح مورد نظر توسط بویس و گای [۳۵] پیاده‌سازی و با موفقیت در زمینه بررسی واکنش فاز گازی درون

در رویکرد نخست، گاز مربوطه از طریق روزه‌های کنترل کننده فشار، حول نمونه محصور شده و خلاء دیگر قسمت‌های ستون TEM نیز با یک سیستم پمپ اختلاف فشار حفظ می‌شود. این طرح توسط بویس و گای^{۱۴} [۱۶] ارائه و به‌طور موفقیت‌آمیزی در بررسی واکنش فاز گازی درون TEM پیاده‌سازی شد [۱۷، ۱۸ تا ۲۱]. در این سیستم به‌منظور سازماندهی کانال‌های گازی دو طرح برای خروجی‌های گاز ارائه شده است:

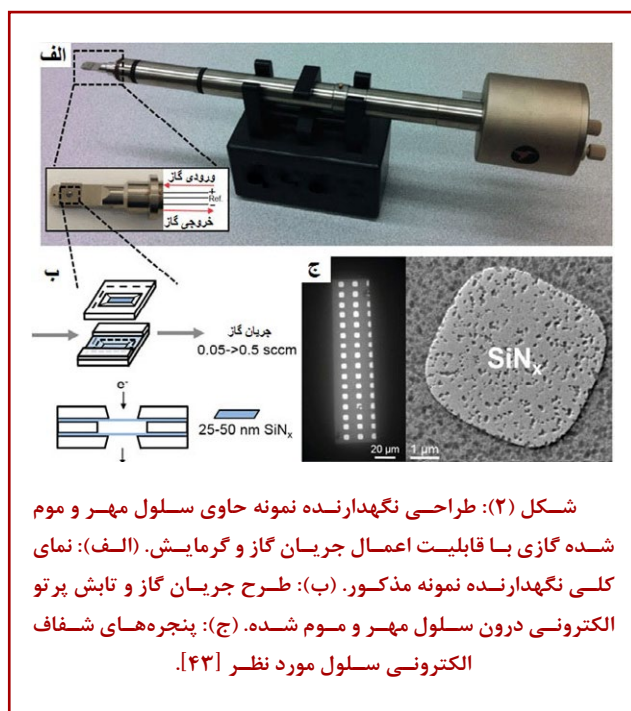
- ۱- تزریق از طریق عدسی شیئی و ایجاد توزیع فشار به نسبت همگن درون قطبک‌ها؛
- ۲- تزریق حول نمونه و ایجاد فشار محلی در نزدیکی نمونه مذکور.

در رویکرد دوم، گاز مورد استفاده میان دو غشاء جامد شفاف عبور دهنده الکترون نظیر: غشاء سیلیکون نیتريد^{۱۵} محصور شده و در نتیجه دستیابی به فشارهای بالاتر در نزدیکی ناحیه نمونه و همچنین حفظ UHV هم در ستون TEM و هم در نزدیکی تفنگ الکترونی را امکان پذیر می‌سازد. در صورت ساندویچ کردن دو غشاء اکسید یا Si_3N_4 با یکدیگر و بکارگیری یک فاصله‌گذار نازک به ضخامت چند صد میکرومتر، در عین حال که فشار گاز میان دو غشاء مذکور قادر به تجاوز از فشار جوی بوده، قدرت تفکیک پذیری اتمی نیز در فرآیند تصویربرداری حفظ می‌شود [۲۲ و ۲۳]. هم اکنون که اهمیت انجام آزمون‌ها درون محیط گازی و بررسی واکنش‌های نمونه‌ها با گازهای مختلف به‌طور خلاصه بیان شد، در بخش بعدی ساختار انواع محیط‌های گازی کنترل شده مورد استفاده درون ETEM درجا/بهنگام به تفصیل شرح داده می‌شود.

■ معرفی انواع محیط‌های گازی کنترل شده قابل استفاده در میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام

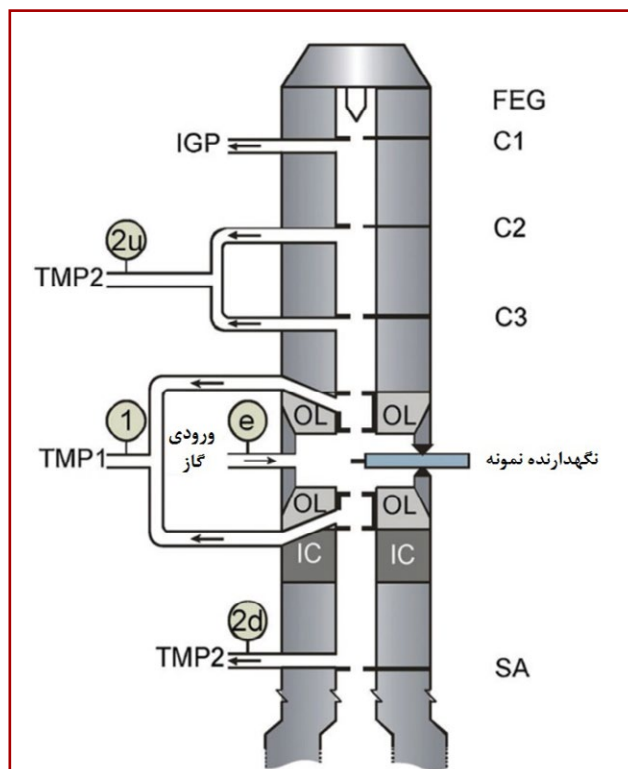
همان‌طور که پیش‌تر نیز ذکر شد، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یکی از قدرتمندترین روش‌ها برای شناسایی ساختار و ترکیب شیمیایی جامدات در مقیاس اتمی محسوب می‌شود. این دستگاه به‌طور هم‌زمان قادر به ارائه تحلیل شیمیایی در مقیاس نانو، تصویربرداری با قدرت تفکیک پذیری اتمی و الگوهای پراش دقیقی بوده که اطلاعات جامعی را در مورد نمونه فراهم می‌کند و در نتیجه دستگاه دیگری توانایی رقابت با آن را پیدا نمی‌کند. میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم (CTEM) به‌طور معمول در شرایط خلاء بالا $10^{-7} \times 1/5 \sim$ فعالیت می‌کند [۳]. با این وجود، بررسی درجا/بهنگام نمونه‌ها در شرایط موجود در دنیای واقعی نظیر: محیط مایع یا گازی برای دستیابی به اطلاعات کاربردی [۴] درباره موادی همچون: کاتالیزورها، سلول‌های سوخت، مولکول‌های زیستی، باتری‌های

در طرح دوم با عنوان «سلول مهر و موم شده» از یک سلول گازی مهر و موم شده [۶، ۹، ۱۰ و ۳۹ تا ۴۲] برای محصور ساختن نمونه به همراه گاز فشار بالا درون یک محفظه بسیار کوچک استفاده می‌شود (به شکل (۲) مراجعه شود). در بستر سلول باز، روزنه‌های محدود کننده فشار دربر گیرنده سوراخ‌های کوچک درون عدسی‌های شیئی نزدیک به نمونه استقرار یافته و به منظور جلوگیری از نفوذ مولکول‌های گاز مورد استفاده از محفظه مربوطه به دیگر قطعات TEM (به ویژه تفنگ الکترونی) یک سیستم کنترل اختلاف فشار در طراحی کلی میکروسکوپ الکترونی عبوری تعبیه شده‌است.

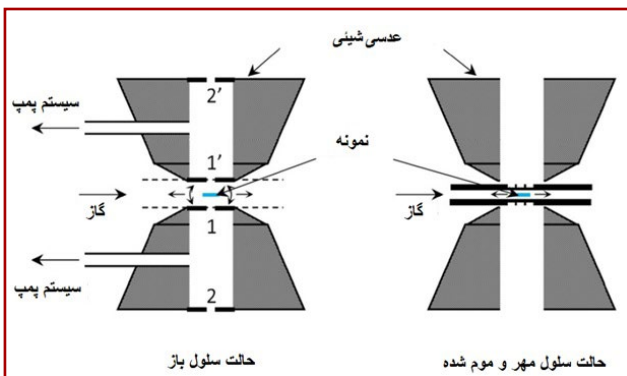


طرح سلول باز را می‌توان برای هر نوع نگهدارنده نمونه استاندارد TEM پیاده‌سازی کرد. در شکل (۳)، طرح کلی هر یک از دو بستر مورد بحث با یکدیگر مقایسه شده‌است. البته لازم به ذکر است بکارگیری سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار در ETEM دارای معایبی [۱۱] بوده که برخی از آنها عبارتند از: زمان طولانی به‌منظور دستیابی/کاهش به‌از دمای معین، دشواری تثبیت رانش نمونه به دلیل مصرف بالای توان و اثرات گرمای واحد حرارتی مربوطه، هزینه بسیار بالای اعمال تغییرات در ستون TEM و مسیر طولانی گاز (در حدود ۱ سانتی‌متر [۴، ۸ و ۴۴]) که پرتو الکترونی باید از آن عبور کند و همین امر، فشارهای واکنشی را در سطح Torr ۲۰ - ۱۵ محدود می‌کند [۳]. از سوی دیگر، طرح سلول گازی مهر و موم شده در مقایسه با طرح سلول باز از مزایای بسیار بیشتر و مهمتری برخوردار است. مزیت نخست، محصور بودن حجم واکنش و نمونه با دو «پنجره»^۹ بالایی و پایینی عبور دهنده الکترون است. این امر قابلیت وارد ساختن گاز مورد نظر به سلول، مهر و موم

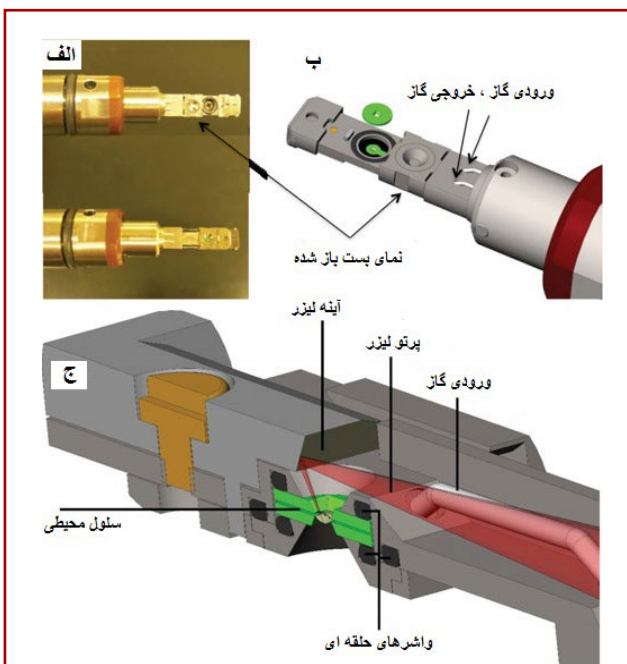
TEM بکار برده شد [۳۶ و ۱۸ تا ۲۱]. در شکل (۱)، جزئیات مربوط به قرارگیری سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار درون میکروسکوپ الکترونی عبوری نمایش داده شده‌است. در این تصویر، دو طرح خروجی گاز به‌منظور استقرار کانال‌های گاز اعمال شده‌اند: ۱- تزریق گاز از طریق عدسی‌های شیئی^{۱۴} که منجر به توزیع فشار به نسبت یکنواخت و همگن شده و ۲- تزریق گاز به درون حوزه نمونه و ایجاد فشار محلی نزدیک نمونه مورد نظر. در راهبرد دوم، گاز مربوطه میان دو غشای شفاف الکترونی جامد نظیر: غشاهای از جنس Si_3N_4 محصور شده که همین امر منجر می‌شود هم‌زمان با حفظ شرایط خلاء فوق‌العاده بالا در ستون و نزدیکی تفنگ الکترونی میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد نظر، به فشارهای بالاتری حول ناحیه نمونه دست پیدا کرد [۱۵]. از طریق قرار دادن دو غشای اکسیدی یا Si_3N_4 در کنار یکدیگر به همراه یک فاصله‌گذار^{۱۵} نازک در حد چند صد میکرومتر، فشار گاز میان دو غشای مذکور، مجاز به تجاوز از حد فشار جوی بوده و قدرت تفکیک‌پذیری اتمی^{۱۶} در فرآیند تصویربرداری نیز حفظ خواهد شد [۳۷ و ۳۸].



شکل (۱): طرح کلی میکروسکوپ ETEM دربرگیرنده سلول باز مجهز به سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار. در این شکل سیستم خلاء میکروسکوپ الکترونی مذکور نمایش داده شده‌است. روزنه‌های محدود کننده فشار در طبقات عدسی‌های شیئی (OL)، عدسی‌های متمرکز کننده (عدسی نخست (C1)، عدسی دوم (C2)، عدسی سوم (C3))، و روزنه ناحیه منتخب (SA)^{۱۷} به وضوح قابل مشاهده هستند. (حق تکثیر ۲۰۱۲ مربوط به الزویر^{۱۸} با مسئولیت محدود) [۱۵].



شکل (۳): نمای مفهومی مربوط به جهت‌های جریان گاز و تفاوت‌های حالت سلول باز و حالت سلول مهر و موم شده [۴۵].



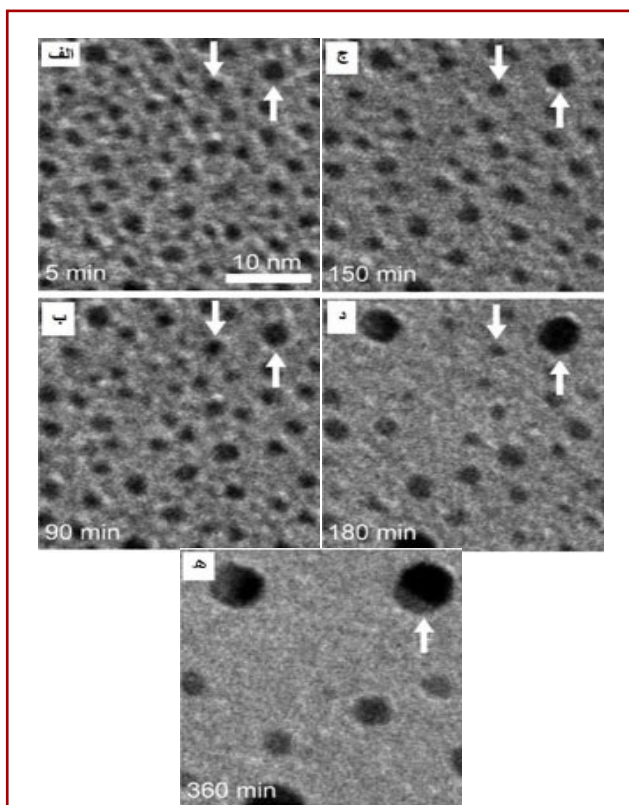
شکل (۴): بررسی طراحی نگهدارنده حاوی سلول گاز محیطی. (الف): نوک نگهدارنده درجا/بهنگام پیش از نصب پنجره‌های مورد نظر (تصویر بالایی) و پس از نصب پنجره‌های مذکور و قرار دادن بست مورد نیاز برای مهر و موم کردن سلول محیطی (تصویر پایینی). (ب): جایگذاری فاصله‌گذار و پنجره‌های از جنس نیتريد درون سلول محیطی. (ج): سطح مقطع نگهدارنده دربر گیرنده: سلول محیطی حاوی نمونه، لوله گاز ورودی و لیزر متمرکز شده به همراه آینه مربوطه مستقر بالای سلول محیطی مذکور نمایش داده شده است [۴۶].

نمودن آن در یک محفظه بسیار کوچک و جدا ساختن آن محفظه از دیگر قسمت‌های ستون TEM را فراهم می‌آورد. طول مسیر گاز مربوطه در حدود چند میکرون [۸] و [۹] بوده که بسیار کمتر از طول مسیر گاز در سلول باز است. در نتیجه قدرت تفکیک پذیری فوق‌العاده مطلوب‌تری برای مشاهده تصاویر شبکه توری به دست می‌آید. بنابراین، فشارهای واکنشی درون سلول گازی مهر و موم شده برابر یا فراتر از اتمسفر کامل حاصل می‌شود [۸، ۱۰ تا ۱۲]. در عین حال قابلیت ثبت تصاویر با قدرت تفکیک پذیری اتمی نیز حفظ می‌شود [۱۰ تا ۱۳].

در صورت یکپارچه‌سازی سیستم گرمایش لیزری [۳] یا قطعات گرمایشی با جرم کم [۱۴] درون سلول گازی مهر و موم شده به واکنش‌های گرمایی سریعتری نسبت به نگهدارنده‌های گرمایشی استاندارد^{۲۰} دست یافته و همچنین رانش نمونه نیز سریعتر تثبیت/پایدار می‌شود. بنابراین، کنترل فرآیند واکنش مورد نظر و روند تصویربرداری مطلوب‌تر خواهد بود. یکی از مزایای مهم رویکرد سلول گازی مهر و موم شده این است که تنها قطعه کوچکی در نوک نگهدارنده نمونه TEM نیاز به اصلاح دارد، لذا می‌توان بدون اعمال هیچ‌گونه تغییراتی درون ستون TEM، از هر نوع میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم برای دستیابی به اهداف مذکور استفاده نمود (به شکل (۳) مراجعه شود). از آنجایی که این روش نیازی به اعمال تغییرات درون ستون TEM نداشته، لذا هزینه بررسی نمونه‌ها با استفاده از سلول گازی مهر و موم شده در مقایسه با رویکرد سلول باز کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند.

رویکرد سلول گازی مهر و موم شده به دلیل برخورداری از مزایای فراوان به‌عنوان روش مرجع برای اجرای آزمایش‌های ETEM در شرایط گازی در نظر گرفته می‌شود. جزئیات مربوط به تعبیه سلول مذکور و اجزای آن درون نگهدارنده TEM به‌طور تفصیلی در شکل (۴) نمایش داده شده است. تعداد گروه‌های تحقیقاتی استفاده کننده از این فناوری در سرتاسر دنیا روز به روز در حال افزایش است. پیشرفت‌های به وقوع پیوسته در فناوری‌های ساخت مواد صفر بعدی [۴۷]، تک بعدی [۴۸] و دو بعدی [۴۹ تا ۶۰] اشکال مختلفی از مواد در مقیاس نانو را به وجود آورده که بررسی آنها از طریق بکارگیری ETEM درجا/بهنگام با رویکرد سلول مهر و موم شده امکان‌پذیر و ضروری است. از آنجایی که بکارگیری سلول‌های گازی مهر و موم شده مشاهدات درجا/بهنگام درون TEM را امکان‌پذیر ساخته، لذا ارزیابی اثر محرک خارجی از نوع: نیروی مغناطیسی، مکانیکی، و الکتریکی بر نانومواد نیز قابل اجرا است. برخی از مزایای انجام مشاهدات TEM درجا/بهنگام با استفاده از سلول‌های گازی مهر و موم شده به شرح ذیل است [۶۱]:

۱. مشاهده هم‌زمان تغییرات شیمیایی، ساختاری، و ریخت‌شناسی در اتمسفر محیط امکان‌پذیر است؛
۲. هنگام اعمال محرک خارجی بر نمونه، یک منطقه مورد نظر در طول کل فرآیند واکنش در اتمسفر محیط قابل مشاهده است؛
۳. مراحل میانی در طول وقوع واکنش‌ها در اتمسفر محیط قابل شناسایی هستند؛



شکل (۵): (الف-ه) تصاویر TEM ثبت شده به روش درجا/ بهنگام نمایش دهنده گذر زمان در یک ناحیه از کاتالیزور مدل Pt/Al_2O_3 هنگام قرار گرفتن در معرض فشار هوای ۱۰ mbar و دمای $650^\circ C$. این تصاویر در واقع مقاطع $40 \times 40 \text{ nm}^2$ از تصاویر اصلی TEM با محدوده کامل برابر با $130 \times 130 \text{ nm}^2$ هستند. به منظور درک بهتر فرآیند کاهش و افزایش اندازه دو نانوذره با دو پیکان نمایش داده شده است [۶۶].

به منظور جلوگیری از وقوع پراکندگی شدید، الکترون ها باید از کوتاهترین مسیر ممکن میان گاز مورد استفاده عبور کنند. در ETEMهایی که ابیراهی آنها اصلاح شده، شکاف قطبک و در نتیجه فاصله میان نخستین جفت از روزنه های محدود کننده فشار تقریباً برابر است با ۷ mm (هانسن و همکاران، ۲۰۱۰) [۲۹]. اگر مولکول های گاز موجود درون حجم مورد نظر در ۱۰۰۰ Pa را تا دستیابی به چگالی مشابه جسمی جامد فشرده نمود، آنگاه یک باریکه جامد به ضخامت تقریبی ۱۰ nm حاصل می شود. لازم به ذکر است، پراکندگی مولکول های گاز نه تنها درون صفحه هم مرکزی برای نمونه های مرسوم به وقوع پیوسته، بلکه در کل شکاف قطبک از جمله صفحه کانونی پشتی نیز پدیدار می شود. این امر بدین معنی است که تعیین هندسه پراکندگی در رابطه با عدسی شیئی و بقیه سیستم عدسی تصویربرداری امکان پذیر نیست (به شکل ۷) (مراجعه شود). به دلیل جذب الکترون های پراکنده شده در بالا و پایین نمونه مورد نظر توسط روزنه ها (یا خود ستون) و همچنین مسیرهای نسبتاً پیچیده ای که این الکترون ها هم اکنون از آنها پیروی نموده، افت شدت در تصویربرداری نهایی امری اجتناب ناپذیر است [۶۹].

۴. دسترسی به داده های ترمودینامیک^{۲۲} و سینتیک^{۲۳} مورد نیاز برای سنتز یا کنترل عملکرد نانومواد در اتمسفر محیط امکان پذیر است؛

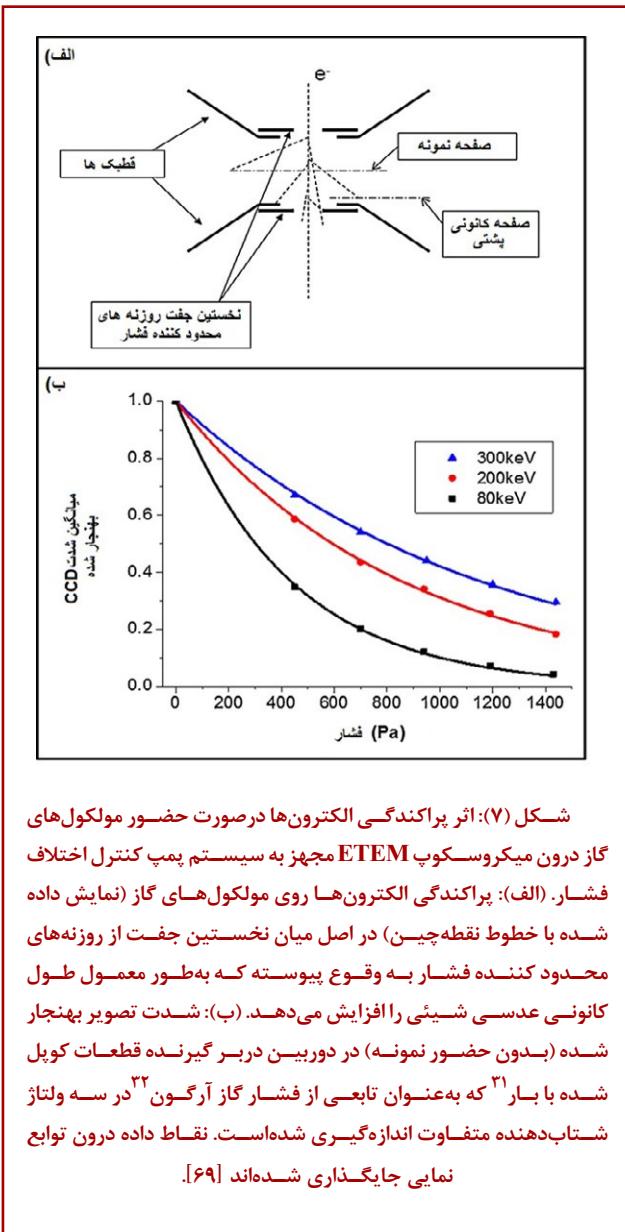
۵. قابلیت اجرای هم زمان سنتز و مشخصه یابی در اتمسفر محیط منجر به صرفه جویی قابل توجهی در زمان می شود.

سلول گازی مهر و موم شده در حوزه ها و موضوعات تحقیقاتی مختلفی بکار برده شده که برخی از آنها عبارتند از: مشاهده و بررسی پویا واکنش های کاتالیزوری [۴، ۱۰، ۳۹]، اکسیداسیون و کاهش عنصر فلزات [۴۰]، تعامل میان فلزات و گازهای یونیزه [۶۲]، فرآیندهای هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی^{۲۴} [۶۳]، آزمایش های زیستی [۶ و ۹] و غیره. برخی از گروه های تحقیقاتی به تازگی از سلول های مهر و موم شده جدید ساخت خود برای نمایش مشخصات و محدودیت های فنی بهینه شده آنها برای مشاهدات TEM درجا/بهنگام استفاده کرده اند [۳، ۱۱، ۱۲، ۶۴، ۶۵]. در ادامه مقاله ابتدا اثر پرتو در فرآیند واکنش فاز گازی بررسی و سپس کاربردهای فوق الذکر در بخش های ذیل به تفصیل شرح داده شده اند.

□ برهم کنش پرتو الکترونی با مولکول های گاز

در ETEM هنگامی که الکترون های با انرژی بالا از نمونه عبور و سپس در فرآیندهای واکنش شیمیایی فاز گازی با مولکول های گاز برخورد کند، آنگاه مولکول های گاز به منظور تولید گونه های فعال در ناحیه نمونه یونیزه می شوند. گونه های فعال مذکور علاوه بر فرآیندها و واکنش های شیمیایی، بر سایر تکاملی مواد در طول واکنش ها نیز تاثیرگذار هستند. به عنوان مثال، از طریق تصویربرداری در ETEM به اثبات رسیده است که نانوبلورهای پلاتینیوم^{۲۵} در شرایط حضور گاز اکسیژن و اعمال پرتو الکترونی کوچک می شوند [۶۶ و ۶۷]. این پدیده بدون حضور اکسیژن و پرتو الکترونی به وقوع نمی پیوندد. می توان اینگونه برداشت کرد که رفتار کاهش یا افزایش اندازه به دلیل برهم کنش گاز اکسیژن با الکترون است [۱۵] (به شکل ۵) (مراجعه فرمایید).

مثال دیگری که نمایانگر اثر پرتو الکترونی و گاز مورد استفاده بوده، بررسی سیستم Au/TiO_2 در طول فرآیند واکنش اکسیداسیون مونوکسید کربن^{۲۶} است. هنگامی که پرتو الکترونی بر رابط Au/TiO_2 تابیده شود، آنگاه این رابط/سطح مشترک حساسیت بسیار بالایی نسبت به گاز اطراف خود پیدا می کند [۶۸]. از آنجایی که فرآیند واکنش تحت تاثیر پرتو الکترونی و اکسیژن قرار داشته، لذا دی اکسید تیتانیوم^{۲۷} به تدریج نانوذرات طلا^{۲۸} را دربر گرفته و پوشینه دار می کند [۱۵] (به شکل ۶) (مراجعه فرمایید).



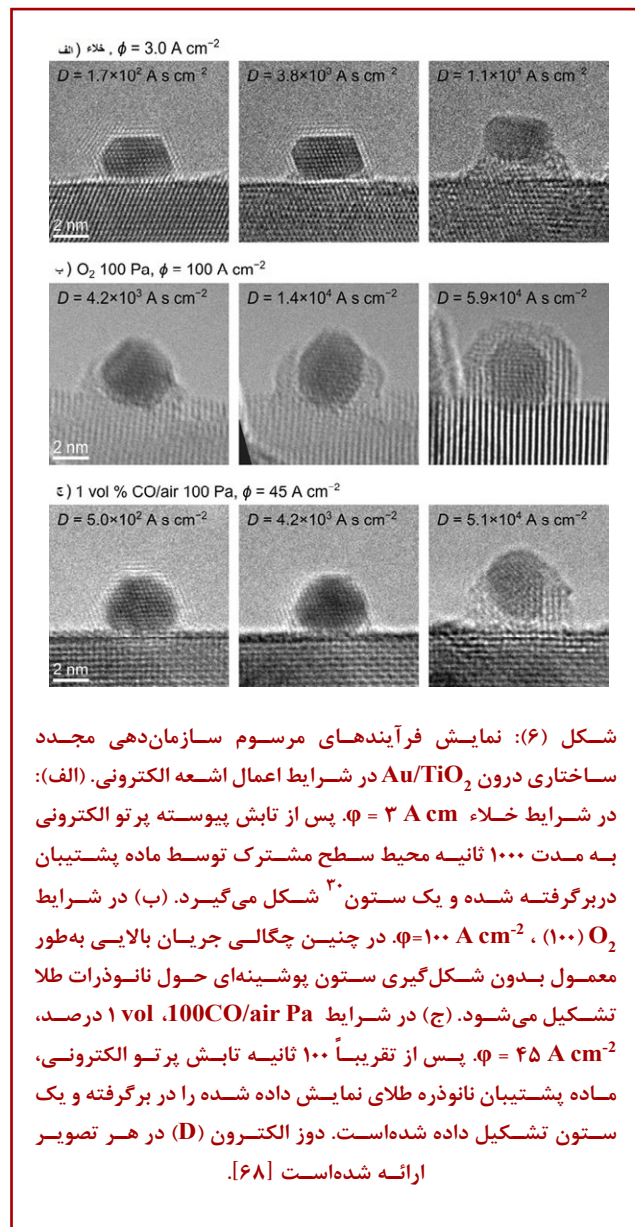
آغاز منطقه فشار بالا) است؛ (λ) نیز نشان دهنده میانگین پویش آزاد بوده که به‌صورت ذیل محاسبه می‌شود:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} = \frac{RT}{\sigma P} \quad (2)$$

در این رابطه:

(P) نماینده فشار و (T) نیز نشانگر دما است.

در شرایط موجود درون ETEM مذکور، می‌توان فاز گازی را به‌عنوان گاز ایده‌آل در نظر گرفت. نمودارهای افت شدت برای گونه‌های مختلف گازها در شرایط اعمال ولتاژهای شتاب دهنده متفاوت با استفاده از معادله‌های بالا ترسیم شده‌اند. سطح مقاطع و میانگین طول پویش آزاد نیز در جدول (۲) به‌طور خلاصه ارائه شده‌است. در نهایت، از بررسی جدول فوق و نمودارها این نتیجه حاصل می‌شود که اعمال ولتاژهای

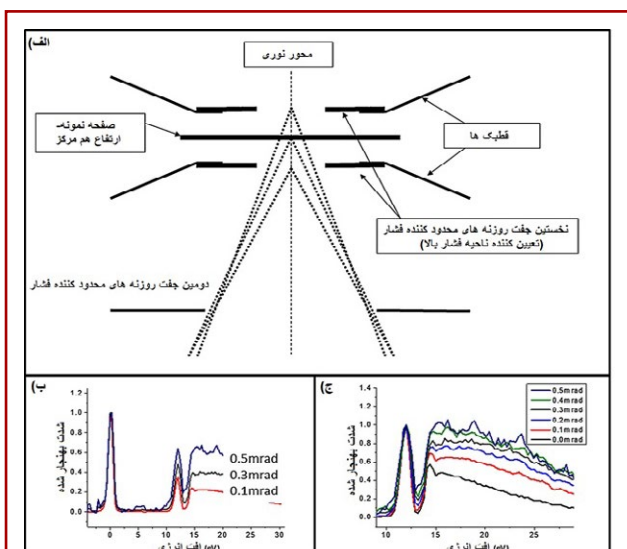


در شکل (۷)، میانگین شدت CCD بهنجار شده پرتو الکترونی بدون حضور هر گونه نمونه جامد در میدان دید به‌عنوان تابعی از فشار گاز Ar و انرژی الکترون اولیه نمایش داده شده‌است. همان‌طور که از شکل می‌توان نتیجه گرفت، در صورت اعمال فشار گاز Ar برابر با 1400 Pa هنگام تصویربرداری با انرژی‌های الکترون 300 KeV و 80 KeV به ترتیب نصف و ۹۵ درصد از شدت مذکور افت پیدا می‌کند. منحنی افت شدت مورد نظر درون شکل (۷-ب) نمایش داده شده و می‌توان با تابع نمایی ذیل آن را تخمین زد:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-P/t} = e^{-x/\lambda} \quad (1)$$

در این رابطه:

(x) نماینده فاصله مورد نظر از قطبک بالایی (تعیین کننده



شکل (۸): پراش وابسته به انرژی مولکول‌های گاز. (الف): طرح کلی پراش در حالت لورنتس هنگامی که عدسی شیئی خاموش است. زاویه برش با استفاده از دومین جفت از روزنه‌های محدود کننده فشار تعیین و با نقطه چین نمایش داده شده است. با در نظر گرفتن الگوی پراش حاصل شده، فرآیند پراکندگی بالا و پایین صفحه نمونه (ارتفاع هم مرکز) به نسبت خوب تعیین شده است. (ب): ناحیه افت پایین طیف‌های افت انرژی گاز Ar به عنوان تابعی از زاویه پراکندگی اندازه‌گیری شده در حالت لورنتس. طیف‌ها با توجه به قله حداکثری افت صفر بهنجار شده‌اند. (ج): ظرفیت EELS گاز Ar به عنوان تابعی از زاویه پراکندگی. طیف‌ها با توجه به ویژگی مورد نظر در ۱۲ eV بهنجار شده‌اند [۶۹].

متناسب با زاویه پراکندگی، کاهش پیدا می‌کند. این امر عجیب نیست، زیرا افت صفر شامل هر دو الکترون‌های پراکنده شده به صورت الاستیک و غیرالاستیک است. از آنجایی که میانگین

شتاب دهنده پایین‌تر منجر به حصول افت بیشتر شده و همچنین استفاده از گونه‌های گاز سنگین‌تر نیز در سطح مقاطع مربوطه پراکندگی بسیار زیادی را پدیدار می‌سازد (هانسن و همکاران، ۲۰۱۰). به منظور درک بهتر فرآیند توزیع انرژی الکترون‌های پراکنده شده، آزمون‌های پراش وابسته به انرژی متعددی به صورت درجا/پهنگام در حضور گاز مورد نظر انجام شد. به منظور افکنش الکترون‌های پراکنده شده در بالا و پایین صفحه هم مرکز روی صفحه شیئی سیستم عدسی تصویربرداری، عدسی شیئی مورد نظر خاموش شده و میکروسکوپ مربوطه در حالت لورنتس^{۳۳} عملیات خود را انجام می‌دهد. در این صورت بهتر است هندسه پراکندگی میان قطبک‌ها به عنوان پراکندگی الکترون - گاز تعریف شده که خارج از میدان عدسی‌های مغناطیسی به وقوع می‌پیوندد (برخلاف TEM‌های مرسوم که عدسی شیئی در آنها روشن است). زاویه برش در حالت لورنتس ETEM با دومین جفت از روزنه‌های محدود کننده فشار تعیین شده و تنها اندکی به عنوان تابعی از موقعیت مرکزی پراکندگی در طول محدوده‌ای که بیشترین فرآیند پراکندگی الکترون - گاز میان نخستین جفت از روزنه‌های محدود کننده فشار به وقوع پیوسته، تغییر می‌کند (به شکل (۸) مراجعه شود).

در شکل (۸-ب)، هنگام اعمال گاز Ar با فشار ۱۱۰۰ Pa طیف‌های افت انرژی در زاویه‌های پراکندگی مختلف نمایش داده شده است. طیف‌های مذکور از میانگین‌گیری منطقی الگوهای پراش زاویه پایین بدست آمده به عنوان تابعی از افت انرژی (در شرایط بکارگیری عرض شکاف انتخاب کننده انرژی ۰/۳ eV و ولتاژ شتاب دهنده برابر با ۳۰۰ kV) استخراج شده‌اند. قله حداکثری افت صفر در نمودار مورد نظر بهنجار شده است. نسبت بین قله حداکثری و الکترون‌های پراکنده شده به صورت غیرالاستیک

جدول (۲): سطح مقاطع و میانگین طول پویش آزاد فرآیند برهم‌کنش میان الکترون‌های سریع و مولکول‌های گاز به دست آمده از اندازه‌گیری‌های برازش افت شدت در میکروسکوپ الکترونی عبوری [۶۹].

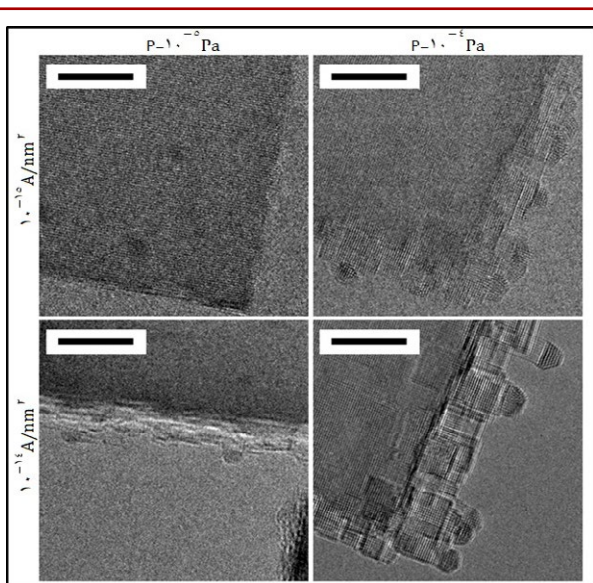
گاز/ولتاژ	$\sigma [m^2]$	$\lambda (500 \text{ Pa}) [10^{-3}m]$
۸۰ kV, H ₂	$1/8 \times 10^{-22}$	۴۵/۹
۸۰ kV, He	$9/7 \times 10^{-23}$	۸۵/۵
۸۰ kV, N ₂	$8/9 \times 10^{-22}$	۹/۳
۸۰ kV, O ₂	$9/1 \times 10^{-22}$	۹/۱
۸۰ kV, Ar	$1/3 \times 10^{-21}$	۶/۶
۲۰۰ kV, N ₂	$4/1 \times 10^{-22}$	۲۰/۲
۲۰۰ kV, O ₂	$4/1 \times 10^{-22}$	۲۰/۱
۲۰۰ kV, Ar	$6/0 \times 10^{-22}$	۱۳/۸
۳۰۰ kV, N ₂	$3/2 \times 10^{-22}$	۲۶/۲
۳۰۰ kV, O ₂	$3/0 \times 10^{-22}$	۲۷/۷
۳۰۰ kV, Ar	$4/5 \times 10^{-22}$	۱۸/۵

است. ترکیب پرتو الکترونی و مولکول‌های گاز را می‌توان به تفصیل در مقاله وان دراپ^{۴۰} (۲۰۱۱) بررسی کرد. به‌عنوان مثال در اینجا برای درک هر چه بهتر توضیحات فوق، رفتار ذرات بخار اکسید منیزیم^{۴۱} پوشیده شده با نانوذرات Au در حضور بخار آب درون میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/به‌نگام بررسی می‌شود. ذرات بخار MgO حاصل شده از طریق احتراق نوار فلزی منیزیم^{۴۲} به شکل مکعب‌های تقریباً کاملی ظاهر شد که سطوح {۱۰۰} MgO را آشکار می‌سازند. نانوذرات Au روی مکعب‌های مذکور کندوپاش شده^{۴۳} و همین امر منجر به حصول نانوذرات Au همبافته‌گرا^{۴۴} با اندازه ۲ تا ۶ نانومتر می‌شود. ذرات خالص بخار MgO در شرایط تابش الکترون و حضور آب، هیدروکسیل‌دار^{۴۵} می‌شود. پرتو الکترونی سطوح کامل {۱۰۰} مکعب‌های MgO را که در برابر فرآیند هیدروکسیلاسیون^{۴۶} مقاوم بوده اصلاح می‌کند. گونه‌های متعدد MgO (نظیر: Mg⁺ و (MgO)⁺) به دلیل انتقال انرژی از الکترون‌های اولیه و ثانویه روی سطح مکعب‌های مذکور متحرک بوده و منجر به ایجاد پله^{۴۷} و پیچ خوردگی^{۴۸} روی سطوح {۱۰۰} MgO می‌شود. در شکل (۹)، یافته‌های مربوط به اثر دوز الکترون و فشار بخار آب در مجاورت نمونه مذکور به‌طور خلاصه ارائه شده‌است. تمام آزمون‌های مورد نظر در دمای اتاق انجام شده‌اند. پس از گذشت ۳۰ دقیقه این تصاویر از فیلم‌های تهیه شده استخراج شد. در صورت اعمال فشار پایین (۱۰^{-۵} Pa) و نرخ پایین دوز الکترون ۱۰^{-۱۵} A/nm^۲ تحرک پذیری سطح مورد نظر به نسبت کم است. در میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم

پویش آزاد به‌طور قابل توجهی بزرگتر از ناحیه فشار بالا بوده، لذا می‌توان پراکندگی چندگانه روی مولکول‌های گاز را نادیده گرفت (به جدول (۲) مراجعه شود). در شکل (۸-ج)، ناحیه فشار پایین گاز Ar ترسیم شده‌است. طیف‌های مورد نظر به‌منظور هم‌ترازی با ویژگی مربوطه در ۱۲ eV دوباره مقیاس گذاری شده‌اند. همان‌طور که در شکل فوق مشاهده می‌شود، ریزساختار به زاویه پراکندگی وابسته بوده که هنگام بررسی به‌عنوان مثال، پلاسمون نمونه‌های جامد در حضور گاز منتخب به دلیل همگشت^{۴۴} شدن طیف گازی روی طیف فاز جامد در نظر گرفتن آن الزامی است. کروتزیر و چنا^{۴۵} (۲۰۱۱) اثبات کردند که در صورت استفاده مخلوطی از گازها درون ETEM، سیگنال تلفات هسته بدست آمده با استفاده از طیف‌سنجی افت انرژی الکترون (EELS) مطلوب‌ترین ابزار برای تعیین کمیت ترکیب گاز موجود در مجاورت نمونه است. اخیراً کروتزیر (۲۰۱۱) اثبات نمود که اندازه‌گیری واکنش‌پذیری کاتالیزورها با استفاده از EELS امکان‌پذیر بوده و در نتیجه به‌طور مستقیم اطلاعات ساختاری استخراج شده از تصویربرداری را به فعالیت کاتالیزورها پیوند داده است. با توجه به مثال‌های فوق، اهمیت بکارگیری سلول گازی مهر و موم شده درون میکروسکوپ الکترونی عبوری ETEM به‌منظور بررسی نمونه‌ها در شرایط محیطی و حتی در شرایط گازها و دماهای متغیر در حوزه‌های مختلف مشهود است [۶۹].

■ یونیزاسیون مولکول‌های گاز

چگالی جریان پرتو الکترونی درون TEM بالا بوده و قادر است به‌طور نامطلوب در نمونه هنگام تصویربرداری تغییراتی ایجاد کند. به‌طور کلی، دو نوع آسیب مربوط به پرتو الکترونی در TEM مورد بررسی قرار می‌گیرند: آسیب ضربه خوردگی^{۴۶} و پرتو کافت^{۴۷}. آسیب نخست از طریق جابجایی اتم‌ها در نمونه به دلیل انتقال تکانه از الکترون‌های اولیه به اتم‌های موجود در نمونه مورد استفاده به وقوع می‌پیوندد. به‌طور معمول می‌توان با کاهش انرژی پرتو الکترونی اثر این آسیب را به حداقل رساند (اگر تون^{۴۸} و همکاران (۲۰۱۰)؛ اسمیت و لاتزی^{۴۹} (۲۰۰۱) [۶۹]. پرتو کافت توسط الکترون‌های سریع اصلاح‌کننده پیوندهای شیمیایی موجود درون نمونه به وقوع می‌پیوندد. این آسیب هنگام بکارگیری انرژی‌های پایین‌تر پرتو الکترونی قابل توجه است زیرا در چنین شرایطی، سطح مقطع برهم‌کنش بزرگتر است. برهم‌کنش میان الکترون‌ها و مولکول‌های گاز منجر به وقوع فرآیند یونیزاسیون شده و در نهایت، واکنش‌پذیری آنها را افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، علاوه بر اثرات مرسوم پرتو الکترونی مشاهده شده در خلاء بالا، گاز‌های ورودی به ناحیه نمونه نیز در صورت یونیزه شدن با پرتو الکترونی واکنش‌گر می‌شوند. بنابراین، انجام آزمون‌های ETEM به‌عنوان تابعی از چگالی جریان پرتو به‌منظور بررسی اثرات مولکول‌های گاز یونیزه شده روی نمونه مورد نظر از اهمیت بسزایی برخوردار



شکل (۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به مکعب‌های بخار اکسید منیزیم. تصاویر ثابت نمایش داده شده از ویدیوهای میکروسکوپ ETEM با ولتاژ ۳۰۰ kV بدست آمده‌اند. نمونه Au/MgO در هر آزمون به مدت تقریبی ۳۰ دقیقه در معرض نرخ‌های مختلفی از دوزهای الکترون (۱۰^{-۱۵} A/nm^۲ و ۱۰^{-۱۴} A/nm^۲) و همچنین فشارهای متفاوت (۱۰^{-۵} Pa و ۱۰^{-۴} Pa) قرار می‌گیرد. خط مرجع مقیاس برابر با ۵ nm است [۶۹].

مکانیکی بلورهایی با آرایش منظم به‌عنوان تابعی از دما (گرماپشی) و بایاسینگ (الکتریکی/مغناطیسی) [۷۰].

به دلیل تأثیر پرتو الکترونی و داده‌های ضعیف نمونه‌برداری که منجر به حصول آماری با کیفیت پایین شد، محدودیت‌هایی در زمینه مشخصه‌یابی TEM درجا/بهنگام وجود دارد. در ضمن، از آنجایی که نمونه‌های مناسب برای مشاهده درون TEM معمولاً دارای ضخامتی در حوزه نانومتر بوده لذا نمی‌توان نتایج آنها را نماینده سازوکار واکنشی مواد حجیم در نظر گرفت. همچنین، احتمال داشته که شرایط واکنشی نظیر: دما و فشار تولید شده درون ETEM درجا/بهنگام مشابه شرایط دنیای واقعی نباشد. به همین دلیل، تایید صحت عوامل ترمودینامیک و سینتیک با روش‌هایی همچون: پراکنش اشعه ایکس^{۵۰} تحلیل توزین حرارتی^{۵۱}، طیف‌سنجی رامان^{۵۲} و غیره از اهمیت بسزایی برخوردار است. گذشته از این، ساختار و ترکیب شیمیایی واکنشگرها و محصولات قرار گرفته در شرایط واکنشی یکسان با شرایط اعمال شده درون TEM نیز باید روی نمونه‌های حجیم آزمایش شود [۷۱]. لازم به ذکر است، دنبال نمودن و پیگیری هر یک از واکنش‌های شیمیایی به وقوع پیوسته با استفاده از روش‌های مرتبط با TEM درجا/بهنگام امکان‌پذیر نیست. برخی از عوامل محدود کننده قابلیت میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام عبارتند از:

۱. اثرات پرتو الکترونی: اطلاع داشتن از این امر که پرتو الکترونی قادر به القاء یا تغییر سازوکار واکنشی بوده از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین، مشاهدات باید با حضور پرتو الکترونی و بدون حضور تشعشعات آن انجام شوند. همچنین باید مشاهدات انجام شده با روش درجا/بهنگام را با نتایج حاصل شده از آزمون‌های غیر درجا^{۵۳} نیز مقایسه نمود [۷۱].

۲. گازهای خورنده/فرساینده: آزمون‌های واکنشی دربرگیرنده گازهای خورنده/فرساینده‌ای نظیر: اکسید نیتروژن^{۵۴}، اکسید سولفور^{۵۵}، سولفید هیدروژن^{۵۶}، هالوژن‌ها (فلوئور^{۵۷}، کلر^{۵۸}، برم^{۵۹}، به‌عنوان واکنشگر یا محصول) مواد مورد استفاده درون نگهدارنده و ستون TEM را خورده و فرسایش می‌دهد [۷۱].

۳. شرایط ترمودینامیک: در حال حاضر نگهدارنده‌های گرماپشی و همچنین پیکربندی میکروسکوپ‌ها عامل محدود کننده میزان فشار و دمای قابل اعمال بر نمونه‌ها هستند [۷۱].

۴. سینتیک واکنش: نرخ‌های واکنش قابل رؤیت به رسانه ثبت داده‌ها بستگی دارند. بنابراین، هر واکنشی که سریعتر از نرخ ثبت داده‌ها رخ دهد را نمی‌توان رؤیت نمود. در حال حاضر، این محدودیت برای تصویربرداری و روش EDS^{۶۰} به ترتیب تقریباً برابر است با $1/30 \text{ s} \approx$ و $20 \text{ s} \approx$ البته اخیراً برخی از روش‌ها برای به حداقل رساندن این محدودیت ارائه شده‌اند. به‌عنوان مثال، دوربین‌های GIF^{۶۱} با قابلیت ثبت افت انرژی برابر با spectra/s ۱۰۰ تولید شده‌اند، اما هنوز داده‌های بلادرنگ و زمان واقعی به‌منظور تایید انعطاف‌پذیری آنها به‌منظور حصول داده‌ای با نسبت خوب سیگنال به نویز برای نانوذرات در دست نیست [۷۱].

۵. ظهور اعوجاج در تصاویر به دلیل تداخل الکترون‌ها با دو غشای محافظ سلول گازی مهر و موم شده [۶۹].

با خلاء بالا (با بکارگیری تله سرد به‌منظور کمینه‌سازی فشار بخار آب) فشار پایه ستون تقریباً برابر با 10^{-5} Pa است.

در صورت افزایش دوز الکترون یا فشار با اعمال بخار آب، تحرک‌پذیری گونه‌های MgO روی سطح مورد نظر نیز افزایش یافته و منجر به شکل‌گیری پیچ خوردگی و پله می‌شود. در صورت افزایش یافتن فشار بخار آب، گونه‌های پخش شده مورد نظر روی سطوح MgO به تدریج در سطح مشترک Au/MgO انباشته می‌شوند [۱۵]. وجود نرخ دوز الکترون به نسبت بالا (10^{-14} A/nm^2) و فشار برابر با 10^{-4} Pa منجر به رشد ستون‌ها از مکعب‌های موجود کاتالیز شده توسط نانوذرات Au می‌شود. حتی فشار جزئی بخار آب (10^{-5} Pa) نیز اثری قابل توجه روی تحرک‌پذیری گونه سطح در سیستم Au/MgO خواهد داشت. سطح مشترک Au/MgO به‌عنوان نقطه جمع‌آوری (به دلیل ذرات فلزی دارای بار منفی) در نظر گرفته شده که در آن گونه‌های MgO با تحرک بالا به تله افتاده و درون ستون‌ها فرآیند تبلور مجدد برای آنها اتفاق می‌افتد. حضور گونه‌های آب در محیط پیرامون مورد نظر بر فرآیند انتقال بار/شارژ در سیستم مذکور تأثیرگذار بوده و نمای کلی انرژی را تغییر می‌دهد. تغییر در رفتار سیستم مذکور در حضور بخار آب در شرایط تابش پرتو الکترونی بررسی انرژی و رادیکال‌های اضافی حاصل شده از اعمال گازهای مختلف (حتی در دمای اتاق) را الزامی می‌سازد [۶۹]. آستانه‌های این نوع اثرات القاء شده توسط رابطه پرتو - گاز به شدت به سیستم مورد استفاده وابسته بوده و باید در هر مورد به‌صورت اصولی بررسی شود. بررسی تفصیلی موارد ذکر شده در قالب این مقاله نمی‌گنجد.

مزايا و محدودیت‌های سلول‌های گازی مهر و موم شده قرار گرفته درون میکروسکوپ ETEM درجا/بهنگام

پس از معرفی سلول گازی مهر و موم شده به‌عنوان گزینه برتر و ذکر مزایا و کاربردهای آن، هم‌اکنون به‌منظور فراهم آوردن دیدگاهی جامع برای کاربران این حوزه به محدودیت‌ها و علل آنها پرداخته می‌شود. محققان و دانشمندان حوزه میکروسکوپ الکترونی عبوری از دیرباز با چالش‌هایی روبرو بوده‌اند. آنها باید به‌منظور دستیابی به نتیجه دقیق و صحیح چالش‌های مربوطه را برطرف می‌کردند. در قسمت ذیل برخی از مهمترین چالش‌ها معرفی شده‌اند:

- قدرت تفکیک‌پذیری مکانی و زمانی بالا ترکیب شده روی بستری یکسان؛
- اصلاح پدیده رانش خودکار؛
- اندازه‌گیری دما در محدوده ریزمقیاس^{۴۹}؛
- دستیابی هم‌زمان به الگوی پراش ناحیه منتخب/میدان تاریک/میدان روشن (BF/DF/SAEDP)؛
- نگهدارنده‌های ترکیبی برای اندازه‌گیری مشخصات

در این مقاله، موضوع بررسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی در حضور گازها و دماهای مختلف شرح داده شده است. در کل دو روش برای انجام آزمایش‌ها در حضور گازهای مختلف درون میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود دارد. یک روش مبتنی بر نگهدارنده حاوی سلول گازی مهر و موم شده است و روش دیگر نیز از طرح سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار استفاده می‌کند. هر کدام از این روش‌ها، مزایا و معایبی داشته که در متن اصلی مقاله به تفصیل بررسی شده‌اند. مطابق با توضیحات ارائه شده در این مقاله، روش سلول گازی مهر و موم شده نسبت به روش دیگر دارای مزایای بیشتری بوده و به همین دلیل از محبوبیت بیشتری میان کاربران و محققان فعال در این حوزه برخوردار است. با این وجود هنوز محدودیت‌هایی در این زمینه وجود دارد. اما لازم به ذکر است، پیشرفت‌های بسیار زیادی از زمان پیشگامانی نظیر: هاشیموتو و نایکی^{۶۲} (۱۹۶۸) و بیکر و هریس^{۶۳} (۱۹۷۲) تا کنون در زمینه میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام به وقوع پیوسته است [۶۹]. با در نظر گرفتن پیشرفت‌های اخیر در زمینه سخت‌افزار (به‌عنوان مثال: اصلاح ابیراهی) و ظهور روش‌هایی برای تسهیل و شفاف‌سازی آزمایش‌های انجام گرفته با ETEM، می‌توان اینگونه بیان کرد که در حال نزدیک شدن به دوره‌ای هستیم که با استفاده از روش‌های درجا/بهنگام قادر به دستیابی به اطلاعات ساختاری منحصر بفردی در محدوده زیر نانومتر می‌باشیم.

پی‌نوشت

۱. لیسانس الکترونیک، کارشناس آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری دانشگاه شیراز، عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ الکترونی عبوری
2. Conventional Transmission Electron Microscope (CTEM)
3. in-situ Environmental Transmission Electron Microscope (in-situ ETEM)
4. Transmission electron microscopy (TEM)
5. sealed gas cell
6. differential pumping system
7. Ultra-High Voltage (UHV)
8. Boyes and Gai
9. pole pieces
10. Silicon nitride (Si₃N₄)
11. Scanning-Transmission Electron Microscope (STEM)
12. Nan Yao
13. Annular dark-field scanning transmission electron microscopy (ADF-STEM)
14. Objective lenses (OL)
15. Spacer
16. Atomic Resolution
17. Selected Area aperture
18. Elsevier Publishing company
19. Window
20. Standard Heating Holder
21. Environmental Cell (E-cell)
22. thermodynamic
23. kinetic
24. de/hydrogenation
25. Platinum Nanocrystals (Pt)
26. Carbon monoxide (CO)
27. Titanium dioxide (TiO₂)
28. Gold Nanoparticles (Au)
29. (Hansen et al., 2010)
30. Pillar
31. Argon (Ar)
32. Lorentz mode
33. charge-coupled device (CCD)
34. Convolved
35. Crozier and Chenna
36. Knock-on damage
37. Radiolysis
38. Egerton
39. Smith and Luzzi
40. Van Dorp
41. Magnesium oxide (MgO)
42. Magnesium (Mg)
43. sputter-coated
44. epitaxially oriented
45. hydroxylate
46. hydroxylation
47. Step
48. kink
49. Microscale
50. X-ray diffraction
51. thermogravimetric analysis
52. Raman spectroscopy
53. Ex-situ
54. Nitrogen oxide (NO_x)
55. Sulphur oxides (SO_x)
56. hydrogen sulfide (H₂S)
57. Fluorine (F)
58. Chlorine (Cl)
59. Bromine (Br)
60. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
61. Gatan Imaging Filter
62. Hashimoto and Naiki
63. Baker and Harris

- [1] [https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=Environment al%20TEM](https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=Environment%20TEM).
- [2] Advances in windowed gas cells for in-situ TEM studies. Authors: Fan Wu and Nan Yao.
- [3] Mehraeen S, McKeown JT, Deshmukh PV, Evans JE, Abellan P, Xu P, et al. A (S)TEM gas cell holder with localized laser heating for in situ experiments. *Microscopy and Microanalysis*. 2013;19:470–8.
- [4] Kawasaki T, Ueda K, Ichihashi M, Tanji T. Improvement of windowed type environmental- cell transmission electron microscope for in situ observation of gas-solid interactions. *Review of Scientific Instruments*. 2009;80:113701.
- [5] Heide H. Elektronenmikroskopie von Objekten unter Atmosphärendruck oder unter Drucken, welche ihre Austrocknung verhindern. *Naturwissenschaften*. 1960;47:313–7.
- [6] Heide HG. Electron microscopic observation of specimens under controlled gas pressure. *The Journal of Cell Biology*. 1962;13:147–52.
- [7] Imaging Gas-Solid Interactions in an Atomic Resolution Environmental TEM. Authors: Xiao Feng Zhang and Takeo Kamino.
- [8] Hansen TW, Wagner JB. Catalysts under controlled atmospheres in the transmission electron microscope. *ACS Catalysis*. 2014;4:1673–85.
- [9] Daulton TL, Little BJ, Lowe K, Jones-Meehan J. In situ environmental cell–transmission electron microscopy study of microbial reduction of chromium(VI) using electron energy loss spectroscopy. *Microscopy and Microanalysis*. 2001;7:470–85.
- [10] Creemer JF, Helveg S, Hoveling GH, Ullmann S, Molenbroek AM, Sarro PM, et al. Atomic-scale electron microscopy at ambient pressure. *Ultramicroscopy*. 2008;108:993–8.
- [11] Allard LF, Overbury SH, Bigelow WC, Katz MB, Nackashi DP, Damiano J. Novel MEMS-based gas-cell/heating specimen holder provides advanced imaging capabilities for in situ reaction studies. *Microscopy and Microanalysis*. 2012;18:656–66.
- [12] Yaguchi T, Suzuki M, Watabe A, Nagakubo Y, Ueda K, Kamino T. Development of a high temperature-atmospheric pressure environmental cell for high-resolution TEM. *Journal of Electron Microscopy*. 2011;60:217–25.
- [13] de Jonge N, Bigelow WC, Veith GM. Atmospheric pressure scanning transmission electron microscopy. *Nano Letters*. 2010;10:1028–31.
- [14] Rajasekhara S, Hattar KM, Tikare V, Dingreville RPM, Clark B. Hydride formation in cladding materials studied via in-situ environmental heating transmission electron microscopy. 2012.
- [15] In Situ Environmental TEM in Imaging Gas and Liquid Phase Chemical Reactions for Materials Research. Authors: Jianbo Wu, Hao Shan, Wenlong Chen, Xin Gu, Peng Tao, Chengyi Song, Wen Shang, and Tao Deng.
- [16] Rao S, Prater J, Wu F, Nori S, Kumar D, Narayan J. Integration of epitaxial permalloy on Si (100) through domain matching epitaxy paradigm. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2013;18:1–5.
- [17] Gupta N, Singh R, Wu F, Narayan J, McMillen C, Alapatt GF, et al. Deposition and characterization of nanostructured Cu₂O thin-film for potential photovoltaic applications. *Journal of Materials Research*. 2013;28:1740–6.
- [18] R. Sharma, *Microsc. Microanal.* 2001, 7, 494.
- [19] T. W. Hansen, J. B. Wagner, R. E. Dunin-Borkowski, *Mater. Sci. Technol.* 2010, 26, 1338.
- [20] K. Kishita, H. Sakai, H. Tanaka, H. Saka, K. Kuroda, M. Sakamoto, A. Watabe, T. Kamino, *J. Electron Microsc.* 2009, 58, 331.
- [21] N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto, S. Arai, *Microscopy* 2013, 62, 205.
- [22] Wu F. Planar defects in metallic thin film heterostructures: North Carolina State University; 2014.
- [23] Bayati M, Molaei R, Wu F, Budai J, Liu Y, Narayan R, et al. Correlation between structure and semiconductor-to-metal transition characteristics of VO₂/TiO₂/sapphire thin film heterostructures. *Acta Materialia*. 2013;61:7805–15.

- [24] Jinschek JR. Advances in the environmental transmission electron microscope (ETEM) for nanoscale in situ studies of gas-solid interactions. *Chemical Communications*. 2014;50:2696–706.
- [25] Rose HH. Historical aspects of aberration correction. *Journal of Electron Microscopy*. 2009;58:77–85.
- [26] Marton L. La microscopie electronique des objets biologiques. *Bulletin de l'Academie de Belgique Classe des Sciences* (5). 1937;28:672–5.
- [27] Tanaka N, Usukura J, Kusunoki M, Saito Y, Sasaki K, Tanji T, et al. Development of an environmental high-voltage electron microscope for reaction science. *Microscopy*. 2013;62:205–15.
- [28] Baker RTK, Harris PS. Controlled atmosphere electron microscopy. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1972;5:793.
- [29] Butler EP. In situ experiments in the transmission electron microscope. *Reports on Progress in Physics*. 1979;42:833.
- [30] Boyes ED, Gai PL. Environmental high resolution electron microscopy and applications to chemical science. *Ultramicroscopy*. 1997;67:219–32.
- [31] Sharma R. Design and applications of environmental cell transmission electron microscope for in situ observations of gas–solid reactions. *Microscopy and Microanalysis*. 2001;7:494–506.
- [32] N. Yao GES, R. A. Kemp, D. C. Guthrie, R. D. Cates, C. M. Bolinger. Environmental cell TEM studies of catalyst particle behavior. In: Bailey G, editor. 49th Annual Conference of EMSA. San Francisco: San Francisco Press; 1991. p. 1028–9.
- [33] R. Sharma, *Microsc. Microanal.* 2001, 7, 494.
- [34] J. R. Jinschek, S. Helveg, *Micron* 2012, 43, 1156.
- [35] E. D. Boyes, P. L. Gai, *Ultramicroscopy* 1997, 67, 219.
- [36] S. Takeda, H. Yoshida, *Microscopy* 2013, 62, 193.
- [37] J. F. Creemer, S. Helveg, G. H. Hoveling, S. Ullmann, A. M. Molenbroek, P. M. Sarro, H. W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* 2008, 108, 993.
- [38] N. de Jonge, W. C. Bigelow, G. M. Veith, *Nano Lett.* 2010, 10, 1028.
- [39] Parkinson GM. High resolution, in-situ controlled atmosphere transmission electron microscopy (CA-TEM) of heterogeneous catalysts. *Catal Lett.* 1989;2:303–7.
- [40] Komatsu M, Mori H. In situ HVEM study on copper oxidation using an improved environmental cell. *Journal of Electron Microscopy*. 2005;54:99–107.
- [41] Giorgio S, Sao Joao S, Nitsche S, Chaudanson D, Sitja G, Henry CR. Environmental electron microscopy (ETEM) for catalysts with a closed E-cell with carbon windows. *Ultramicroscopy*. 2006;106:503–7.
- [42] Creemer JF, Helveg S, Kooyman PJ, Molenbroek AM, Zandbergen HW, Sarro PM. A MEMS reactor for atomic-scale microscopy of nanomaterials under industrially relevant conditions. *Microelectromechanical Systems, Journal of.* 2010;19:254–64.
- [43] In Situ TEM Study of Catalytic Nanoparticle Reactions in Atmospheric Pressure Gas Environment. By: Huolin L Xin, Kai-Yang Niu, Daan Hein Alsem, and Haimei Zheng.
- [44] Xin HL, Niu K, Alsem DH, Zheng H. In situ TEM study of catalytic nanoparticle reactions in atmospheric pressure gas environment. *Microscopy and Microanalysis*. 2013;19:1558–68.
- [45] Recent advances in gas-involved in situ studies via transmission electron microscopy. By: Ying Jiang, Wentao Yuan, and Zhaoyong Zhang.
- [46] A (S)TEM Gas Cell Holder with Localized Laser Heating for In Situ Experiments. By: Joseph T. McKeown, Patricia Abellan, Bryan W. Reed, and N. D. Browning.
- [47] Gao M, Chen X, Pan H, Xiang L, Wu F, Liu Y. Ultrafine SnO₂ dispersed carbon matrix composites derived by a sol–gel method as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2010;55:9067–74.
- [48] Gbordzoe S, Kotoka R, Craven E, Kumar D, Wu F, Narayan J. Effect of substrate temperature on the microstructural properties of titanium nitride nanowires grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*. 2014;116:4310.
- [49] Wu F, Rao SS, Prater JT, Zhu YT, Narayan J. Tuning exchange bias in epitaxial Ni/MgO/TiN heterostructure.

- tures integrated on Si(1 0 0). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2014;18:263.
- [50] Rao SS, Prater J, Wu F, Shelton C, Maria J-P, Narayan J. Interface magnetism in epitaxial BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures integrated on Si (100). *Nano letters*. 2013;13:5814–21.
- [51] Rao SS, Prater JT, Wu F, Nori S, Kumar D, Yue L, et al. Positive exchange bias in epitaxial permalloy/MgO integrated with Si (100). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2014;18:140–6.
- [52] Singamaneni SR, Prater J, Wu F, Narayan J. Interface magnetism of two functional epitaxial ferromagnetic oxides integrated with Si (100). *APS March Meeting Abstracts*. 2014;1:1249.
- [53] Singamaneni SR, Prater J, Wu F, Nori S, Kumar D, Yue L, et al. Positive exchange bias in epitaxial permalloy/MgO integrated with Si (100). *APS March Meeting Abstracts*. 2014;1:1254.
- [54] Wu F, Narayan J. Controlled epitaxial growth of body-centered cubic and face-centered cubic Cu on MgO for integration on Si. *Crystal Growth & Design*. 2013;13:5018–24.
- [55] Molaei R, Bayati R, Wu F, Narayan J. A microstructural approach toward the effect of thickness on semiconductor-to-metal transition characteristics of VO₂ epilayers. *Journal of Applied Physics*. 2014;115:4311.
- [56] Wu F, Zhu YT, Narayan J. Grain size effect on twin density in as-deposited nanocrystalline Cu film. *Philosophical Magazine*. 2013;93:4355–63.
- [57] Lee YF, Wu F, Narayan J, Schwartz J. Oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Sr₃SnO/c-YSZ/Si (001) heterostructures. *MRS Communications*. 2014;4:7–13.
- [58] Wu F, Zhu YT, Narayan J. Macroscopic twinning strain in nanocrystalline Cu. *Materials Research Letters*. 2013;2:63–9.
- [59] Lee YF, Wu F, Kumar R, Hunte F, Schwartz J, Narayan J. Epitaxial integration of dilute magnetic semiconductor Sr₃SnO with Si (001). *Applied Physics Letters*. 2013;103:2101.
- [60] Wu F, Wen HM, Lavernia EJ, Narayan J, Zhu YT. Twin intersection mechanisms in nanocrystalline fcc metals. *Materials Science and Engineering: A*. 2013;585:292–6.
- [61] Sharma R. Experimental set up for in situ transmission electron microscopy observations of chemical processes. *Micron (Oxford, England : 1993)*. 2012;43:1147–55.
- [62] Sun L, Noh KW, Wen J-G, Dillon SJ. In situ Transmission Electron Microscopy Observation of Silver Oxidation in Ionized/Atomic Gas. *Langmuir*. 2011;27:14201–6.
- [63] Yokosawa T, Alan T, Pandraud G, Dam B, Zandbergen H. In-situ TEM on (de)hydrogenation of Pd at 0.5–4.5 bar hydrogen pressure and 20–400°C. *Ultramicroscopy*. 2012;112:47–52.
- [64] Vendelbo SB, Kooyman PJ, Creemer JF, Morana B, Mele L, Dona P, et al. Method for local temperature measurement in a nanoreactor for in situ high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy*. 2013;133:72–9.
- [65] Alan T, Yokosawa T, Gaspar J, Pandraud G, Paul O, Creemer F, et al. Micro-fabricated channel with ultra-thin yet ultra-strong windows enables electron microscopy under 4-bar pressure. *Applied Physics Letters*. 2012;100:—.
- [66] S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7968.
- [67] S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, *J. Catal.* 2011, 281, 147.
- [68] Y. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta, S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7729.
- [69] Exploring the environmental transmission electron microscope. By: Wagner, Jakob B.; Cavalca, Filippo; Damsgaard, Christian D.; Duchstein, Linus D.L.; Hansen, Thomas W.; Renu Sharma, Peter A. Crozier. Published in: *Micron*.
- [70] Current status and future directions for in situ transmission electron microscopy. By: Mitra L. Taheri, Eric A. Stach, Ilke Arslan, P.A. Crozier, Bernd C. Kabius, Thomas LaGrange, Andrew M. Minor, Seiji Takeda, Mihaela Tanase, Jakob B. Wagner, and Renu Sharma.
- [71] Experimental set up for in situ Transmission Electron Microscopy observations of chemical processes. By: Renu Sharma. Center for Nanoscale Science and Technology, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-6203.



Author

SANAZ SHOBIKEH^{1,2*}

*researchers4u@yahoo.com

1. B.Sc. of Electronic Engineering, SHIRAZ University Transmission Electron Microscope laboratory Specialist
2. TEM Experts workgroup

Keywords

In-situ ETEM, Sealed gas cell, Differential pumping system (open cell platform), Gas phase reaction, Interaction, Ionization.

An introduction to In-situ Environmental Transmission Electron Microscope equipped with a gas-controlled environment operational principals and structures

Abstract

Over the last decades, conventional transmission electron microscope (CTEM) operating under ultra-high vacuum condition is considered essential equipment in the fields like: research, medicine, industrial, etc. although in recent years in order to obtain practical information, researchers have been looking for a solution to observe specimens in a real world conditions (namely: in gaseous and fluidic environments). For this reason, In-situ Environmental Transmission Electron Microscope (In-situ ETEM) is created to achieve the main goal that is viewing various samples in gas or liquid-controlled environment. In this article, ETEM with capability of providing different gas-controlled setups for specimens has been comprehensively discussed. In this kind of microscope, volume around the sample will be filled with gases so that the pressure of the volume is kept higher than that of the TEM column. Therefore ETEM column vacuum will be kept at a constant level and the parts inside it will continue to work under ultra-high vacuum conditions as before. Currently there are two commercial solutions available to observe samples under gaseous environment inside In-situ ETEM, namely differential pumping approach and sealed gas cell. As we will discuss later in this article the sealed gas cell method has various advantages over the latter approach, such as: a much thinner gas path length, a better resolution, a higher pressure limit, much more rapid thermal response, more rapid stabilization of specimen drift, and a much lower cost, etc.



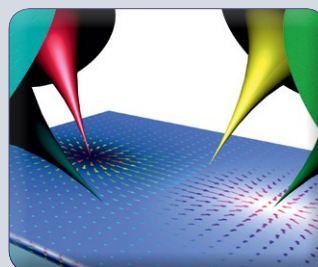
Sample Preparation Techniques for Gas Chromatography



An introduction to In-situ Environmental Transmission Electron Microscope equipped with a gas-controlled environment operational principals and structures



Comparison of the most accurate methods for measuring total sulfur in gasoline and diesel



The Scanning Electrochemical Microscopy modes to Corrosion Research



Microspectrophotometry, a method for detecting different inks in forging documents