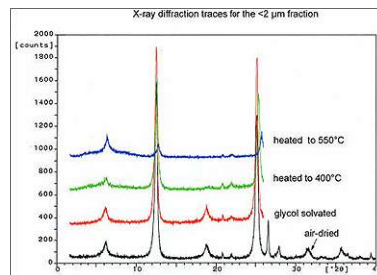
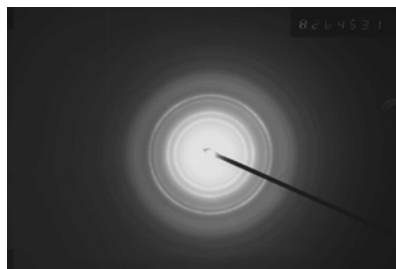
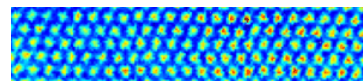
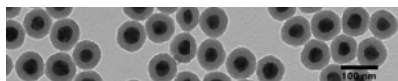
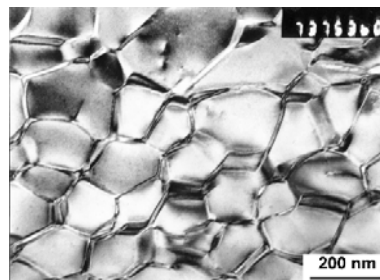
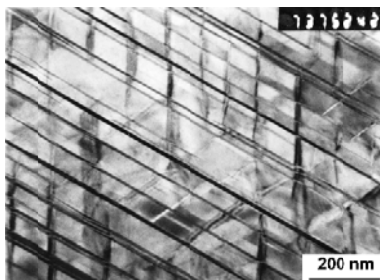
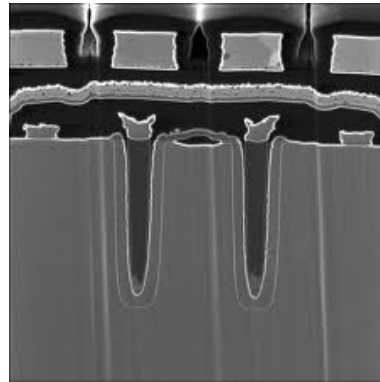


روش‌ها و دستگاه‌های آنالیز و شناسایی مواد



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۲	۱- طبقه‌بندی روش‌های اندازه‌گیری و تعیین مشخصات
۲	مقدمه
۳	۱-۱- طبقه‌بندی روش‌های تعیین مشخصات مواد براساس نحوه عملکرد
۳	۱-۱-۱- روش‌های میکروسکوپی
۳	۱-۱-۲- روش‌های براساس پراش
۳	۱-۱-۳- روش‌های طیف‌سنجی
۳	۱-۱-۴- طیف‌سنجی جرمی
۴	۱-۱-۵- روش‌های جداسازی
۴	۲-۱- طبقه‌بندی روش‌های تعیین مشخصات مواد بر اساس خاصیت مورد اندازه‌گیری
۶	۳-۱- طبقه‌بندی روش‌های تعیین مشخصات مواد بر اساس ماهیت شناسایی
	فصل دوم
۹	۲- آشنایی با تجهیزات اندازه‌گیری و تعیین مشخصات
۱۰	مقدمه

۱۱	۱-۲- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
۳۵	فهرست AFM های موجود در ایران
۳۶	۲-۲- میکروسکوپی روبشی تونلی (STM)
۴۵	۳-۲- میکروسکوپی نوری میدان نزدیک روبشی (SNOM)
۴۷	فهرست مدل های جدید دستگاه SNOM
۴۸	۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۲	فهرست SEM های موجود در ایران
۵۴	فهرست مدل های جدید SEM
۵۵	۵-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (ESEM)
۶۳	۶-۲- میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM)
۷۲	فهرست TEM های موجود در ایران
۷۳	۷-۲- طیف سنجی الکترون اوژه (AES)
۸۰	۸-۲- باریکه یونی متمرکز (FIB)
۸۳	فهرست مدل های جدید دستگاه FIB
۸۵	۹-۲- پراکنندگی بازگشتی رادرفورد (RBS)
۹۰	۱۰-۲- طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD)
۹۶	فهرست XRD های موجود در ایران
۹۷	فهرست مدل های جدید XRD

۹۸	۲-۱۱ - طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRF)
۱۰۹	۲-۱۲ - طیف‌نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA) (XPS و UPS)
۱۱۴	فهرست ESCA های موجود در ایران
۱۱۴	فهرست مدل های جدید ESCA
۱۱۵	۲-۱۳ - طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه (SIMS)
۱۱۹	فهرست SIMS های موجود در ایران
۱۱۹	فهرست مدل های جدید SIMS
۱۲۰	۲-۱۴ - طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۱۲۴	فهرست FTIR های موجود در ایران
۱۲۴	فهرست مدل های جدید FTIR
۱۲۵	۲-۱۵ - رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
۱۳۲	فهرست NMR های موجود در ایران
۱۳۳	فهرست مدل های جدید NMR
۱۳۴	۲-۱۶ - طیف‌سنجی رامان (RAMAN)
۱۳۸	فهرست RAMAN های موجود در ایران
۱۳۸	فهرست مدل های جدید RAMAN
۱۳۹	۲-۱۷ - کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)
۱۴۳	فهرست HPLC های موجود در ایران

۱۴۴	فهرست مدل های جدید HPLC
۱۴۵	۱۸-۲- طیف سنجی جرمی (MS)
۱۴۹	فهرست مدل های جدید MS
۱۵۰	۱۹-۲- کروماتوگرافی گازی (GC)
۱۵۳	فهرست GC و MS های موجود در ایران
۱۵۴	فهرست مدل های جدید GC
۱۵۵	ضمیمه A: فهرست علایم اختصاری تجهیزات مرتبط با فناوری نانو

فصل اول

طبقه بندی روش های اندازه گیری

و

تعیین مشخصات

طبقه‌بندی روش‌های تعیین مشخصات مواد

مقدمه:40

پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو مربوط به توانایی‌های جدید در زمینه اندازه‌گیری و کنترل ساختارهای منفرد در مقیاس نانو می‌باشد. گسترش فزاینده ابزارهای جدید تعیین مشخصات مواد و ساخت و فن‌آوری آنها برای پیشرفت بیشتر در علم و فناوری نانو مهم و اساسی می‌باشد. این ابزارها چشم‌ها را برای دیدن و انگشت‌ها را برای کنترل نانوساختارها توانا می‌سازند. با این توصیف احساس می‌شود که در آینده‌ای نزدیک بیشترین نیاز محققان و پژوهشگران این خواهد بود که آزمایشگاه‌های با وسایل اندازه‌گیری و ابزارهای ساخت مختلف در اختیار داشته باشند تا بتوانند به اکتشاف و تحلیل‌های جدید در زمینه‌های مختلف از جمله شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی و مواد و کاربردهای آنها دست پیدا کنند.

در علوم مختلف مهندسی و پزشکی، موضوع اندازه‌گیری و تعیین مشخصات از اهمیت کلیدی برخوردار است به طوری که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد، به مواد اولیه مورد استفاده و همچنین ریزساختار یا ساختار میکروسکوپی به دست آمده از فرایند ساخت بستگی دارد. به عنوان مثال برای شناسایی مواد اولیه، بدیهی است که نوع و مقدار ناخالصی‌ها، شکل و توزیع اندازه ذرات، ساختار بلورین و مانند آن در ماهیت و مرغوبیت محصول اثر دارند. بنابراین هر چه دستگاه‌های اندازه‌گیری و تعیین مشخصات قوی‌تری در اختیار باشد، کنترل مواد اولیه با دقت بیشتری صورت می‌گیرد. در ضمن برای مطالعه ریزساختارها، نیاز بیشتری به ابزارهای شناسایی و آنالیز وجود دارد. در ریزساختار یا ساختار میکروسکوپی مواد، باید نوع فازها، شکل، اندازه، مقدار و توزیع آنها را بررسی کرد. در ادامه با توجه به اهمیت دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری و تعیین مشخصات به طبقه‌بندی این روش‌ها پرداخته می‌شود و در انتهای فصل نیز مختصری در رابطه با اهمیت تجهیزات شناسایی در فناوری نانو بحث می‌شود.

۱-۱- طبقه بندی روش های تعیین مشخصات مواد براساس نحوه عملکرد:

۱-۱-۱- روش های میکروسکوپی

با استفاده از روش های میکروسکوپی تصاویری با بزرگنمایی بسیار بالا از ماده بدست می آید. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی با توجه به کمترین قدرت تمرکز اشعه محدود می شود. به عنوان مثال با استفاده از میکروسکوپ های نوری با قدرت تفکیکی در حدود ۱ میکرومتر و با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی و یونی با قدرت تفکیک بالا در حدود یک آنگسترم قابل دسترسی است. این روش ها شامل AFM، STM، MFM، SCM، SNOM، SEM، TEM و FIB می باشد.

۱-۱-۲- روش های براساس پراش

پراش یکی از خصوصیات تابش الکترومغناطیسی می باشد که باعث می شود تابش الکترومغناطیسی در حین عبور از یک روزنه و یا لبه منحرف شود. با کاهش ابعاد روزنه به سمت طول موج اشعه الکترومغناطیسی اثرات پراش اشعه بیشتر خواهد شد. با استفاده از پراش اشعه ایکس، الکترون ها و یا نوترون ها و اثر برخورد آنها با ماده می توان ابعاد کریستالی مواد را اندازه گیری کرد. الکترون ها و نوترون ها نیز خواص موجی دارند که طول موج آن به انرژی آنها بستگی دارد. علاوه بر این هر کدام از این روش ها خصوصیات متفاوتی دارند مثلا عمق نفوذ این سه روش در ماده به ترتیب زیر می باشد. نوترون از اشعه ایکس بیشتر و اشعه ایکس از الکترون بیشتر می باشد. این روش شامل XRD و XRF می باشند.

۱-۱-۳- روش های طیف سنجی

استفاده از جذب، نشر و یا پراش امواج الکترومغناطیسی توسط اتم ها و یا مولکول ها را طیف سنجی گویند. برخورد یک تابش با ماده می تواند منجر به تغییر جهت تابش و یا تغییر در سطوح انرژی اتم ها و یا مولکول ها شود، انتقال از تراز بالای انرژی به تراز پایین تر، نشر و انتقال از تراز پایین انرژی به تراز بالاتر، جذب نامیده می شود. تغییر جهت تابش در اثر برخورد با ماده نیز منجر به پراش تابش می شود، این روش ها شامل XPS، SMIS، FTIR، RBS، NMR و RAMAN هستند.

۱-۱-۴- طیف سنجی جرمی

روش های طیف سنجی جرمی از تفاوت نسبت جرم به بار اتم ها و یا مولکول ها استفاده می کنند. عملکرد

عمومی یک طیف سنجی جرمی به صورت زیر است:

۱- تولید یون های گازی

۲- جداسازی یون ها براساس نسبت جرم به بار

۳- اندازه گیری مقدار یون ها با نسبت جرم به بار ثابت

۱-۱-۵- روش های جداسازی

در نمونه هایی که حاوی چند جز ناشناخته باشد، ابتدا باید از هم جدا شده و سپس اجزا توسط روش های آنالیز مشخص می شود. جداسازی براساس تفاوت در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی صورت می گیرد. به عنوان مثال حالت ماده، چگالی و اندازه از خصوصیات فیزیکی مورد استفاده و حلالیت نقطه جوش و فشار بخار از خواص شیمیایی مورد استفاده در جداسازی می باشد. این روش ها شامل HPLC و GC می باشد.

۱-۲- طبقه بندی تجهیزات شناسایی بر مبنای خاصیت فیزیکی مورد اندازه گیری

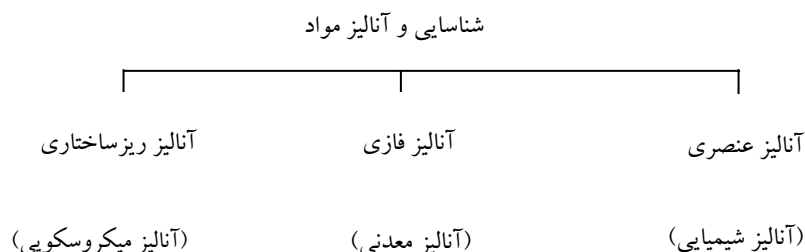
طبقه بندی روش های آنالیز معمولاً بر طبق خاصیتی است که در فرایند اندازه گیری نهایی مشاهده می شود. در جدول ۱ فهرستی از مهمترین این خاصیت ها، و همچنین نام روش هایی که مبتنی بر این خاصیت ها می باشند دیده می شود. تا حدود سال ۱۹۲۰ تقریباً همه روش های شیمیایی مبتنی بر دو خاصیت ذکر شده در اول فهرست جدول ۱ یعنی جرم و حجم بودند از این رو به روش های وزنی و حجمی روش های کلاسیک شیمیایی گفته می شد. به بقیه فهرست جدول ۱ روش های دستگاهی اطلاق می شود. علاوه بر بحث تاریخی فوق، جنبه های دیگری نیز روش های دستگاهی را از روش های کلاسیک متمایز می سازند [۳ و ۲].

جدول ۱- طبقه بندی روش های آنالیز بر مبنای خاصیت فیزیکی مورد اندازه گیری

ردیف	خاصیت اندازه گیری	روش های آنالیز مبتنی بر اندازه گیری خاصیت
۱	جرم	وزنی
۲	حجم	حجمی
۳	جذب تابش	طیف سنجی (اشعه X، UV، مرئی، IR)، رنگ سنجی، جذب اتمی، رزونانس مغناطیس هسته و رزونانس اسپین الکترون
۴	نشر تابش	طیف سنجی نشری (اشعه X، UV، مرئی)، نورسنجی شعله ای، فلورسانس (اشعه X، UV، مرئی)، روش های رادیوشیمیایی
۵	پراکندن تابش	کدری سنجی، نفلومتری، طیف بینی رامان
۶	شکست تابش	شکست سنجی و تداخل سنجی
۷	پراش تابش	روش های پراش اشعه X، و الکترون
۸	چرخش تابش	قطبش سنجی، پاشندگی چرخش نوری و دو رنگ نمایی دورانی
۹	پتانسیل الکتریکی	پتانسیل سنجی و پتانسیل سنجی با زمان
۱۰	رسانایی الکتریکی	رسانا سنجی
۱۱	جریان الکتریکی	پلارو گرافی و تیتراسیونهای آمپرسنجی
۱۲	کمیت الکتریسته	کولن سنجی
۱۳	نسبت جرم به بار	طیف سنجی جرمی
۱۴	خواص گرمایی	روش های رسانایی حرارتی و آنتالپی

۱-۳- طبقه بندی روش های تعیین مشخصات بر اساس ماهیت شناسایی

همانطوری که در بخش قبل دیده شد، ممکن است که طبقه بندی های گوناگونی برای روش های شناسایی مواد پیشنهاد شود، ولی ساده ترین و قابل قبول ترین آنها، بر مبنای ماهیت شناسایی و یا آنالیز است اگر هدف از شناسایی، تعیین نوع عنصر موجود در نمونه باشد، در اصطلاح به این روش آنالیز عنصری گویند. در این حالت، نوع عنصر بدون توجه به ساختار بلورین آن تعیین می شود. این نوع شناسایی را که از نظر تاریخی قدیمی ترین روش است، آنالیز شیمیایی نیز می گویند. روش دیگر شناسایی، تعیین نوع فازهاست که به آنالیز فازی مشهور است. در این روش، نوع ساختار بلورین یا کانی های موجود در ماده تعیین می شود. به عنوان مثال به کمک این روش، نوع مواد معدنی موجود در یک نمونه خاک رس مصرفی در صنایع سرامیک، مانند کوارتز (SiO_2)، کائولینیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، تالک ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) و مانند آنها تعیین خواهد شد. حال آنکه، در روش آنالیز عنصری، فقط مقدار سیلیسیم (Si)، آلومینیم (Al)، منیزیم (Mg) و شاید اکسیژن و هیدروژن شناسایی شوند و ارزیابی ساختار بلورین ماده، به گمان و پیش بینی آزمایش کننده وابسته خواهد شد. در شکل ۱ دسته بندی کلی روش های آنالیز و شناسایی مواد دیده می شود.



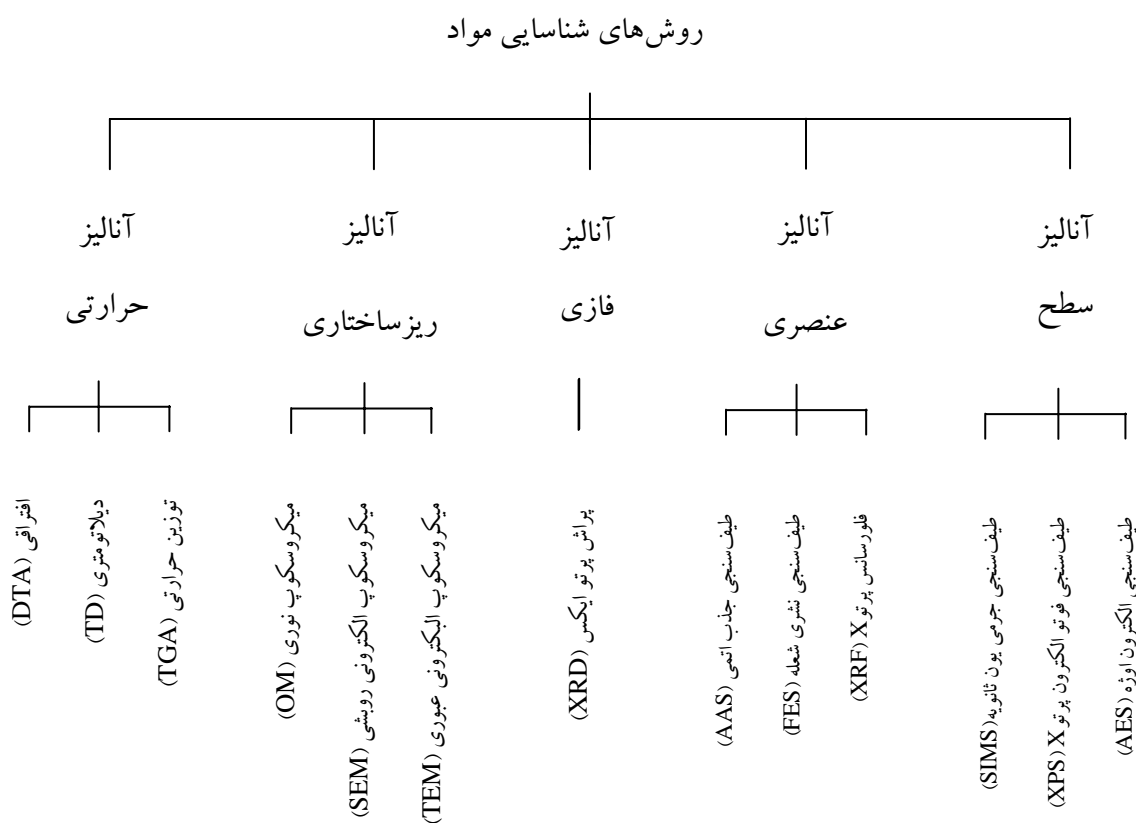
شکل ۱- دسته بندی کلی روش های و آنالیز مواد

در این شکل، گروه دیگری از روش های شناسایی مواد، تحت عنوان آنالیز ریزساختاری معرفی شده اند. منظور از آنالیز یا شناسایی ریزساختاری، همان شناسایی میکروسکوپی است. در این حالت، شکل، اندازه و توزیع فازها بررسی می شود. باید توجه داشت که در ویژگی های یک نمونه، نه تنها نوع فازها، بلکه شکل، اندازه و توزیع آنها نیز اثر گذار هستند. بنابراین مطالعه این ویژگی ها در ساختار میکروسکوپی و به منظور ارزیابی رفتار نمونه ضروری است. در حقیقت، توسعه دانش و آگاهی در بررسی ماهیت مواد، در چند دهه

اخیر، به مقدار زیادی در گروه آنالیز ریزساختاری بوده است. به ویژه مطالعه کامپوزیت‌ها، به عنوان مواد مهندسی جدید، بدون بهره‌گیری از روش‌های مطالعه ساختار میکروسکوپی امکان نداشت.

تمام روش‌های آنالیز و شناسایی مواد، در یکی از این سه گروه قرار می‌گیرد. با این حال دو نوع آنالیز دیگر نیز وجود دارد که به خاطر اهمیت کاربردی و همچنین برخی تفاوت‌ها، باید آنها را از این مجموعه جدا و به گونه‌ای مستقل مطرح کرد. این دو نوع، عبارتند از آنالیز سطح و آنالیز حرارتی. بحث سطح در مهندسی نوین مواد جایگاه ویژه‌ای یافته است. در اصل، سطح مواد جامد به خاطر ارتباط با محیط اطراف، وضعیت شیمیایی یکسانی با حجم نمونه ندارد. از طرف دیگر در بسیاری از کاربردها، سطح نمونه نقش مهمتری را بازی می‌کند. به عنوان مثال، در کاتالیزورها یا آسترهای ضد خوردگی، واکنش سطح با عوامل محیطی، تعیین کننده است. نکته قابل توجه دیگر، آن است که ترکیب شیمیایی در سطح با بدنه تفاوت دارد. بنابراین با تعیین آنالیز شیمیایی کل نمونه، نمی‌توان در مورد آنالیز سطح قضاوت کرد. گروه دیگری از روش‌های آنالیز و شناسایی، با نام آنالیز حرارتی شناخته می‌شود که به عنوان روش‌های کمکی در خدمت شناسایی فازی عمل می‌کنند این روش‌ها، اطلاعات بسیار مفیدی از رفتار حرارتی مواد در اختیار پژوهشگران می‌گذارند. از این رو، نه تنها برای شناسایی آنها، بلکه در طراحی‌های مهندسی نیز استفاده می‌شوند. این گروه، در یک شاخه مستقل در دسته‌بندی روش‌های شناخت قرار دارند. آنالیز حرارتی در کلیه رشته‌های مواد و به ویژه در رشته سرامیک کاربرد دارد و اهمیت آن به دلیل ساخت مواد جدید، روزافزون است. در شکل ۲ دسته‌بندی جزئی تری از روش‌های آنالیز و شناسایی مواد مشاهده می‌شود.

همانطور که پیداست روش‌های آنالیز، به پنج شاخه اصلی تقسیم‌بندی شده‌اند. آنالیز سطح، به دلیل ماهیت عنصری بودن، در کنار آنالیز عنصری قرار گرفته، در حالی که آنالیز حرارتی که روش تکمیلی جهت شناسایی به شمار می‌رود، در انتها و بعد از آنالیز ریزساختاری قرار دارد. باید توجه کرد که این پنج شاخه، اصلی‌ترین روش‌های آنالیز و شناسایی را که برای علم مواد (به ویژه سرامیک و متالورژی) مورد نیاز است. در بر می‌گیرند. به عبارت دیگر، با این مجموعه می‌توان اطلاعات کاملی در مورد مواد فلزی، سرامیکی، معدنی و آلی به دست آورد. بدیهی است که روش‌های گوناگون دیگری نیز وجود دارند که کاربردهای متعددی دارند و در مواردی می‌توانند بسیار مفید باشند.



شکل ۲- دسته بندی جزئی روش های آنالیز و شناسایی مواد

مراجع

- ۱- مغربی، شاهوردی، سمت و سوی تحقیقات در فناوری نانو، پاییز ۱۳۸۳، چاپ اول، ص ۳۴۴
- ۲- معصومی علی، شیمی دستگاهی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، چاپ اول ۱۳۷۴، ص ۵۴۴
- ۳- آزاد و همکاران، اصول تجزیه دستگاهی، جلد اول مرکز نشر دانشگاهی، چاپ چهارم ۱۳۷۴، ص ۴۵۶
- ۴- گلستانی فرد و همکاران، روش های شناسایی و آنالیز مواد، دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۳، ص ۳۶۱

فصل دوم

آشنایی با تجهیزات اندازه گیری و تعیین مشخصات

مقدمه

در این فصل با توجه به اهمیت تجهیزات اندازه گیری و تعیین مشخصات در تعیین خصوصیات مواد آلی و معدنی، شناسایی ترکیبات مختلف بیولوژیک و غیره که نقش مهمی را در پیشبرد علوم مختلف زیستی، شیمی و فیزیک بازی می کنند به معرفی برخی از روش های اندازه گیری از جمله STM، AFM، NMR، FTIR، SIMS، XPS، XRF، XRD، RBS، FIB، AES، TEM، ESEM، SEM، SNOM، GC و MS، HPLC، RAMAN پرداخته می شود. کاربردها و محدودیت های آنها مطرح می شود و در نهایت پتانسیل های موجود در کشور در زمینه این تجهیزات نیز که در آزمایشگاه های عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو موجود می باشد، مطرح می شود.

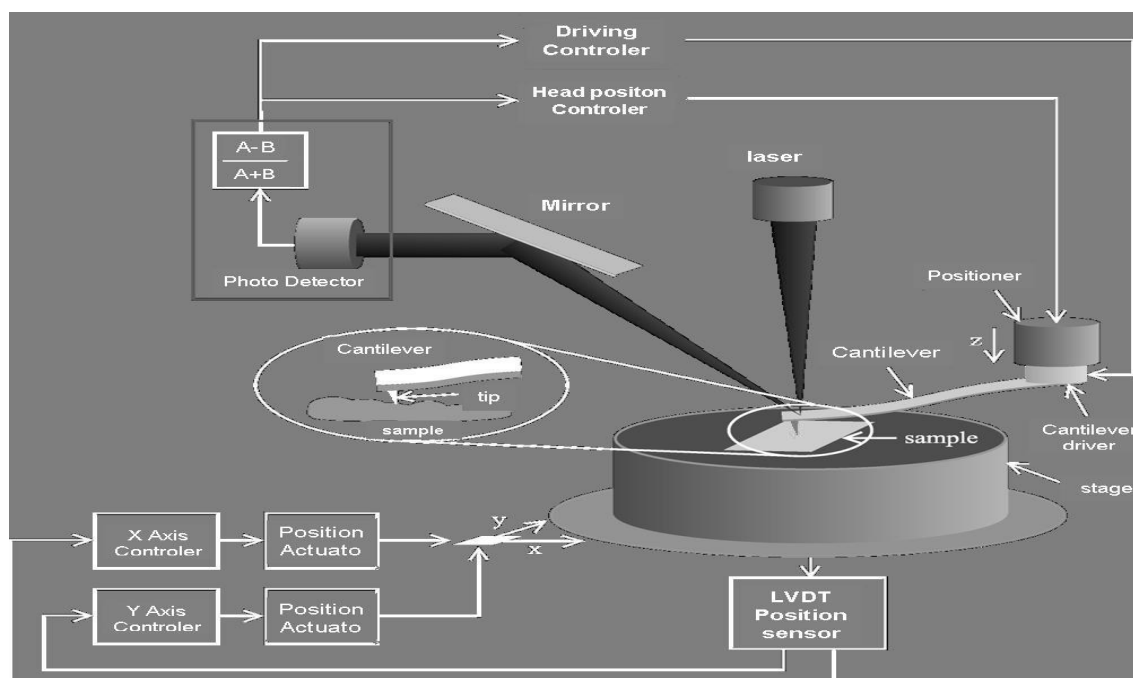
۲-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

میکروسکوپ نیروی اتمی یا AFM^۱ دستگاهی است که برای بررسی خواص و ساختار سطحی مواد در ابعاد نانومتر بکار می رود. انعطاف پذیری، سیگنالهای بالقوه متعدد، و امکان عملکرد دستگاه در مدهای مختلف محققین را در بررسی سطوح گوناگون، تحت شرایط محیطی متفاوت توانمند ساخته است. این دستگاه امکان عملکرد در محیط خلاء، هوا، و مایع را دارد. بر خلاف اکثر روشهای بررسی خواص سطوح، در این روش غالباً محدودیت اساسی بر روی نوع سطح و محیط آن وجود ندارد. با این دستگاه امکان بررسی سطوح رسانا یا عایق، نرم یا سخت، منسجم یا پودری، بیولوژیک و آلی یا غیر آلی وجود دارد. خواص قابل اندازه گیری با این دستگاه شامل مورفولوژی هندسی، توزیع چسبندگی، اصطکاک، ناخالصی سطحی، جنس نقاط مختلف سطح، کشسانی، مغناطیس، بزرگی پیوندهای شیمیایی، توزیع بارهای الکتریکی سطحی، و قطبش الکتریکی نقاط مختلف می باشد. در عمل از این قابلیتها برای بررسی خوردگی، تمیزی، یکنواختی، زبری، چسبندگی، اصطکاک، اندازه و غیره استفاده می شود.

نحوه عملکرد AFM

شکل (۱) بطور نمادین اجزای اصلی دستگاه AFM را نشان می دهد.

^۱-Atomic Force Microscope



شکل ۱- شماتیک اصول عملکرد AFM

اصول کلی کار AFM بدین صورت است که یک سوزن^۲ بسیار تیز و ظریف به نوک یک شیء با قابلیت ارتجاع به نام تیرک^۳ وصل شده و سر دیگر تیرک به یک بازوی پیزو الکتریک متصل شده است. پشت لرزانک با یک لایه نازک از فلز، برای بهبود انعکاس باریکه لیزر از آن، روکش شده است. انعکاس باریکه لیزر به منظور آگاهی از جهتگیری تیرک در فضا می باشد. با اعمال اختلاف ولتاژهای مناسب به پیزو الکتریک^۴ در راستاهای X، Y و Z محل اتصال تیرک به پیزوالکتریک را می توان به هر نقطه دلخواه از فضای سه بعدی، با دقت آنگستروم، منتقل کرد.

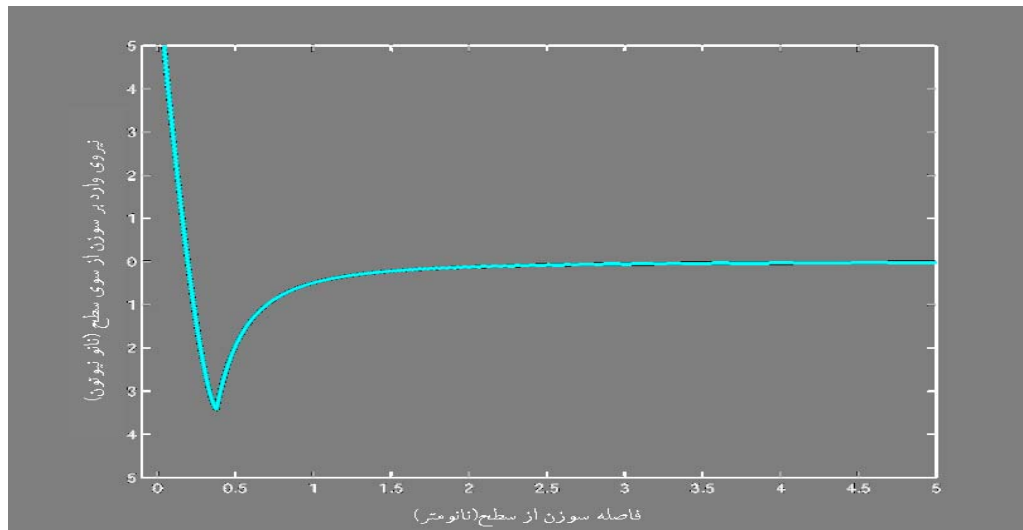
^۲- Tip

^۳- Cantilever

^۴- پیزو الکتریکها نوعی سرامیک هستند که با اعمال اختلاف ولتاژهای معمولی به دو سر آن طول آن از مرتبه یک آنگستروم تغییر می کند. از این مواد برای جابجاییهای بسیار دقیق استفاده می شود.

از طرفی به هنگام مجاورت سوزن با سطح نمونه، نیرویی به سوزن وارد می شود که بزرگی و جهت آن

وابسته به فاصله نوک سوزن از سطح و همچنین نوع سطح است. (شکل ۲)

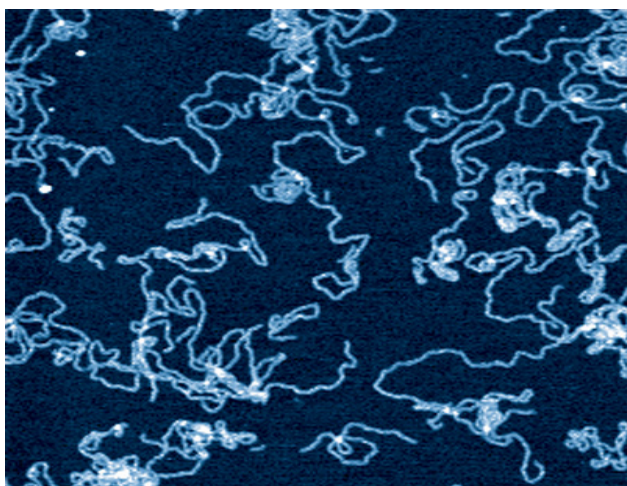


شکل ۲- منحنی تابعیت نیروی وارد بر سوزن از فاصله سوزن از سطح

نیروی ناشی از سطح باعث خم شدن تیرک می شود و باریکه لیزر در صفحه عمود بر افق جابجا می شود. در نتیجه با آگاهی از میزان خمیدگی تیرک توسط دیودهای نوری و از طرفی معلوم بودن مکان انتهایی تیرک، موقعیت فضایی سوزن مشخص می شود. از سوی دیگر میزان خمیدگی تیرک بیانگر فاصله سوزن از سطح است که با توجه به مشخص بودن موقعیت فضایی سوزن، موقعیت فضایی سطح تعیین می شود.

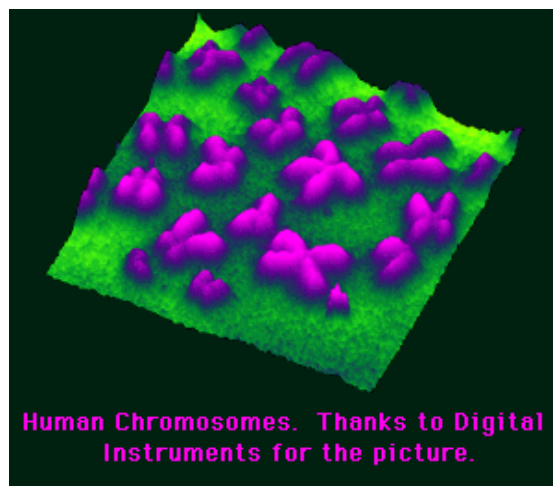
با تغییر پیوسته اختلاف ولتاژهای اعمال شده به پیزوالکتریک، سوزن سطح نمونه را جاروب^۵ می کند و با مکانیزم یاد شده موقعیت تک تک نقاط سطح معین می شود و نتیجه در نمایشگر یک کامپیوتر بصورت یک سطح سه بعدی رسم می شود. در شکل های ۳، ۴، ۵ و ۶ عکس های سه بعدی جالبی بعنوان مثال آورده شده است.

^۵-Scanning



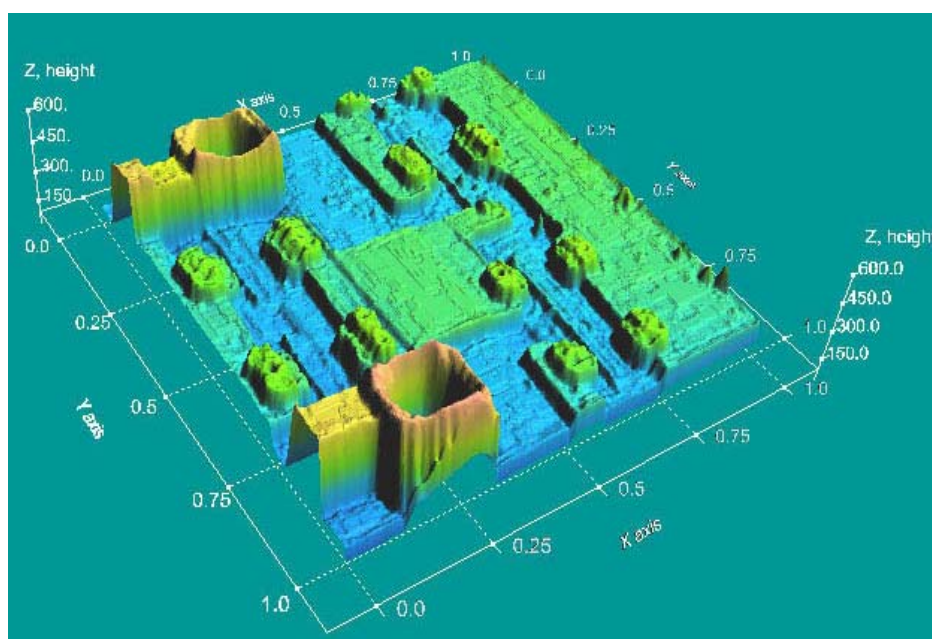
شکل ۴- تصویر مستقیم از ساختار نواری DNA توسط AFM.

قابل توجه که قطر DNA ۲ nm است



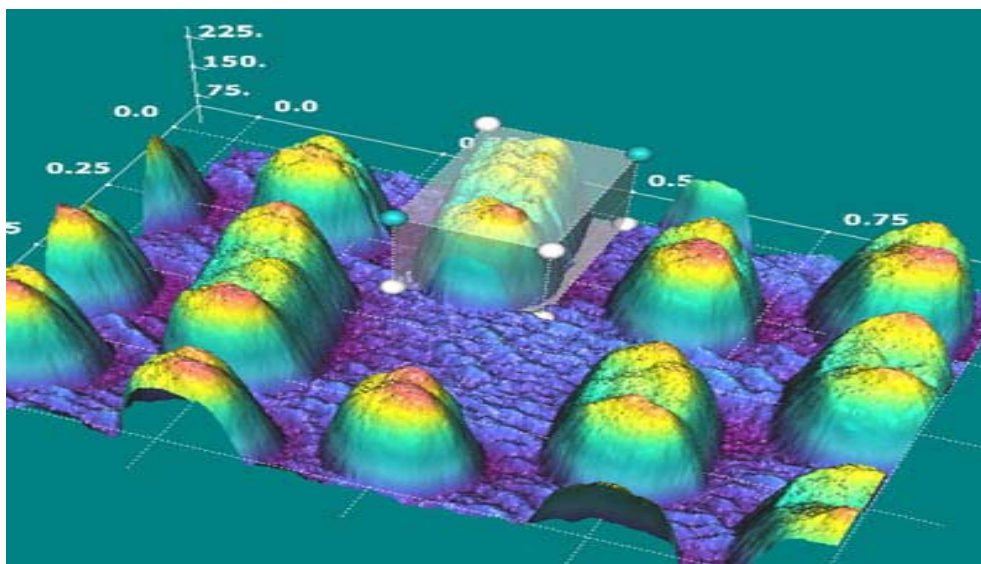
شکل ۳- تصویر مستقیم و سه بعدی از کروموزومهای انسانی

توسط AFM.



شکل ۵- ساختار هندسه سه بعدی سطح قسمتی از یک مدار مجتمع (IC) را نشان می دهد که توسط AFM تهیه شده

است. (هر واحد افقی نمودار ۲۵۰ نانومتر و درجه عمودی ۱۵۰ نانومتر)



شکل ۶- ساختار هندسه سه بعدی واحدهای حافظه CD تهیه شده توسط AFM. (هر واحد افقی نمودار ۲۵۰ نانومتر و درجه عمودی ۷۵ نانومتر)

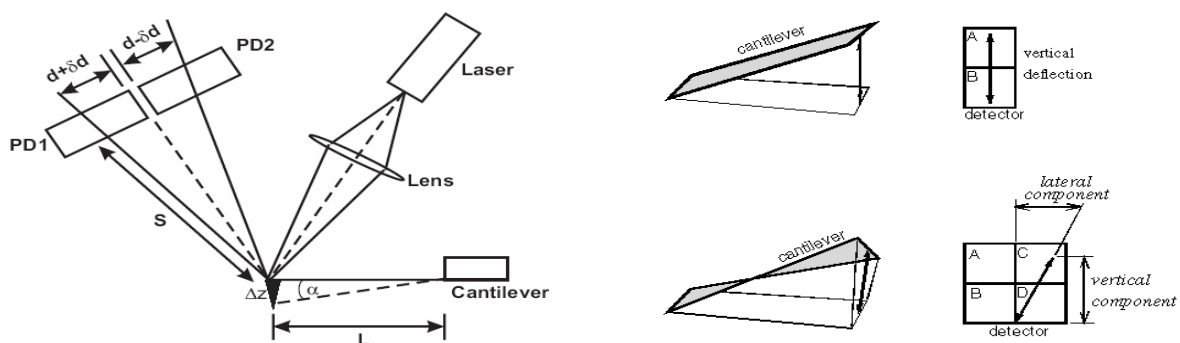
نکته ای که باید برای بدست آوردن بهترین دقت در نتایج اندازه گیری به آن توجه کنیم این است که باید حین فرآیند جاروب سطحی فاصله سوزن از سطح در محدوده مناسبی باقی بماند. چرا که از یک طرف فاصله زیاد (در این نواحی نیروی جاذبه است) موجب کم شدن میزان انحراف لرزانک و کاهش نسبت سیگنال به نویز در تعیین مولفه Z مکان سطح می شود. از طرف دیگر فاصله بسیار نزدیک موجب وارد شدن نیروی زیاد به سطح می شود که علاوه بر آسیب زدن به ساختار سطح و سوزن موجب کاهش درجه تفکیک خواهد شد. بعنوان مثال در مد تماسی AFM (نیروی بین سوزن و سطح دافعه است) برای بدست آمدن بهترین نتایج، فاصله در حدود چند آنگستروم تنظیم می شود که نیروی دافعه ای به بزرگی N^{-9} توسط سوزن به سطح وارد شود. فرآیند ثابت ماندن فاصله سوزن از سطح حین روبش سطحی، بطور پیوسته بوسیله یک مدار فیدبک الکترونیکی صورت می گیرد.

آشکار سازی جهتگیری تیرک

همانطور که در قبل اشاره شد تعیین جهت گیری تیرک (میزان و نحوه خمیدگی تیرک) بوسیله آشکار

ساز انعکاس باریکه لیزر از پشت آن صورت می گیرد (اگر بردار $\vec{\theta}$ بیانگر زاویه بین باریکه لیزر فرودی و بازتابیده باشد آنگاه جهتگیری تیرک $2\vec{\theta}$ خواهد بود). میزان تغییر مکان باریکه لیزر بازتابیده بوسیله یک دیود نوری چهارمنطقه ای مشخص می شود. در حالت عادی که لرزانک هیچ انحرافی ندارد (تحت نیروی منحرف کننده ای نیست) باریکه بازتابیده در مرکز دیود نوری قرار دارد بگونه ای که به میزان مساوی هر یک از نواحی چهار گانه را می پوشاند.

خم شدن تیرک، که بر اثر نیروی سطح به سوزن می باشد، باعث جابجایی باریکه بازتابیده در صفحه عمود بر افق (و در بردارنده تیرک) و تغییر نسبت پوشش باریکه لیزر در نیمه بالایی و پایینی دیود نوری می شود. همچنین پیچش^۷ تیرک حول محور آن، که بواسطه نیروی عمود بر سوزن است، باعث جابجایی افقی باریکه بازتابیده و تغییر نسبت پوشش باریکه لیزر در نیمه سمت راست و سمت چپ می شود. (شکل ۸)



شکل ۸ - خمیدگی $\vec{\alpha}$ تیرک موجب جابجایی $2\vec{\alpha}$

شکل ۷ - در بیان جابجایی عمودی و افقی باریکه لیزر بازتابیده به

باریکه لیزر بازتابیده بر روی دیود نوری میشود.

ترتیب بر اثر نیروی عمود و مماس بر افق وارد بر تیرک

از طرفی دیود نوری این قابلیت را دارد که شدت نور لیزر را در هر کدام از نواحی چهار گانه اندازه

گیری کند (این دیودها از موادی ساخته شده اند که نور فرودی را به جریان الکتریکی تبدیل

⁶ -Photodiode

⁷ -Twisting

می کنند) در اینصورت از روی نسبت پوشش نواحی چهارگانه با محاسبات ساده هندسه تحلیلی می توان میزان انحراف افقی و عمود بر افق باریکه لیزر را تعیین کرد.

قابل توجه اینکه ماهیت روش بکار گرفته شده برای تعیین تغییر جهت گیری تیرک ایجاب می کند که جابجایی باریکه لیزر بازتابیده بر روی دیود نوری حدود ۲۰۰۰ برابر تغییر در خمیدگی لرزانک باشد و همین نکته باعث توانایی AFM در آشکار سازی خمیدگی هایی به بزرگی یک آنگستروم تیرک می شود.

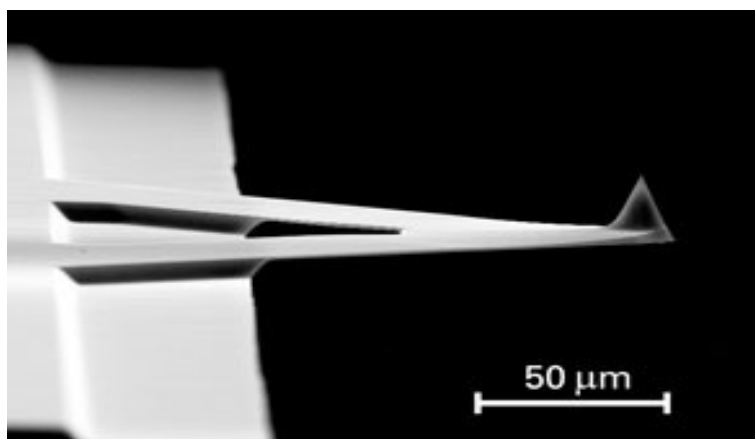
هندسه تیرک

رایج ترین تیرکهای مورد استفاده عبارتند از بازو مثلثی و تخته گونه. (شکل ۹ و ۱۰) معمولاً از تیرک بازو مثلثی هنگامی استفاده می شود که پیچش محوری^۸ تیرک نامطلوب باشد (به عنوان مثال وقتی در مد تماسی در صدد تعیین مور فولوژی سطح هستیم). در زیر مشخصات هندسی تیرکهای ساخته شده توسط شرکت میکروماسک^۹، یکی از سازندگان توانای سوزن و تیرک در دنیا ارائه می شود

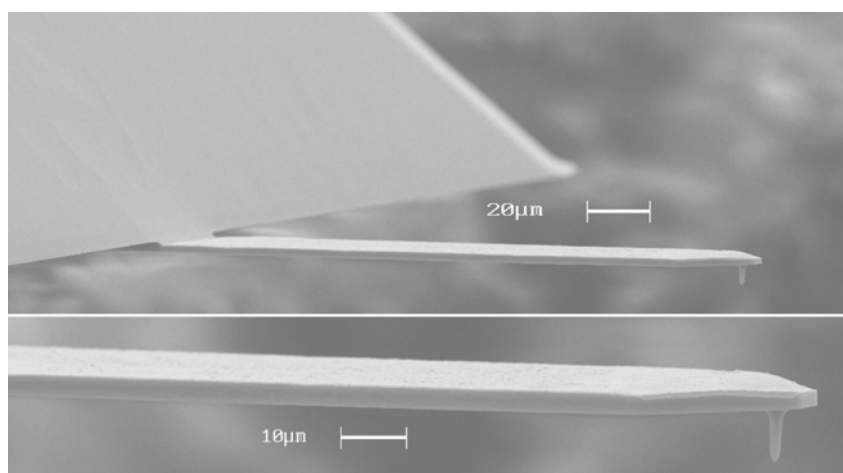
مشخصات تیرکها	شرکت میکروماسک	آمار ادعا شده در نوشتجات دیگران
طول (μm)	۹۰-۴۶۰	> ۱۰
عرض (μm)	۳۵-۶۰	> ۳
ضخامت (μm)	۷/۰-۷/۵	> ۰,۱
صلیبت (N/m)	۰/۰۱-۹۱	۰/۰۰۱-۴۰۰
فرکانس تشدید (kHz)	۷-۴۲۰	۳ kHz ~ ۱۰ Mhz

^۸ - twisting

^۹ - MikroMasch



شکل ۹- نمونه ای از تیرکهای بازو مثلثی



شکل ۱۰- نمونه ای از تیرکهای تخته گونه

سوزن‌ها

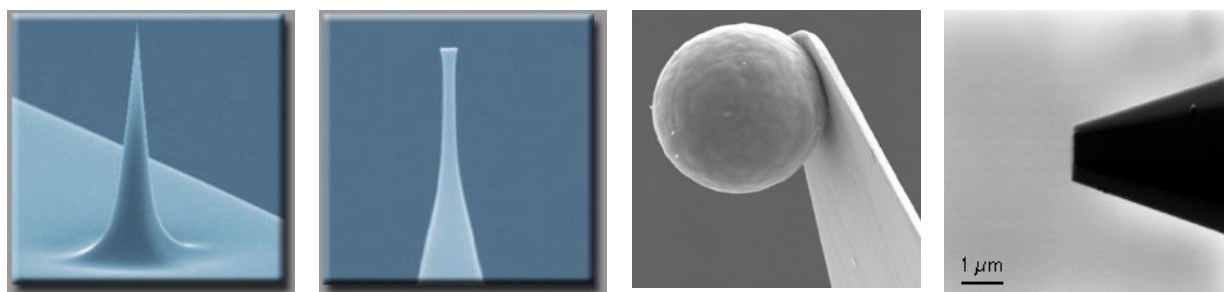
بسته به مد مورد استفاده AFM و خاصیت مورد اندازه گیری از سوزنهای مختلفی استفاده می شود. زمانی که فرایند اندازه گیری مستلزم وارد کردن نیروهایی فوق العاده زیاد از جانب سوزن به سطح باشد از سوزنهای الماسی استفاده می شود. همچنین سوزنهای با روکش‌های الماسگونه (DLC) برای این منظور مورد استفاده قرار می گیرند. به عنوان مثال در ایجاد نانو خراشها^{۱۰} یا SSRM^{۱۱} با نیروهایی به بزرگی N

10^{-5} سرو کار داریم (این در حالیست که در مد تماسی نیروی وارد بر سطح 10^{-9} N می باشد) و باید از این نوع سوزن‌ها استفاده کنیم.

از روکش‌هایی نظیر Pt و Cr - Au برای محافظت سوزن در برابر شرایط خشن محیطی استفاده می‌شود. برای جلوگیری از تجمع بارها (یا یونها) در سطح سوزن خصوصاً در EFM¹² از روکش‌های رسانایی نظیر TiN، C_2W ، TiD و DLC آلاینده¹³ شده استفاده می‌شود.

در اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نقاط سطح از سوزن‌هایی با روکش مواد فرو مغناطیس مانند Ni، Fe و Co استفاده می‌شود.

پارامترهای هندسی سوزن که نوع کارایی سوزن و میزان دقت نتایج بدست آمده را تعیین می‌کنند عبارتند از شکل، بلندی، نازکی (زاویه راس هرم فرضی منطبق بر نواحی نوک)، تیزی (شعاع دایره فرضی منطبق بر نوک).



شکل ۱۱- انواع شکل‌های سوزن شامل نوک تخت، نوک کروی، نوک T شکل و نوک تیز

سوزن‌های T شکل برای نقشه برداری و آشکار سازی فرورفتگی‌های موجود در بخش‌های دیواره

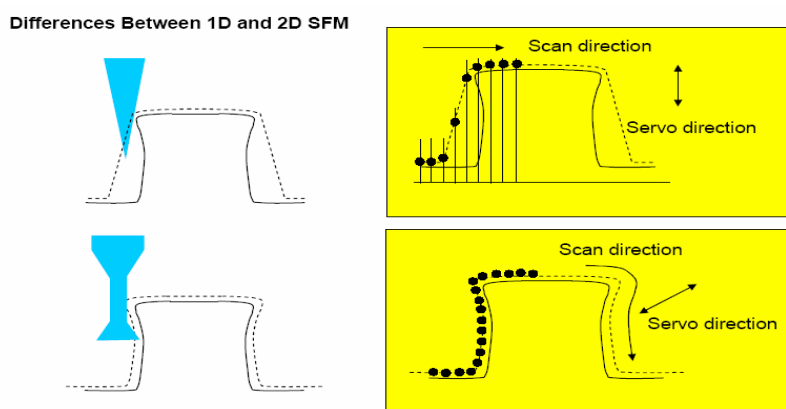
¹⁰ - nano Scratching

¹¹ - Scanning Spreading Resistance Microscopy

¹² - Electrostatic Force Microscopy

¹³ - doped

مانند سطح نمونه به کار می رود. این در حالی است که سوزن‌های نوک تیز این قابلیت را ندارند (شکل ۱۳).



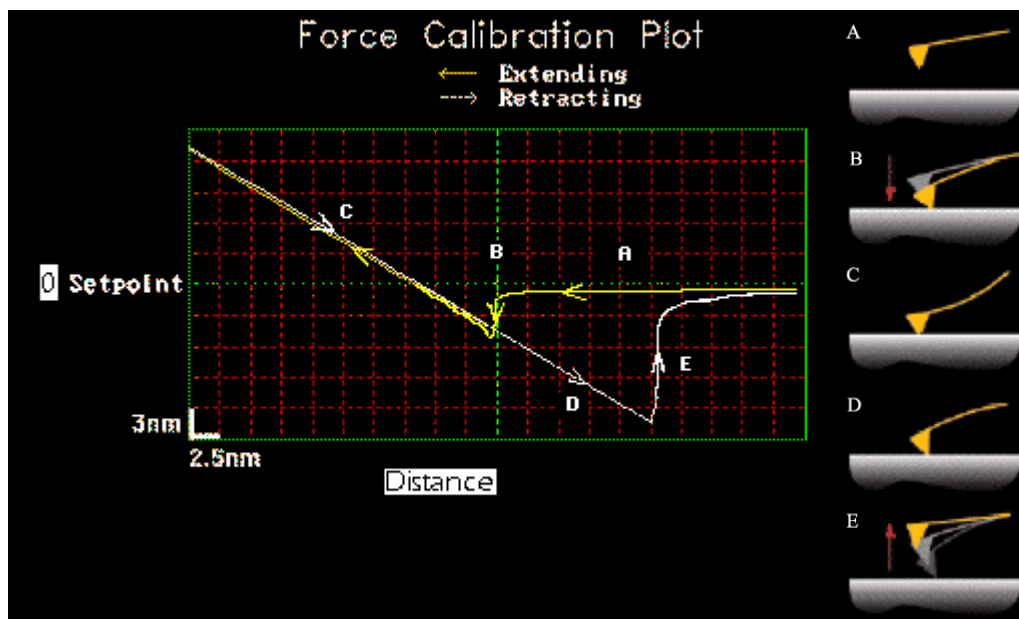
شکل ۱۲- مقایسه بین سوزن‌های نوک تیز و T شکل

از سوزن‌های نوک تخت هم برای بررسی اصطکاک نواحی مختلف سطح استفاده می‌شود. چرا که آنچه در عمل به صورت اصطکاک نمایان می‌شود رفتار جمعی مجموعه از اتم‌های سطح است و نه یک نقطه به اندازه یک اتم.

سوزن‌های کروی به دلیل سطح تماس بسیار بزرگی که با سطح نمونه مورد بررسی دارند نیروی وارد بر واحد سطح بسیار ناچیزی به سطح وارد می‌کند، در نتیجه نمونه‌های بسیار نرم و حساس با این روش قابل بررسی می‌باشند. در عین حال به دلیل برهمکنش موثر ناحیه وسیعی از سطح با نقاط متعددی از این سوزن‌ها درجه تفکیک تصویر نهایی افت می‌کند. بنابراین وقتی درجه تفکیک خیلی بالا برای محققین ضروری نیست این سوزن‌ها وسیله ایده آلی برای تهیه تصویر از سطوح نرم و حساس، بدون نیاز به ایجاد شرایط محیطی ویژه (ایزوله کردن ارتعاشی مجموعه اندازه گیری، کالیبراسیون‌های دقیق)، محسوب می‌شوند. بعنوان مثال این سوزن‌ها کاربرد وسیعی در مطالعه انواع سطوح بیولوژیک یافته‌اند.

نحوه برهم کنش سوزن با سطح

شکل ۱۴ به طور نمادین بزرگی و تغییرات نیروی بین سوزن و سطح را در فواصل مختلف سوزن از سطح نشان می دهد. جهت فلش ها نشان دهنده نزدیک شدن (رفت) یا دور شدن (برگشت) سوزن نسبت به سطح می باشد



شکل ۱۴- سمت چپ: نمایش نمادین بزرگی و تغییرات نیروی بین سوزن و سطح در فواصل مختلف سوزن از سطح
سمت راست: انحراف تیرک حین رفت و برگشت در نواحی مختلف فاصله از سطح (نیروی جاذبه یا دافعه)

هدف از مشخص کردن منحنی نیرو بر حسب فاصله این است که: (۱) تعیین مشخصات مختلف سطح مد نظر باشد. (۲) فاصله بهینه روبشگر از سطح (که کمترین نیرو از جانب سوزن به سطح وارد می شود) مطلوب باشد. چرا که باید حین فرایند روبش سطح توسط سوزن کمترین آسیب به سطح برسد تا بیشترین دقت اندازه گیری حاصل شود.

نیروهای عمل کننده بین سوزن و سطح شامل نیروهای بلند برد و کوتاه برد می باشند. نیروهای واندروالس، الکترواستاتیکی، مغناطیسی جزء نیروهای بلند برد هستند. در این میان نیروی واندروالس در تمام

آزمایش‌ها وجود دارد. نیروی واندروالس عبارت از برهم کنش جاذبه دو قطبی‌های القایی است و به صورت I^{-6} تغییر می‌کند. نیروهای کوتاه برد عبارتند از چسبندگی، کشسانی نیروی کوانتومی (ناشی از عدم تمایل تطابق کامل ابر الکترونی مولکول‌ها) و نیروهای کووالانسی.

شکل منحنی بدست آمده در حالت کلی تابعی از خواص سطح (مکانیکی، الکترواستاتیکی، مغناطیسی، چسبندگی) و شرایط محیطی نمونه (خلاء، هوا، مایع، PH مایع) و مشخصات مکانیکی سوزن (تیزی، شکل، جنس) و تیرک (شکل، صلیبیت) می‌باشد. معمولاً مشخصات مکانیکی سوزن و تیرک در کالیبراسیون اولیه دستگاه AFM مشخص می‌شود. در نتیجه تحلیل و بررسی نمودار نیرو بر حسب فاصله سوزن از سطح، مشخصات سطح و محیط آنرا آشکار می‌کند. منظور از تحلیل و بررسی نمودار ابتدا مشخص کردن نقاط اکسترمم، پرش (یافت ناگهانی)، شکستگی و تیزی، نیروی صفر، شیب منحنی در نواحی مختلف، هیستریزس (میزان تفاوت منحنی نزدیک شدن به سطح با منحنی دور شدن) می‌باشد. سپس هر کدام از این حالات و شدت آنها بررسی می‌شوند.

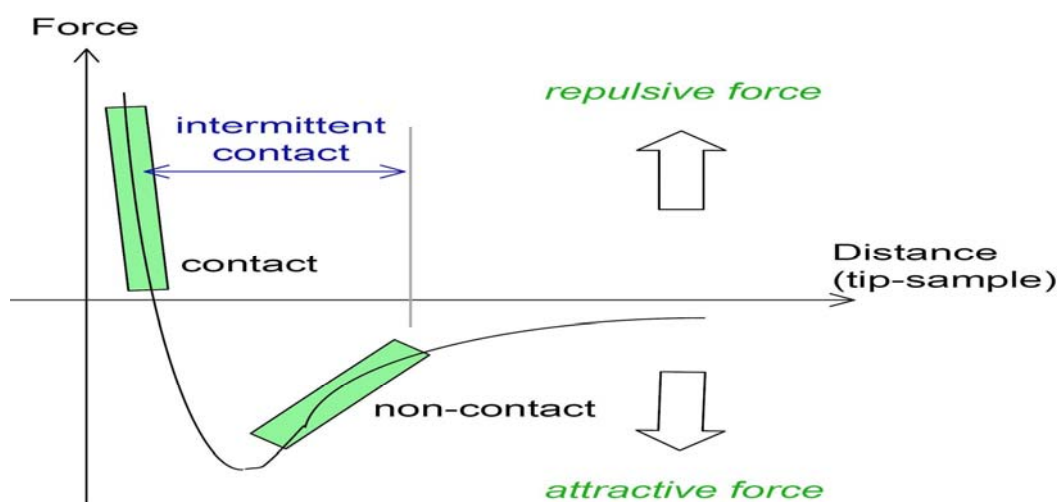
مدهای مختلف AFM

بر حسب ناحیه عملکرد سوزن، مدهای AFM به سه دسته کلی تماسی^{۱۴} (تقریباً نزدیکتر از ۵ آنگستروم) شبه تماسی^{۱۵} (بین ۴ آنگستروم تا ۳۰ آنگستروم) و غیر تماسی^{۱۶} (بین ۳۰ تا ۱۵۰ آنگستروم) تقسیم می‌شوند. (شکل ۱۴).

¹⁴ Contact Mode

¹⁵ Semicontact Mode

¹⁶ Noncontact Mode

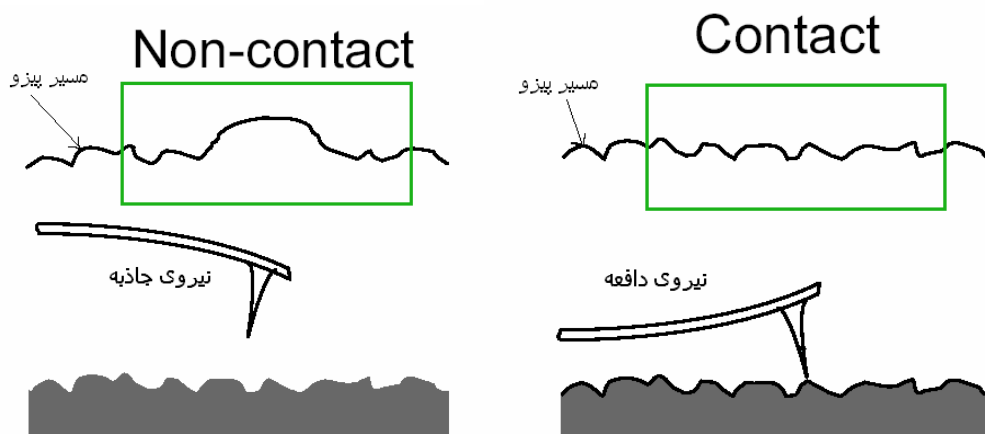


شکل ۱۴- نیروهای وارد بر تیرک در فاصله های مختلف از سطح نمونه

مدهای تماسی و شبه تماسی هر کدام بر حسب ارتعاش یا عدم ارتعاش تیرک به دو دسته A.C و D.C طبقه بندی می شوند. در ناحیه غیر تماسی به دلیل نا چیز بودن سیگنال نیرو معمولاً فقط از مد A.C استفاده می شوند. لازم به ذکر است که برای تنظیم بهینه پارامترهای AFM در هر مد، ابتدا در یک مکان نمودار نیرو بر حسب فاصله از سطح اندازه گیری می شود و با توجه به این نمودار پارامترها انتخاب می شوند. البته بسیاری از دستگاههای AFM بطور خودکار این پارامترها را تعیین می کنند. در ادامه هر کدام از این دسته ها را با تفصیل بیشتری بررسی می کنیم و انواع آنها را به اجمال معرفی می کنیم.

مدهای تماسی

مطابق تعریف به ناحیه ای " ناحیه تماس " می گویند که نیروی بین سوزن و سطح دافعه باشد. در مقایسه با مدهای دیگر نیروی وارد شده به سطح در مدهای تماسی بزرگتر است. از طرفی به دلیل تماس پیوسته سوزن با سطح حین فرآیند روبش نیروهای اصطکاک قابل توجهی (علاوه بر نیروی عمودی) به سطح و سوزن وارد می شود که موجب آسیب دیدگی سطوح حساس و کند شدن سوزن می گردد.



شکل ۱۵- مقایسه نمادین بین حالت تماسی و حالت غیرتماسی

بر این اساس مطالعه سطوح حساس و نرم با مدهای تماسی قدرت تفکیک اندازه گیری را کاهش می دهد و بعضاً باعث بروز خطای سیستماتیک در نتایج می شود. در عین حال بیشترین قدرت تفکیک و دقت اندازه گیری با AFM مربوط به بررسی سطوح سخت با سوزنهای نازک و فوق تیز و سخت در مد تماسی می باشد.

مد نیرو ثابت

در این مد حین فرآیند روبش نیروی سوزن به سطح (فاصله سوزن از سطح) توسط مدار فیدبک ثابت نگه داشته می شود. در نتیجه حین فرآیند روبش، مسیر طی شده توسط پیزو الکتریک با مسیر سوزن و با توپوگرافی سطح یکسان می باشد و نمودار سطح با دقت بسیار بالایی تعیین می شود. در واقع در هر گام روبش، آنقدر مدار کنترلی فیدبک به پیزو فرمان تغییر ارتفاع می دهد تا فاصله سوزن از سطح مورد نظر ثابت قرار گیرد.

یکی از مسائل نامطلوب این روش مدت زمان زیاد روبش کامل سطح است چرا که در هر گام روبش مدار فیدبک چندین بار به پیزو فرمان تغییر ارتفاع می دهد تا اینکه فاصله سوزن از سطح به بازه مورد نظر

برسد.

از طرفی هر چه تفکیک پذیری عرضی بیشتری لازم باشد گام‌های روبش کوچکتری مورد نیاز است و به تناسب سرعت روبش کمتر می شود. بر این اساس طراحی بهینه مدار فیدبک اهمیت پیدا می کند. برای رسیدن به سرعت‌های قابل قبول مدار فیدبک باید فرکانس تکرار حدود ۱۰ KHz داشته باشد.

از مهمترین مزیت‌های این روش یکی دقت بسیار بالای تعیین توپوگرافی سطوح سخت است. دیگر اینکه حین روبش سطح، علاوه بر مشخص شدن توپوگرافی هندسی، کمیات دیگری از سطح، مانند اصطکاک، توزیع مقاومت الکتریکی و، بطور همزمان تعیین می شوند. یکی از محدودیتهای این روش در تعیین مشخصات سطوح نرم است چرا که توپوگرافی حین روبش توسط سوزن، بدلیل لزوم تماس آن با سطح، تغییر می کند و در نتیجه دقت و تفکیک پذیری اندازه گیری کاهش پیدا می کند.

مد ارتفاع ثابت

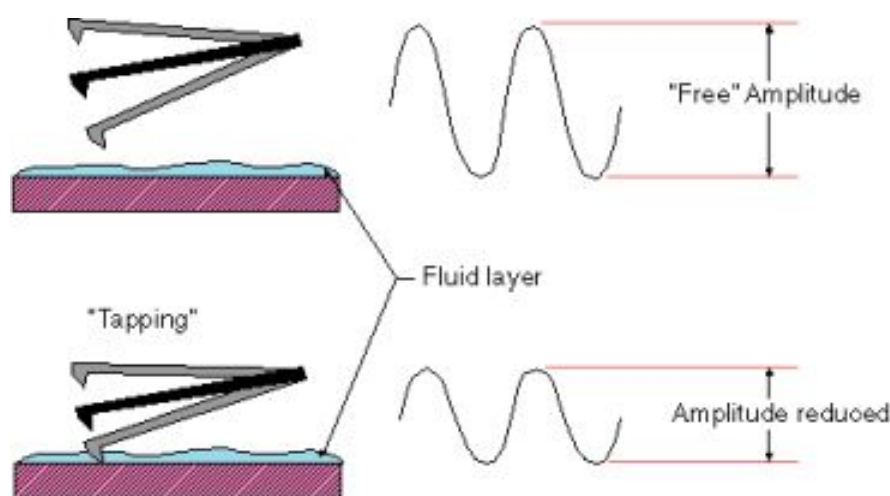
در این مد ارتفاع پیزوالکتریک حین فرآیند روبش تغییر نمی کند و حرکت آن در یک سطح کاملاً افقی صورت می گیرد. در نتیجه وابسته به فاصله پیزو از سطح نمونه مورد بررسی، نیرویی به سوزن وارد می شود. با ثبت انحرافات لرزانک حین فرآیند اندازه گیری نمودار نیروی وارد بر سوزن حین فرآیند روبش مشخص می شود و با توجه به تابعیت نیروی وارد بر سوزن از فاصله آن تا سطح، اختلاف ارتفاع نقاط مختلف سطح از ارتفاع پیزو معلوم می شود، که همان توپوگرافی سطح می باشد. سرعت روبش سطحی در این روش بسیار زیاد است چرا که فرآیند کنترل ارتفاع وجود ندارد تا سیکل مدار فیدبک سرعت روبش را کند کند (تنها عامل تعیین کننده سرعت روبش سرعت عکس العمل لرزانک در تغییر جهتگیری است که در مقایسه با مدار فیدبک بسیار سریعتر است).

محدودیت جدی این روش این است که فقط سطوح نسبتاً هموار را می تواند بررسی کند. از طرفی

بدلیل عدم کنترل ارتفاع ممکن است سوزن در نقاطی به سطح فشار وارد کند که سطح نمونه‌های نرم در این مورد تغییر می‌کند که منجر به کاهش قدرت تفکیک نتایج می‌شود.

روشهای شبه تماسی

همانطور که قبلاً گفته شد به ناحیه بین ناحیه تماسی و غیر تماسی بعلاوه بخش کوچکی از ناحیه تماسی (حدود ۴ آنگستروم تا ۳۰ آنگستروم) " ناحیه شبه تماسی " گویند. از مد شبه تماسی در ادبیات فعلی نانو با واژه های مختلفی نام برده می شود که همگی یک معنی دارند. این واژگان عبارتند از Semicontact Mode، Intermittent Contact Mode و Tapping Mode. شایان ذکر است که ناحیه شبه تماسی، اندکی با ناحیه تماسی همپوشانی دارد. به منظور دستیابی به نسبت سیگنال به نویز حداکثر از مدهای متناوب (A.C.) در این ناحیه استفاده می شود.



شکل ۱۶- دامنه نوسانات تیرک تابعی از فاصله پیزو از سطح است.

حین فرآیند روبش ناحیه نوسانات تیرک به گونه‌ای است که به ناحیه تماسی هم نفوذ می‌کند و در هر دوره تناوب یکبار سطح را لمس می‌کند (تحت نیروی دافعه قرار می‌گیرد). با کاهش ارتفاع پیزوالکتریک تیرک در حال نوسان به سطح نزدیک می‌شود. در این شرایط دامنه اش کاهش می‌یابد و از روی اندازه

کاهش دامنه فاصله پیزو الکترونیک از سطح تعیین می شود.

اختلاف فاز ارتعاشات تیرک با منبع القا کننده ارتعاش وابسته به مشخصات مکانیکی سطح، از قبیل مدول یانگ و سختی است. بنابراین با اندازه گیری اختلاف فاز، مشخصات مکانیکی سطح معلوم می شوند. همچنین ثابت شده است که فرکانس تشدید تیرک در حال ارتعاش بر اثر حرکت در گرادیان نیرو تغییر می کند. در نتیجه اندازه گیری تغییرات فرکانس تشدید، ما را از جزئیات نمودار نیرو بر حسب فاصله سوزن از سطح آگاه می کند.

بر خلاف روش غیر تماسی که سیگنال نیرو بدلیل دوری از سطح کوچک است و منجر به کاهش دقت اندازه گیری می شود سیگنال نیرو در روش شبه تماسی مناسب است. دقت اندازه گیری مدهای شبه تماسی با دقیقترین روشهای تماسی برابری می کند، در عین حال با توجه به ماهیت این روش نیروهای عرضی، که بیشترین آسیب را به نمونهها در مد تماسی وارد می کند، وجود ندارد. همچنین به دلیل مدت زمان بسیار کمتری که سوزن در تماس مؤثر با سطح است (به سطح نیروی دافعه وارد می کند) فشار مؤثر سوزن در این روش از مدهای تماسی کمتر است. همچنین با استفاده از القاگرهای غیر مکانیکی، مانند اعمال میدان مغناطیسی متناوب به تیرکی که یک لایه فرو مغناطیس در پشت آن لایه نشانی شده است، نویز بسیار کمتر می شود و در نتیجه "سیگنال به نویز" افزایش می یابد. در نتیجه با دامنههایی کوچکتر از قبل می توان سیگنال قابل قبولی بدست آورد. استفاده از دامنه های کمتر به معنی کاهش نیروی عمودی سوزن به سطح است. بر این اساس امکان مطالعه سطوح نرم و حساس با دقت های بالا میسر می شود در حالیکه این مساله در مدهای تماسی ممکن نیست.

استفاده از این روش در محیط مایع نیز ممکن است. چرا که اولاً نیروهای موین حذف می شوند که باعث تضعیف شدید تفکیک پذیری اندازه گیری می شوند و ثانیاً در محیط مایع با تغییر PH و غلظت یونها

و ... می توانیم شرایطی را ایجاد کنیم که نیروی سوزن به سطح به کمینه مقدار خود برسد. نتیجه این مساله امکان بررسی سطوح حساستر با دقت اندازه گیری بیشتر می باشد.

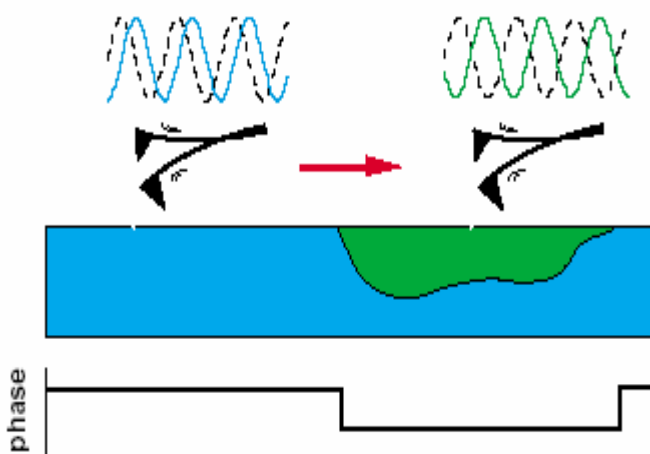
مد دامنه ثابت

همانطور که گفتیم تغییر دامنه ارتعاشات، نسبت به ارتعاشات آزاد، وابسته به بزرگی نیروی مؤثر عمل کننده بر لرزانک (میانگین زمانی نیرو در یک گام روبش سطحی) می باشد. و به جنس سطح در آن نقطه چندان وابسته نیست از طرفی با تقریب بسیار خوبی، بزرگی این نیروی مؤثر با فاصله مؤثر لرزانک از سطح تناظر یک به یک دارد. در نتیجه ثابت ماندن اندازه دامنه در خلال روبش سطحی دلیل بر ثابت ماندن فاصله پیزو الکتریک از سطح حین فرآیند روبش سطحی است. در نتیجه با ثبت مسیر طی شده توسط پیزو الکتریک بوسیله مدار کنترلی، میتوان هندسه سطح را تعیین کرد. مزیت این روش توانایی تهیه نقشه‌هایی با تفکیک پذیری بالا از سطوح نرم و آسیب پذیر می باشد. نقطه ضعف این روش مدت زمان طولانی روبش کامل سطح است، چرا که ارتفاع پیزو الکتریک در هر گام روبش، چندین مرتبه توسط مدار کنترل فیدبک تغییر می کند (به منظور ثابت نگه داشتن دامنه نوسان). هر چه تغییر ارتفاع در گام جدید شدیدتر باشد (مانند پله‌ها) دفعات تغییر ارتفاع افزایش می یابد در نتیجه هر چه تعداد پستی بلندیهای سطح بیشتر و شیب آنها شدیدتر باشد (مانند پله‌ها) مدت زمان مورد نیاز برای روبش کامل سطح به مراتب طولانی تر خواهد بود. البته با صرف نظر کردن از پاره ای از اطلاعات سطحی می توان، با سرعت قابل قبولی، نقشه پستی بلندی‌های مهم و بزرگ سطح را با تفکیک پذیری بالایی معین کرد. روش بکار رفته را مد « خطای شبه تماسی » می گویند. این روش پستی بلندیهای ملایم را آشکار نمی کند.

مد تصویر برداری از اختلاف فاز

در هر گام روبش، وابسته به جنس سطح (مثلاً چسبندگی و مدول یانگ سطح) نمودار نیرو بر حسب

فاصله پیزو از سطح متفاوت است. در این حالت ارتعاشات پیزو نسبت به ارتعاشات تیرک اختلاف فاز خواهند داشت که بزرگی آن به جنس سطح در آن نقطه بستگی دارد. بنابراین از نقشه اختلاف فاز در نقاط مختلف سطح بعنوان عاملی برای تمایز جنس نقاط مختلف سطح استفاده می شود.



شکل ۱۷- تفاوت اختلاف فاز پیزو نسبت به لرزانک در نقاط با جنس متفاوت سطح

همچنین از این نقشه برای افزایش تفکیک پذیری و بهبود سایر نقشه های سطحی از قبیل نقشه نیروی عرضی و اصطکاک، توزیع مقاومت الکتریکی، و در حالت کلی انواع مدهای تعیین مشخصات مکانیکی سطح استفاده می شود.

کاربردها

همانطور که گفتیم دقت بالا، عدم محدودیت در بررسی اغلب سطوح در شرایط محیطی مختلف، عدم نیاز به آماده سازی نمونه در اغلب موارد، سرعت بالای اندازه گیری، تهیه تصاویر سه بعدی و توانایی بررسی انواع خواص سطحی موجب توجه ویژه و رو به رشد به AFM در حوزه های مختلف تکنولوژی کاربردی اعم از الکترونیک، هوا فضا، خودروسازی، علم مواد، بیولوژی، ارتباطات از راه دور، انرژی، داروسازی، لوازم آرایشی، پتروشیمی و شده است.

بطور کلی دلیل استفاده از AFM در حوزه های مختلف تکنولوژی عبارت است از:

۱- بررسی کیفیت ساختار و خواص ادوات ساخته شده

۲- بررسی تحولات ساختار و خواص ادوات با گذشت زمان و در شرایط مختلف

منظور تکنولوژیستها از در پیش گرفتن این اهداف آگاهی از اصول بهینه سازی روشهای ساخت و

پارامترهای این روشها، افزایش کارآیی مجموعه و زیاد تر شدن طول عمر ادوات است.

در ادامه این بخش مثالهایی از کاربرد AFM در حوزه های تکنولوژی ذکر می کنیم.

مطالعه فرآیندهای اصطکاک و تحول ادوات تحت اصطکاک در ابعاد نانومتر

در اصطلاح به علم مطالعه فرآیندهای اصطکاک و سطوح تحت اصطکاک « تریبولوژی»^{۱۷} گفته

می شود، این علم شامل مطالعه نیروی اصطکاک (علم فیزیک)، خوردگی (علم مواد) و روانسازها^{۱۸} (علم

شیمی) می باشد.

جالب توجه اینکه AFM در هر سه این بخشها ایفای نقش می کند و مطالعه سطح را با دقت نانومتر

ممکن می سازد. نحوه استفاده از AFM در بخشهای مختلف این علم عبارتند از: تولید نیروی اصطکاک و

تهیه نقشه اصطکاک در نقاط مختلف (بررسی اصطکاک)، تعیین مورفولوژی و نقشه هندسه و خواص

مختلف سطحی (بررسی خوردگی)، و بررسی چسبندگی و لزجت لایه های روان کننده موجود در سطح (

بررسی نقش روانسازها)

¹⁷ Tribology

¹⁸ Lubricant's

متالورژی و خوردگی ادوات

خصوصیات منحصر به فرد AFM که در بالا ذکر شد موجب استفاده از این روش، برای پیشبرد مقاصد مختلف در متالورژی و خوردگی شده است. بررسی آلیاژها، ساختار و فاز بلوری مواد، روکشهای محافظ فلزی، سطوح تحت شرایط محیطی سخت (حرارت بالا، مواد شیمیایی خورنده، اصطکاک زیاد) و کامپوزیتها مثالهایی از تاثیر AFM در علم متالورژی می باشند.

غشاها و فیلترها

«غشا» به لایه های نازکی گفته می شوند که مخلوطی از مواد را، بوسیله عبوردهی انتخابی یکی از آنها، از هم تفکیک می کند. عوامل تفکیک متفاوت است. مثلاً تفاوت اندازه در جدا سازی ذرات جامد معلق در سیال، تفاوت حل شدن در غشا در جداسازی گاز اکسیژن از نیتروژن، تفاوت بار الکتریکی در جداسازی ویروسها و باکتریها از آب نمونه هایی از این عوامل هستند. بوسیله AFM ساختار متخلخل، عمق سوراخها و خواص سطحی غشاها و فیلترهای ساخته شده یا در حال استفاده را در ابعاد نانومتر می توان مشخص کرد. نهایتاً نتایج بدست آمده در تنظیم بهینه پارامترهای ساخت غشا و فهم نحوه عملکرد و تحول غشا (برای ساخت غشاهای کارآمدتر مبتنی بر مکانیزمهای درک شده) و افزایش طول عمر آن بکار گرفته می شود (چرا که با گذشت زمان مواد بر جای مانده در سوراخهای غشاء باعث از بین رفتن خاصیت جداکنندگی آن می شود).

کنترل کیفیت و بررسی میزان نقص های سطحی در واحدهای حافظه مغناطیسی

با توجه به ابعاد نانومتری واحدهای حافظه AFM وسیله ای ایده آل برای تهیه نقشه سه بعدی از ساختار و توپوگرافی سطحی واحدهای حافظه محسوب می شود. چرا که تهیه تصاویری با این دقت بوسیله روش های

دیگر به سادگی ممکن نیست. طول، عرض، ارتفاع، شیب و همگنی هر کدام از واحدهای حافظه با دقت نانومتر تعیین می شود و نقصهای ساختاری آشکار می شوند. بر این اساس می توان از میزان مطلوبیت روش - های ساخت و همچنین نحوه تحول سلولهای حافظه به مرور زمان بر اثر تماس با هد آگاه شد. در نهایت امکان بهینه سازی فرآیند پولیش سطحی و نحوه استفاده بهینه از روانسازها، در فرآیند تماس هد با واحد حافظه، فراهم می شود.

در جداول صفحه بعد روش AFM با سایر روشهای بررسی ساختار سطوح مقایسه گردیده است

SEM	TEM	STM	AFM	نوع دستگاه مورد مقایسه
نانومتر	آنگستروم (در نوع تفکیک پذیری بالا (HRTEM)	آنگستروم	آنگستروم (بررسی چیدمان اتمی سطوح بوسیله سوزنهای فوق تیز و بسیار سخت)	بیشترین دقت
۴۰۰-۲۰۰ دلار (نوع تفکیک پذیری بالا)	بالای ۵۰۰ دلار (نوع تفکیک پذیری بالا)		۲۰۰-۱۰۰ دلار (نوع تفکیک پذیری بالا)	هزینه
- چندین ساعت برای رسیدن به خلاء بالا مورد نیاز است	- بررسی نمونه های توده ای (Bulk) نیاز به چندین هفته زمان برای نازکسازی نمونه دارد. - نیاز به خلاء بسیار بالا، حداقل زمان تهیه تصویر را چندین ساعت می سازد.	- چندین ساعت برای رسیدن به خلاء بالا مورد نیاز است.	- وابسته به مد از چند دقیقه تا چند ساعت - در حالت عادی نمونه آماده سازی نمی خواهد - برای بررسی پودرها و نمونه های بیولوژیک باید فرآیند تثبیت این مواد به زیر لایه صورت گیرد. - اندازه گیری در محیط خلاء نیاز به مدت زمان تخلیه محفظه دارد.	سرعت اندازه گیری و آماده سازی نمونه

<p style="text-align: center;">محدودیت</p>	<p>- محدودیت بنیادینی بر روی نوع ماده یا محیط آن وجود ندارد و بر حسب شرایط از مد مناسب استفاده می شود.</p> <p>- تنها محدودیت این روش عدم توانایی بررسی ساختار سوراخ‌هایی با عمقی بیش از طول سوزن است (حدود ۱۰ میکرومتر)</p>	<p>- سطح مورد بررسی حتماً باید رسانا باشد.</p> <p>- برای بررسی سطوح عایق باید سطح با لایه نازکی از ماده رسانا پوشانده شود که علاوه بر زمانبر بودن باعث تغییر مورفولوژی می شود و تفکیک پذیری را به چندین نانومتر کاهش می دهد.</p> <p>- وابستگی جریان به عواملی غیر از فاصله سوزن از سطح از جمله چگالی حالات الکترونها، ولتاژبایاس، و شدت جریان (اثرات غیر خطی) موجب پیچیدگی تحلیل و توضیح نتایج می شود .</p>	<p>- سطح مورد بررسی حتماً باید رسانا باشد.</p> <p>- تهیه تصاویر سه بعدی فرآیند سرراست و استاندارد نیست و نیاز به کالیبراسیونهای پیچیده دارد.</p> <p>- برای بررسی سطوح عایق باید سطح با لایه نازکی از ماده رسانا پوشانده شود که علاوه بر زمانبر بودن باعث تغییر مورفولوژی می شود و تفکیک پذیری را به چندین نانومتر کاهش می دهد.</p> <p style="text-align: center;">تصاویر را بصورت دو بعدی تهیه می کند (عمق ندارد)</p>
<p style="text-align: center;">مزیت</p> <p style="text-align: center;">توانمندی و</p>	<p>- امکان عمل دستگاه در محیطهای هوا، خلاء و مایع (در نتیجه امکان بررسی ذرات وموادی که در خلاء تصعید می شوند یا ذرات معلق درمایع)</p> <p>- تصاویر را بصورت سه بعدی تهیه می کند</p> <p>- بررسی جنس نقاط مختلف سطح و توزیع خواص سطحی ممکن است.</p>	<p>- دقت زیر آنگستروم</p> <p>- حساسیت زیاد جریان به فاصله سوزن از سطح [بیشتر از ۹۰٪ جریان الکتریکی گذرنده از سوزن (سیگنال) از تک ملکول نوک سوزن و نزدیکترین نقطه سطح می گذرد که باعث ناچیز بودن جریان بقیه نقاط سطح و کم شدن تداخل اطلاعات ناشی از بقیه نقاط می شود . این مساله به افزایش دقت تعیین فاصله سوزن از سطح می انجامد.]</p>	<p>- ساختار سه بعدی سوراخ‌های عمیق سطح هم قابل بررسی هستند.</p> <p>- بررسی جنس نقاط مختلف سطح و توزیع خواص سطحی ممکن است.</p>

ضمیمه ۱- فهرست SPM های موجود در کشور

Scanning probe Microscopy (SPM)		میکروسکوپ پروب روبشی	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	Solver P47H	مرکز تحقیقات کاتالیست صنعت نفت	۱
عضو	Philips	دانشگاه فیزیک دانشگاه شریف	۲
رزرو	-	مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما	۳

۲-۲- میکروسکوپ روبشی تونلی (STM)

مقدمه

میکروسکوپ روبشی تونلی (STM)^{۱۹} دستگاهی است که برای بررسی ساختار و برخی از خواص سطوح مواد رسانا، بیولوژیک که تا حدی رسانا هستند و همچنین لایه‌های نازک نارسا که روی زیرلایه رسانا لایه‌نشانی شده‌اند، در حد ابعاد زیر نانومتر، بکار می‌رود.

مبنای اندازه‌گیری هندسه و خواص سطحی در این دستگاه بر این واقعیت استوار است که هرگاه فاصله یک سوزن تیز رسانا از یک سطح رسانا حدود چند آنگستروم^{۲۰} باشد (متصل نشوند) و اختلاف ولتاژی به بزرگی حدود چند ده میلی ولت به آن اعمال شود جریان الکتریکی حدود چند نانوآمپر بین سوزن و سطح برقرار می‌شود. به این پدیده در اصطلاح «جریان تونل زنی»^{۲۱} گفته می‌شود. این پدیده تنها در سایه مکانیک کوانتومی روی می‌دهد چرا که الکترونها در انتقال از سوزن به سطح و برعکس از ناحیه‌ای می‌گذرند که انرژی پتانسیل الکترون از انرژی کل آن بزرگتر است (ناحیه بین سوزن و سطح). مقدار جریان الکتریکی تابعی از فاصله سوزن از سطح، شکل و جنس سوزن، هندسه و جنس سطح، و اختلاف ولتاژ سوزن و سطح می‌باشد. در دستگاه STM این سوزن تیز رسانا به بازوهای پیزوالکتریکی متصل است که بوسیله آنها سوزن به هر نقطه دلخواه از سطح با فاصله دلخواه از آن نقطه منتقل می‌شود و امکان بررسی خواص آن نقطه از سطح فراهم می‌شود. در تعیین خواص نقاط مختلف سطح از STM به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم استفاده می‌شود. در واقع در تعیین خواصی که مستقیماً از روی تغییرات جریان تونلی بر حسب فاصله سوزن از سطح و اختلاف ولتاژ اعمال شده استنتاج می‌شوند از STM بصورت مستقیم استفاده شده است. خواصی از سطح

¹⁹ - Scanning Tunneling Microscopy

²⁰ - یک آنگستروم برابر ۰/۱ نانومتر است

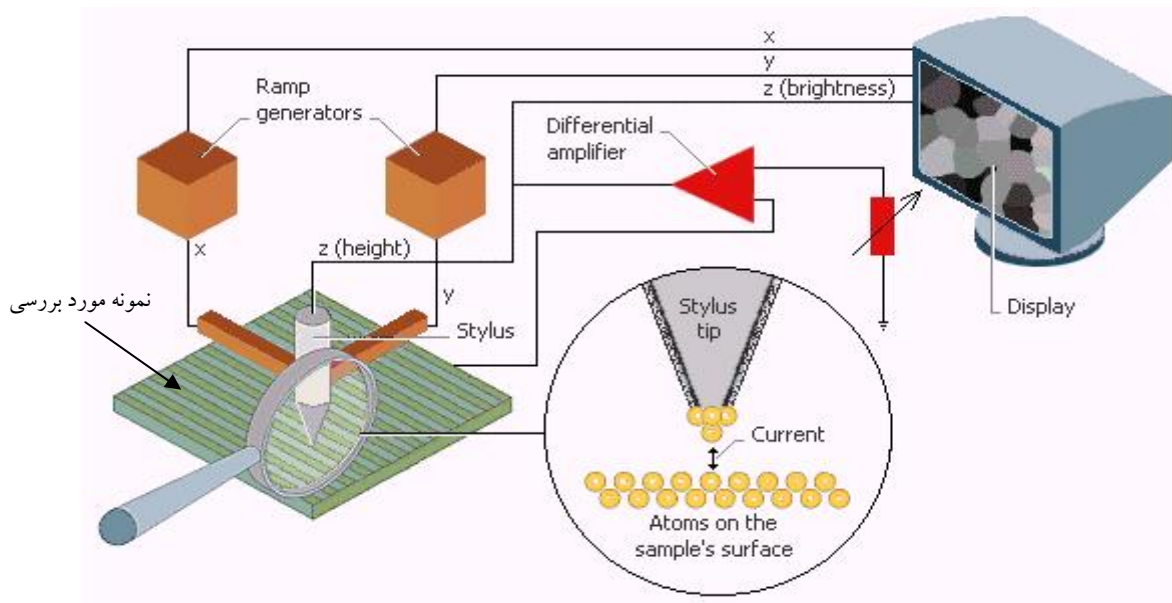
²¹ - Tunneling Current

که بطور مستقیم توسط STM تعیین می‌شوند عبارتند از توپوگرافی هندسی سطح، تابع کار نقاط مختلف سطح، چگالی حالات انرژی نقاط مختلف سطح، ترازهای ارتعاشی نقاط مختلف سطح، حوزه‌های مغناطیسی سطوح و مغناطش آنها.

در دسته دیگری از روش‌های تعیین خواص سطحی، از جریان تونلی برای تحریک الکترونها یک نقطه از سطح استفاده می‌شود. در این حالت بطور موقت برخی از خصوصیات آن نقطه از سطح تغییر می‌کند که باعث می‌شود این سطوح توسط روش‌های دیگر اسپکتروسکوپی (مانند اسپکتروسکوپی رامان، لومینسانس) قابل شناسایی شوند. بعنوان مثال آشکار سازی انرژی فوتون‌های لومینسانس (فوتونهایی که در بازگشت الکترونها تحریک شده بر اثر جریان تونلی به ترازهای پایینتر تولید می‌شوند) بعنوان اثر انگشت ترازهای انرژی آن نقطه از سطح محسوب می‌شود. همچنین جریان موضعی تونلی باعث افزایش یک میلیون برابری سطح مقطع رامان می‌شود که با اسپکتروسکوپی رامان آشکار سازی خصوصیات آن نقطه از سطح ممکن می‌شود. در بخش‌های بعدی کاربردهای مختلف مستقیم و غیرمستقیم STM در مطالعه و تعیین خواص سطوح با تفصیل بیشتری بیان خواهد شد.

نگاهی اجمالی به اصول کلی عملکرد STM

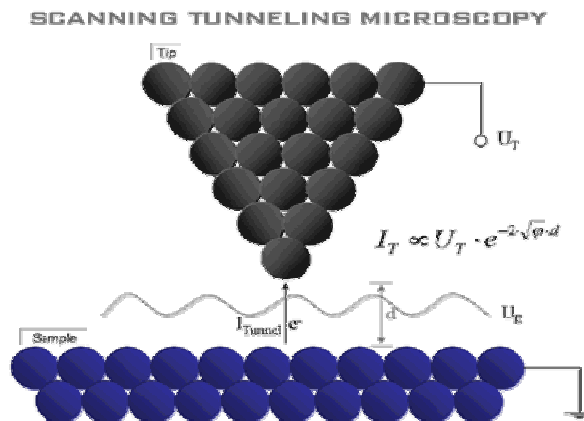
شکل روبرو بطور نمادین اجزای اصلی دستگاه STM را نشان می‌دهد.



شکل ۱) نمایش نمادین اجزای اصلی و اصول عملکرد دستگاه STM

اصول کلی کار STM بدین صورت است که یک سوزن^{۲۲} بسیار ظریف و نوک تیز رسانا به یک بازوی پیزوالکتریک متصل شده است. به منظور تنظیم مکان سوزن نسبت به سطح نمونه مورد بررسی با اعمال اختلاف ولتاژهای مناسب به پیزوالکتریک^{۲۳} (ها) در راستاهای $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ سوزن را به هر نقطه دلخواه از فضای سه بعدی، با دقت آنگستروم، می توان منتقل کرد. برای تهیه نقشه خصوصیات یک ناحیه از سطح سوزن به بالای تک تک نقاط سطح منتقل می شود (به این کار در اصطلاح «رویش سطحی»^{۲۴} گفته می شود). در این حالت در یک ارتفاع معین اختلاف ولتاژ خاصی بین سطح نمونه و سوزن رسانا اعمال می شود و جریان الکتریکی تونلی اندازه گیری می شود. وابسته به مد مورد استفاده STM اینکار ممکن است در ارتفاعهای متعدد و با اختلاف ولتاژهای متعدد تکرار شود. برای تنظیم ارتفاع از یک مدار فیزیک کنترلی الکترونیکی استفاده می شود و در هر گام رویش سطحی فرمان تغییر ارتفاع توسط این مدار به دفعات صادر می شود تا ارتفاع سوزن در محدوده مناسب قرار گیرد.

همانطور که قبلاً گفته شد. اندازه این جریان تابعی از جنس سطح، هندسه سطح، فاصله سوزن از سطح و اختلاف ولتاژ اعمال شده می باشد. بنابراین بررسی اندازه جریان ما به خصوصیات سطح و ارتفاع سوزن از سطح رهنمون می شود.



²² - Tip

²³ - پیزو الکتریکها نوعی سرامیک هستند که با اعمال اختلاف ولتاژهای معمولی به دو سر آنها طولشان از مرتبه یک آنگستروم تغییر می کند. از این مواد برای جابجاییهای بسیار دقیق استفاده می شود.

²⁴ - Scanning

در بخش بعدی جزئیات عملکرد STM در مدهای مختلف و منطق کسب اطلاعات از مشخصات سطح در مد مربوطه را بطور مختصر مورد بررسی قرار می گیرد.

روش‌های مبتنی بر استفاده مستقیم از STM در تعیین مشخصات سطوح

در دماهای پایین و در ولتاژهای معمولی ارتباط بین جریان تونلی و مشخصات سوزن و فاصله بین آنها بصورت $I_T = F(V) \times \exp(-2kz)$ می باشد که z ارتفاع سوزن از سطح، k ثابت نمایی تابعی از «تابع کار»²⁵ سوزن و سطح و F تابعی از چگالی حالات انرژی الکترونیهای سطح است.

بر این اساس با ثابت قرار دادن برخی از این پارامترها امکان بررسی مقدار یا نحوه تغییرات پارامترهای دیگر فراهم می شود. به عنوان مثال در ولتاژ ثابت با اندازه گیری جریان تونلی در ارتفاع‌های مختلف k تعیین می شود. بعنوان مثال دیگر حالتی را در نظر می گیریم که جنس و چگالی حالات انرژی الکترونیها در نقاط مختلف یکسان²⁶ (LDOS) است. یعنی k و تابع F در تمام نقاط سطح یکی خواهد بود. در این صورت ثابت ماندن جریان، ثابت بودن فاصله سوزن از سطح را تضمین می کند و در نتیجه توپوگرافی هندسی سطح معلوم می شود.

مثال دیگر حالتی است که درصدد کسب اطلاع از ترازهای انرژی یا چگالی حالات انرژی الکترونیها در یک نقطه از سطح باشیم. در حالت اخیر با ثابت کردن مکان سوزن نسبت به سطح و بررسی تغییرات جریان تونلی بر حسب ولتاژ از تابع F آگاه می شویم. با توجه به اینکه F خود تابعی از ترازهای انرژی و LDOS الکترونیها است، آگاهی از F معادل آشکارسازی ترازهای انرژی و LDOS الکترونیهاست.

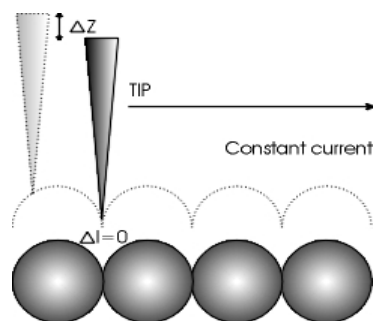
در ادامه جزئیات عملکرد STM در مدهای مختلف و منطق کسب اطلاعات از مشخصات سطح در مد مربوطه با تفصیل بیشتری مطرح می شود.

مد جریان ثابت

²⁵ - Work Function

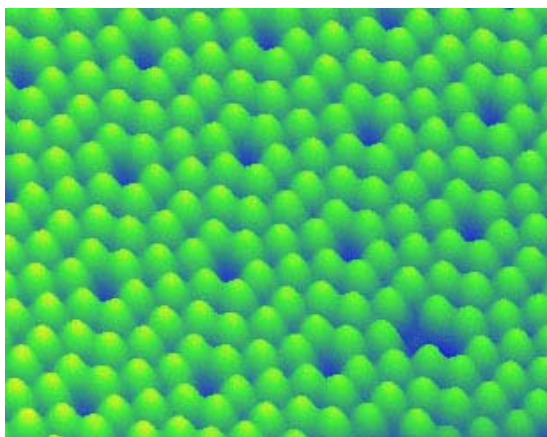
²⁶ - Local Density Of States

در صورتی که جنس سطح [و چگالی حالات انرژی الکترونها] در نقاط مختلف سطح یکسان باشد این روش فرآیند مطمئنی برای تعیین توپوگرافی هندسی سطح مواد، با دقت آنگستروم، محسوب می شود. در این روش در هر گام روبش سطحی ارتفاع سوزن از سطح به اندازه ای تنظیم می شود که جریان تونلی به مقدار معین برسد. از طرفی با توجه به فرض یکسان بودن جنس سطح (و چگالی حالات انرژی الکترون ها) در نقاط مختلف سطح مقدار جریان تونلی تنها تابعی از ارتفاع سوزن از سطح خواهد بود. بنابراین تحت این شرایط، حین فرآیند روبش سطحی، ثابت بودن جریان تونلی به معنی ثابت بودن ارتفاع سوزن از سطح می باشد. در نتیجه با ثبت مسیر پیزوالکتریک حین فرآیند روبش سطحی از توپوگرافی هندسی سطح مطلع می شویم.

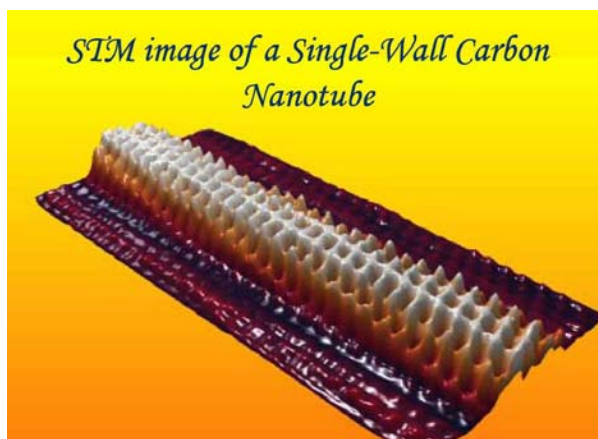


شکل ۲) مسیر سوزن در مد جریان ثابت

در صورتی که جنس سطح و چگالی حالات انرژی الکترونها در نقاط مختلف سطح یکسان نباشد یا از یکسان بودن آنها اطمینان نداشته باشیم، روش اخیر نتایج مطمئنی را بدست نخواهد داد. در زیر تصاویر بدست آمده توسط STM از ساختار اتمی یک نانوتیوب و همچنین سطح سیلیکون را مشاهده می کنید.



شکل ۴) ساختار اتمی سطح سیلیکون بدست آمده توسط STM.

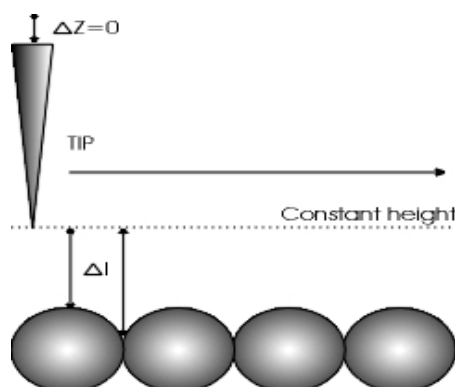


شکل ۳) ساختار اتمی یک نانوتیوب تک جداره بدست آمده توسط STM

مد ارتفاع ثابت

این مد روش سریعی برای تعیین توپوگرافی هندسی سطح می‌باشد. در اختلاف ولتاژ ثابت ارتباط جریان تونلی بر حسب فاصله سوزن از سطح مطابق رابطه $I_T \sim \exp(-2kz)$ می‌باشد که z نشانگر فاصله سوزن از سطح و k ثابتی است که به جنس سطح و جنس و شکل سوزن بستگی دارد. در نتیجه با آگاهی از اندازه جریان تونلی علی‌الاصول می‌توانیم از فاصله سوزن از سطح آگاه شویم.

با توجه به مطالب بالا اگر ارتفاع پیزوالکتریک نسبت به افق حین فرآیند روبش ثابت باشد در نقاط مختلف جریان‌های تونلی مقدار متفاوتی خواهد داشت. در نتیجه از روی رابطه بالا فاصله سوزن از سطح در نقاط بدست می‌آید که به معنی معلوم شدن توپوگرافی هندسه سطح می‌باشد.



شکل ۵) مسیر سوزن در مد ارتفاع ثابت

مزیت مد «ارتفاع ثابت» به مد «جریان ثابت» سرعت بالای فرآیند اندازه‌گیری است چرا که برخلاف مد «جریان ثابت» مدار فیدبک نقشی در کنترل ارتفاع ایفا نمی‌کند و در نتیجه تأخیر زمانی وابسته به سیکلهای متعدد مدار فیدبک وجود نخواهد داشت. محدودیت این مد لزوم همواری بالای سطح مورد بررسی و اطمینان از این مسأله است چرا که برای بدست آمدن سیگنال مناسب، جریان تونلی، فاصله سوزن از سطح باید در محدوده چند آنگستروم باقی بماند. از طرفی در صورت ناهمواری زیاد سطح حین فرآیند روبش سطحی، سوزن به سطح گیر می‌کند و سطح و سوزن تخریب می‌شوند.

$$U_t \approx \sqrt{2m_e(u_s + u_t)} / h k \quad U_s \text{ تابع کار سطح می‌باشد.}$$

مد نقشه برداری از تابع کار سطح

همانطور که در بخش قبل گفتیم در اختلاف ولتاژ ثابت جریان بر حسب فاصله بطور نمایی افت می کند.

$(I_T \sim \exp(-2kz))$ که ارتباط ثابت افت k با تابع کار سطح و سوزن تقریباً بصورت:

$$K \approx \sqrt{2m_e(U_s + U_t)} / hk$$

می باشد که U_s , U_t تابع کار سوزن و سطح می باشد و m_e و h به ترتیب جرم الکترون و ثابت پلانک

است. با مشتق گیری از رابطه I می توان به رابطه زیر رسید:

$$\frac{U_s + U_t}{2} = 0.95 \left(\frac{\Delta I_t / \Delta Z}{I_t} \right)^2$$

اگر تابع کار سوزن U_t معلوم باشد آنگاه با اندازه گیری سمت راست رابطه بالا تابع کار سطح U_s معلوم

می شود. برای این کار در هر گام روبش سطحی در دو نقطه با ارتفاع نزدیک به هم جریان تونلی I_t اندازه گرفته می شود.

همانطور که گفته شد رابطه I رابطه ای تقریبی است و عملاً در بسیاری مواد تابع کار سطح U_s بدست

آمده از این روش اندکی بزرگتر از مقدار واقعی است، با وجود این نتایج بدست آمده اطلاعات کیفی مفیدی از نقشه تابع کار سطح محسوب می شود.

تعیین نقشه "چگالی حالات انرژی الکترونها" در نقاط مختلف سطح

در این مد مکان و ارتفاع سوزن در یک نقطه از فضا ثابت می شود و تغییر نمی کند. سپس با تغییر دادن

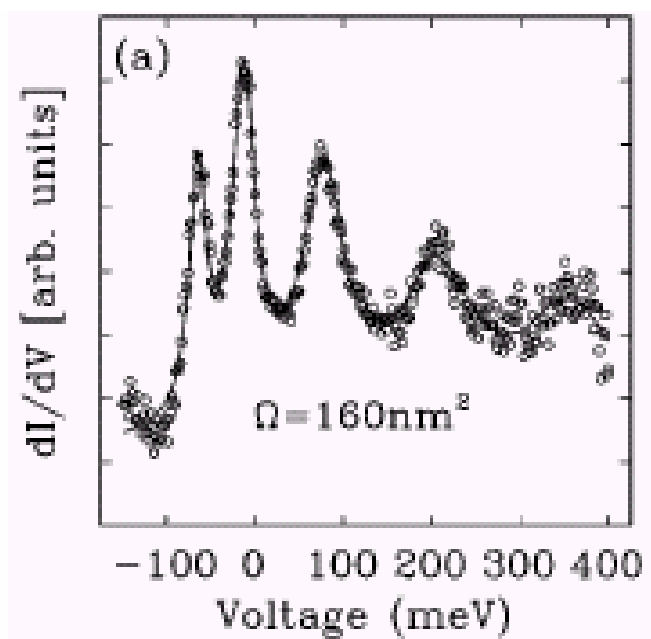
اختلاف ولتاژ، جریان تونلی را اندازه می گیرند. در نتیجه تابع $F (I_T \propto F(V))$ مشخص می شود. همانطور که

در مقدمه این فصل اشاره شد F تابعی از چگالی حالات انرژی الکترونها (LDOS) در آن نقطه از سطح است

. در نتیجه اصولاً LDOS از F قابل استنتاج است. می توان نشان داد که تحت شرایطی چگالی حالات انرژی

در نزدیکی انرژی فرمی (با انرژی کمی بیشتر یا کمی کمتر) از رابطه ذیل بدست می آید.

$$\text{DOS}(E_f - eV) \propto \frac{dI_T}{dV} \propto \frac{df}{dV}$$

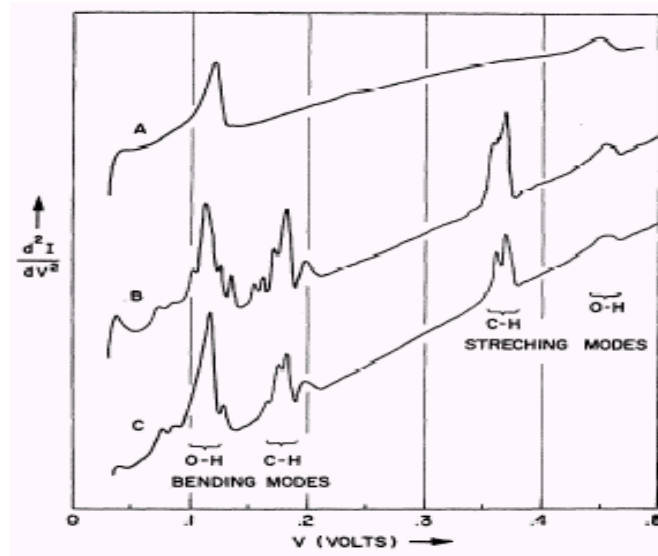


شکل ۶) نمونه‌ای از چگالی حالات انرژی الکترونی (LDOS) یک نقطه از سطح.

مد سنجش نقشه "ترازهای انرژی ارتعاشی الکترونها" در نقاط مختلف سطح

مشابه حالت قبل در این مد مکان و ارتفاع سوزن در یک نقطه از فضا ثابت می‌شود و تغییر نمی‌کند. سپس با تغییر دادن اختلاف ولتاژ، جریان تونلی اندازه‌گیری می‌شود. در نتیجه تابع F ($I_t \propto F(V)$) مشخص می‌شود همانطور که در مقدمه این فصل گفته شد F تابعی از ترازهای انرژی الکترونها در آن نقطه از سطح است. در نتیجه علی‌الاصول ترازهای انرژی الکترونها از F قابل استنتاج است. می‌توان نشان داد که ترازهای جاذب انرژی جریان الکترونها تونلی (برخورد غیر الاستیک) منجر به بروز پیک‌هایی در منحنی $\frac{d^2 I_T}{dV^2}(V)$ می‌شود، ولتاژهایی که پیک‌ها در آنها مشاهده می‌شوند بیانگر بزرگی ترازهای جاذب انرژی می‌باشد)

در میان ترازهای جاذب انرژی ترازهای ارتعاشی در محدوده انرژیهای بررسی شده قرار می‌گیرند (ولتاژهای معمولی) و پیکهای دیده شده عملاً ترازهای ارتعاشی می‌باشد.



شکل ۷) نمودار مشتق دوم جریان نسبت به ولتاژ بر حسب ولتاژ برای سه نقطه سطحی A، B، و C

(همانطور که دیده می شود در ماده A پیکهای ترازهای ارتعاشی مربوط به ترکیبات C-H دیده نمی شود.)

۲-۳- میکروسکوپی نوری میدان نزدیک روبشی (SNOM)

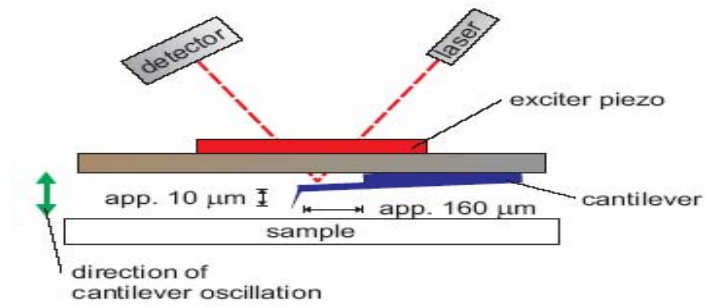
اساس کار دستگاه‌های میکروسکوپی نوری میدان نزدیک روبشی^{۲۸} در سال ۱۹۷۲ توسط Ash و Nicholls کشف شد. ولی اولین دستگاه میکروسکوپی نوری میدان نزدیک روبشی در سال ۱۹۹۱ توسط Betzing ساخته شد. این دستگاه در حقیقت بسیار شبیه دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) می‌باشد تا میکروسکوپ‌های نوری.

دستگاه SNOM تصویر بسیار خوبی از توپوگرافی نمونه با قدرت تفکیک عمودی خوبی به ما می‌دهد. تفاوت دستگاه AFM و SNOM در پروب آنها برای روبش سطح می‌باشد. نوک دستگاه AFM از سیلیکون ساخته شده است. در حالی که نوک دستگاه SNOM از یک فیبر نوری تشکیل شده است. بر خلاف دستگاه AFM نوک دستگاه SNOM علاوه بر تعیین توپوگرافی سطح برای روشن کردن نمونه نیز به کار می‌رود. در شکل (۱) پروب دستگاه AFM و SNOM مقایسه شده‌اند.

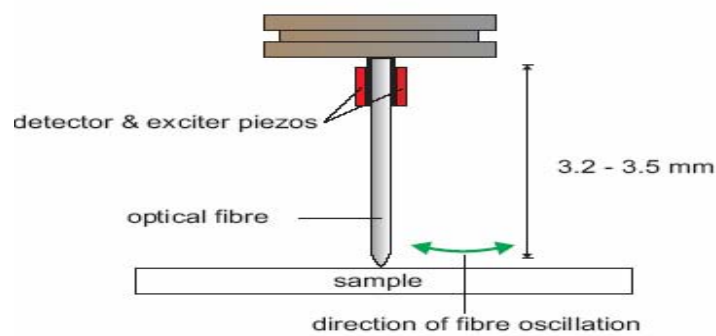
بر خلاف دستگاه AFM، دستگاه SNOM فقط در حالت غیر تماسی کار می‌کند. در SNOM فاصله بین نوک پروب تا سطح نمونه با میزان میرایی نوسان پروب اندازه گیری می‌شود.

ساختار یک دستگاه SNOM در شکل (۲) نشان داده شده است. به نمونه توسط فیبر نوری، نور تابیده می‌شود. نور بازگشت شده از نمونه توسط یک فیبر دیگر جمع می‌شود. با استفاده از این ساختار می‌توان قابلیت بازتاب و یا فتولومینسانس نمونه‌ها را علاوه بر توپوگرافی نمونه بدست آورد. یک کاربرد دیگر دستگاه SNOM اندازه گیری انتشار نور از کریستال‌های فتونیک و یا هدایت امواج در ساختارهای لیزری می‌باشد [۱].

²⁸ Scanning Near Field Optical Microscopy

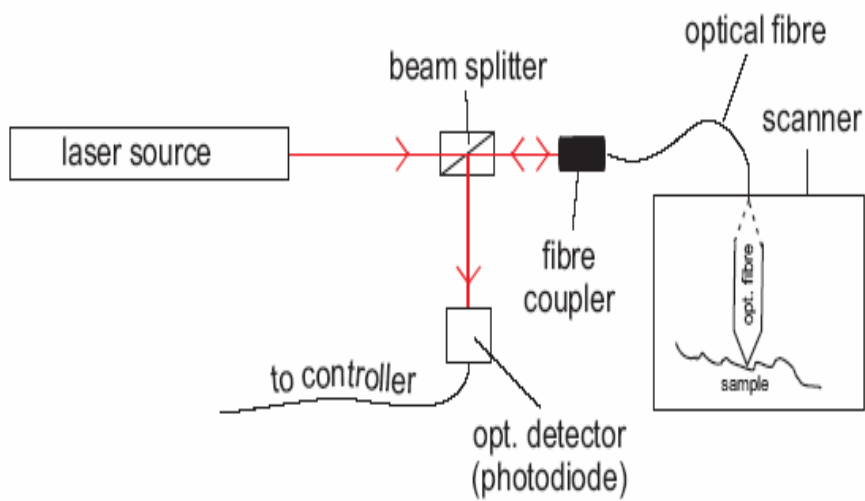


(a) AFM-Probe



(b) SNOM-Probe

شکل ۱- مقایسه پراب دستگاه AFM و SNOM.



شکل ۲- ساختار یک دستگاه SNOM

کاربردها [۲]

۱- تهیه تصاویر با قدرت تفکیک بالا از سلولها

۲- بررسی ساختار فازها در پلیمرهای لایه‌ای

۳- بررسی ساختار داخلی ژل‌های پلیمری

۴- شکل دهی پلیمر توسط میکروسکوپ نوری میدان - نزدیک

۵- اسپکتروسکوپی تک مولکولها توسط SNOM

مراجع

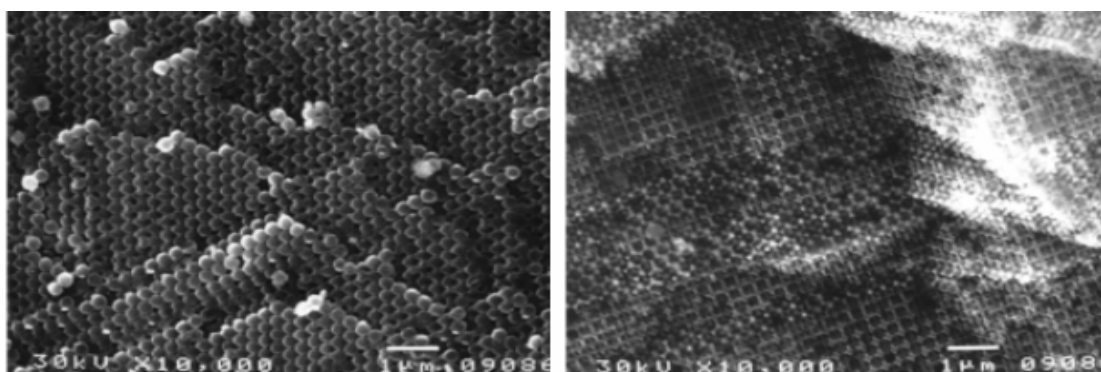
- 1- www.twinson.com.cn/downloads/smtz/dme/snom/snom.pdf
- 2- www.lot-oriel.com/pdf_uk/all/wit_ratliver.pdf

ضمیمه ۱- فهرست مدل‌های جدید دستگاه SNOM

اسم	مدل	شرکت	کشور	قدرت تفکیک
SNOM	Multi view 1000	Nanonics Imaging Ltd	اسرائیل	۵۰ نانومتر
SNOM	Multi view 2000	Nanonics Imaging Ltd	اسرائیل	۵۰ نانومتر
SNOM	Cryo view 2000	Nanonics Imaging Ltd	اسرائیل	۵۰ نانومتر
SNOM	Biolaser SNOM	Triple - O	آلمان	۱۰۰ نانومتر
SNOM	Alpha SNOM	Witec	آلمان	۱۰۰ نانومتر
SNOM	Aurora -3	Veeco	آمریکا	۲۰ نانومتر
SNOM	Solver SNOM	NT-MDT	روسیه	۵۰ نانومتر

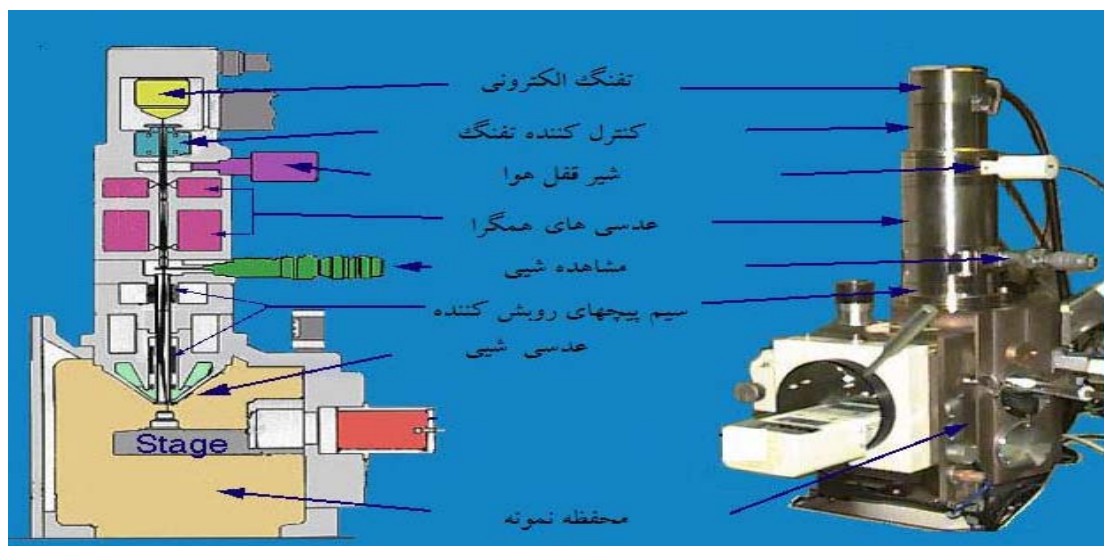
۲-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۹} (SEM)

در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز مانند TEM، یک پرتو الکترونی به نمونه می تابد.



شکل ۵-۱- تصویر الکترونی روبشی سطح یک فلز با مقیاس یک میکرون [۱]

اجزاء اصلی و حالت کاری یک SEM ساده در شکل ۵-۲ نشان داده شده است.



شکل ۵-۲- نمودار شماتیکی اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۲]

²⁹ -Scanning Electron microscopy

منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) معمولاً از نوع انتشار ترمیونیکی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما استفاده از منابع گسیل میدان برای قدرت تفکیک بالاتر، افزایش یافته است معمولاً الکترون‌ها بین ۱-۳۰ KeV شتاب داده می‌شوند. سپس دو یا سه عدسی متمرکزکننده پرتو الکترونی را کوچک می‌کنند، تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۱۰-۲ nm است.

استفاده‌های عمومی

۱- تصویر گرفتن از سطوح در بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰،۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نمونه)

۲- در صورت تجهیز به آشکارساز back Scattered میکروسکوپ‌ها قادر به انجام امور زیر خواهند بود:
 (a) مشاهده مرزدانه، در نمونه‌های حکاکی نشده، (b) مشاهده حوزه‌ها (domains) در مواد فرومغناطیس،
 (c) ارزیابی جهت کریستالوگرافی دانه‌ها با قطرهایی به کوچکی ۲ تا ۱۰ میکرومتر، (d) تصویر نمودن فاز دوم روی سطوح حکاکی نشده (در صورتی که متوسط عدد اتمی فاز دوم، متفاوت از زمینه باشد).

۳- با اصلاح مناسب میکروسکوپ می‌توان از آن برای کنترل کیفیت و بررسی عیوب قطعات نیمه‌هادی استفاده نمود.

نمونه‌هایی از کاربرد

- ۱- بررسی نمونه‌هایی متالوگرافی، در بزرگنمایی بسیار بیشتر از میکروسکوپ نوری
- ۲- بررسی مقاطع شکست و سطوح حکاکی عمیق، که مستلزم عمق میدانی بسیار بزرگتر از حد میکروسکوپ نوری است.
- ۳- ارزیابی جهت کریستالوگرافی اجرایی نظیر دانه‌ها، فازهای رسوبی و دندریت‌ها بر روی سطوح

آماده شده برای کریستالوگرافی

۴- شناسایی مشخصات شیمیایی اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونه‌ها، برای مثال، آخال‌ها،

فازهای رسوبی و پلیسه‌های سایش

۵- ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه‌ها در فاصله‌ای به کوچکی $1 \mu\text{m}$

۶- بررسی قطعات نیمه‌هادی برای آنالیز شکست، کنترل عملکرد و تأیید طراحی نمونه‌ها

نمونه‌ها

اندازه: محدودیت اندازه توسط طراحی میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی موجود تعیین می‌شود.

معمولاً نمونه‌هایی به بزرگی ۱۵ تا ۲۰ سانتیمتر را می‌توان در میکروسکوپ قرار داد ولی نمونه‌های ۴ تا ۸

سانتیمتر را می‌توان بدون جابجا کردن نمونه بررسی کرد.

آماده‌سازی: مواد غیرهادی معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. باید

بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم هادی نظیر

رنگ آلومینیوم پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب،

محلول‌های پاک‌کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی مانده باشند.

آنالیز شیمیایی در میکروسکوپ الکترونی

هر گاه الکترون‌هایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد برخورد کنند، موجب تولید اشعه X مشخصه

اتم‌های موجود در نمونه می‌شوند.

به هنگام بحث در مورد تشکیل تصویر در SEM و TEM این پرتوهای X تا حد زیادی نادیده گرفته

می‌شود. اگر چه، با این کار از حجم عظیمی از اطلاعات صرف نظر می‌شود با این حال دانشمندان در دهه

۱۹۵۰ متوجه این نکته شدند و از آن زمان میکروسکوپ‌های الکترونی به طور فزاینده‌ای برای میکروآنالیز (microanalysis) استفاده می‌شوند. عبارت میکروآنالیز به این معنی است که آنالیز می‌تواند بر روی مقدار بسیار کوچکی از نمونه، یا در بیشتر موارد بر روی قسمت بسیار کوچکی از یک نمونه بزرگتر، صورت گیرد. از آنجا که با روش‌های معمولی شیمیایی و طیف‌نگاری نمی‌توان این کار را انجام داد، میکروآنالیز در میکروسکوپ الکترونی به صورت ابزار مهمی برای تشخیص خصوصیات انواع مواد جامد درآمده است.

اصولاً دو چیز را می‌توان از طیف پرتو X منتشر شده توسط هر نمونه تعیین نمود. اندازه گیری طول موج (یا انرژی) هر پرتو X مشخصه منتشر شده امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه یا انجام آنالیز کیفی را میسر می‌سازد. اندازه گیری تعداد هر نوع پرتو X منتشر شده در هر ثانیه، تعیین مقدار حضور عنصر در نمونه یا انجام آنالیز کمی را امکان‌پذیر می‌سازد شرایط لازم برای نمونه و دستگاه جهت آنالیز کمی به گونه‌ای است که گذر از مرحله آنالیز کیفی به کمی به آسانی میسر نخواهد بود.

محدودیت‌ها

۱- کیفیت تصویر سطوح تخت، نظیر نمونه‌هایی که پولیش و حکاکی متالوگرافی شده‌اند، معمولاً در بزرگنمایی کمتر از ۳۰۰ تا ۴۰۰، برابر به خوبی میکروسکوپ نوری نیست.

۲- قدرت تفکیک حکاکی بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری است، ولی پایین‌تر از میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ عبوری روبشی است.

مراجع

^۱ - E D Specht, A Goyal, D F Lee, F A List, D M Kroeger, M Paranthaman, R K Williams and D K Christen, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 945-949.

^۲ - <http://mse.iastate.edu/microscopy/chamber.html>

ضمیمه ۱- فهرست SEM های موجود در کشور

Scanning Electron Microscopy (SEM)		میکروسکوپ الکترونی روبشی	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	XL30 / TMP	دانشگاه سمنان آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی	۱
عضو	JSM840A	دانشگاه بوعلی سینای همدان آزمایشگاه مواد و میکروسکوپ الکترونی	۲
عضو	HHS-2R	دانشگاه تهران مرکز تحقیقات بیوشیمی و بیوفیزیک	۳
عضو	LEO-1450VP	دانشگاه فردوسی مشهد آزمایشگاه مرکزی	۴
عضو	-	دانشگاه صنعتی اصفهان آزمایشگاه مواد	۵
عضو	S-360	پژوهشگاه مواد و انرژی	۶
عضو	MV2300	دانشگاه صنعتی سهند آزمایشگاه مواد نانو ساختار	۷
عضو	XL-30	دانشگاه تربیت مدرس بخش مواد	۸
عضو	S-360	دانشگاه علوم پزشکی تهران آزمایشگاه فارماکولوژی	۹
عضو	-	مرکز تحقیقات بیولوژی ابن سینا	۱۰

ردیف	دانشگاه	مدل	نوع عضویت
۱۱	شرکت لعاب مشهد مؤسسه تحقیقاتی پر طاووس	S-360	عضو
۱۲	پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران آزمایشگاه عمومی و مرکزی	S-360	عضو
۱۳	دانشگاه صنعتی شریف آزمایشگاه ساختار و مواد	JDM-35	عضو
۱۴	پژوهشگاه صنعت نفت آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی	S-360	عضو
۱۵	دانشگاه علم و صنعت ایران آزمایشگاه دانشکده مواد	S-360	عضو
۱۶	دانشگاه تهران آزمایشگاه متالورژی و مواد	S-360 MV2300	رزرو
۱۷	مرکز تحقیقات نسوز آذر	S-360	رزرو

ضمیمه ۲- فهرست مدل‌های جدید SEM

Scanning electron Microscopy(SEM)		میکروسکوپ الکترونی روبشی	
قابلیت های جدید	شرکت و کشور سازنده	مدل	ردیف
3.5nm	ژاپن JEOL	JSM-5510	۱
3.5nm	ژاپن JEOL	JSM-6060	۲
3.0nm	ژاپن JEOL	JSM-6380	۳
3.0nm	ژاپن JEOL	JSM-6480	۴
HV 3.5nm LV 4.5nm	ژاپن JEOL	JSM-5510LV	۵
HV 3.5nm LV 4.0nm	ژاپن JEOL	JSM-6060LV	۶
HV 3.0nm LV 4.0nm	ژاپن JEOL	JSM-6380LV	۷
HV 3.0nm LV 4.0nm	ژاپن JEOL	JSM-6480LV	۸
1.0nm 2.2nm (1kV)	ژاپن JEOL	JSM-6700F	۹
1.0nm (15kV) 1.5nm (1kV) 0.8nm (30k STEM)	ژاپن JEOL	JSM-7401F	۱۰
0.6nm (5kV) 1.0nm (1kV) 1.0nm (15kV) 0.7nm (1kV) GB mode	ژاپن JEOL	JSM-7700F	۱۱
1.0nm 2.2nm (1kV)	ژاپن JEOL	JSM-7700F	۱۲

۲-۵- میکروسکوپ الکترونی محیطی³⁰ (ESEM)

محدودیت‌های روش مطالعه با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) به خوبی شناخته شده‌اند به عنوان مثال حتی در نمونه‌هایی که دارای پوشش با هدایت الکتریکی بالا هستند بر روی سطوح شکست یا در مواد متخلخل و فوم‌ها تجمع بار مشاهده می‌شود. این تجمع بار می‌تواند باعث کاهش کیفیت تصویربرداری شود. علاوه بر این، پسماندهای آلی انواع چسب‌ها و بایندها مثل روغن، مواد روانساز و دیگر مواد افزودنی ممکن است در خلأ بالا تبخیر شده و تصویرسازی نمونه را با مشکل مواجه نماید. در این موارد می‌توان از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی استفاده نمود [۱].

اساس کار [۲]

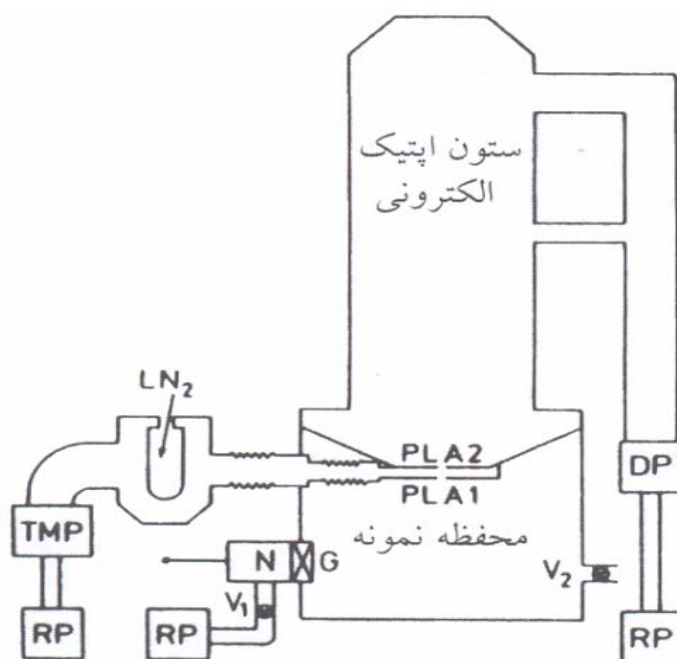
میکروسکوپ الکترونی محیطی نیز مانند تمامی انواع میکروسکوپ‌های الکترونی دارای یک منطقه خلأ برای تولید و متمرکز کردن پرتو الکترونی می‌باشد که همیشه در فشار کمتر از 10^{-9} pa قرار دارد. به علاوه یک منطقه با فشار بالا (بیش از 60kpa) مورد نیاز است که البته این دو ناحیه باید به نحو مطلوب و توسط یک تکنیک ویژه از یکدیگر مجزا گردند. این کار یا توسط فیلم‌های پنجره عبور الکترون^{۳۱} و یا توسط دریچه‌های کوچک محدودکننده گاز^{۳۲} فشار انجام می‌پذیرد. در ESEM به دلیل بهره‌گیری از ولتاژهای

³⁰ -Environmental Scanning Electron Microscopy

³¹ -electron ion window film

³² - pressure-limiting aperture, PLA

شتاب دهنده بسیار پایین تر، فقط دریچه های محدودکننده به کار گرفته می شود. شکل ۱ به ساده ترین بیان، این سیستم کاری را نشان می دهد. حداقل دو دریچه برای محدود کردن مؤثر فشار ایجاد شده در ستون الکترون اپتیکی مورد نیاز می باشد. جریان گاز از میان اولین دریچه محدودکننده فشار ESEM از طریق سیستمی از لوله ها و پمپ ها به بیرون پمپ می شود و فقط بخش کوچکی از گاز از طریق دومین دریچه محدودکننده فشار (PLA_1) نشت می کند. بقیه پمپ ها و سوپاپ های نشان داده شده برای نگه داشتن فشار مورد نیاز در محفظه نمونه و همچنین برای تسهیل انتقال نمونه به داخل و خارج از سیستم به کار گرفته می شوند.



شکل ۱ - شکل شماتیک ساده یک سیستم با دو پمپ. PLA_1 = اولین دریچه محدودکننده، PLA_2 = دومین دریچه

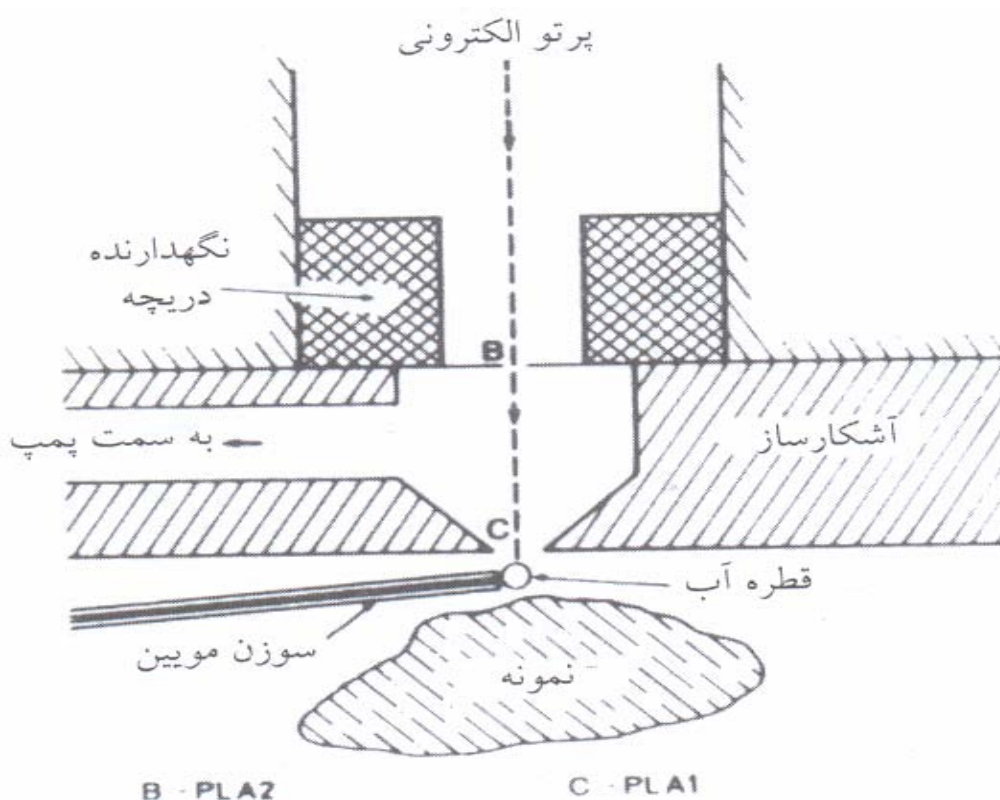
محدودکننده، RP (rotary pump) = پمپ روتاری، DP (diffusion pump) = پمپ دیفیوژیونی، TMP = پمپ

توربو مولکولار، LN_2 = تله نیتروژن مایع، N (nitrogen trap) = محفظه تعویض نمونه، G (airlock)، V_1 ، V_2 = سوپاپ ها

اگر پارامترهای نشان داده شده در سیستم بالا به درستی انتخاب شوند، پرتو الکترونی می تواند از دو

ستون و از میان هر دو دریچه با حداقل افت عبور کند اما پس از وارد شدن به محفظه نمونه، پرتو الکترونی با مولکول‌های گاز برخورد کرده و پخش می‌شوند.

به هر حال نشان داده شده است که تا یک فاصله مشخص در داخل گاز، یک پرتو متمرکز شده مناسب وجود دارد و اگر یک نمونه به این محدوده منتقل شود یا در این منطقه وجود داشته باشد، می‌تواند مورد مطالعه قرار گیرد. بنابراین می‌توان آشکارساز مناسبی طراحی نمود و در جای صحیح قرار داد تا بتوان سیگنال‌های پدیدآمده را دریافت کرد. شکل ۲ به صورت شماتیک، آرایش سیستم آشکارساز را نشان می‌دهد. فاصله نمونه از PLA_1 تعیین کننده مقدار نسبی سیگنال‌های دریافت شده نظیر الکترون‌های برگشتی و پرتو X می‌باشد.



شکل ۲ - نمونه‌ای از یک آشکارساز در ESEM. قطره‌های آب در مقادیر معین می‌تواند یک نمونه آزمایشی را حین مطالعه به صورت درجا تر کند.

آشکارسازی الکترون در ESEM

آشکارساز گازی (GED) الکترون توسط Danilatos در ۱۹۸۳ ارائه گردیده است و نهایتاً به وسیله GSED جایگزین شده است.

همانطور که به صورت شماتیک در شکل ۳ نشان داده شده است، پرتو الکترونی از خلال یک روزنه یا سوراخ در آشکارساز با بار مثبت وارد محفظه نمونه می‌گردد، سپس از میان گاز عبور می‌کند تا به سطح نمونه برسد.

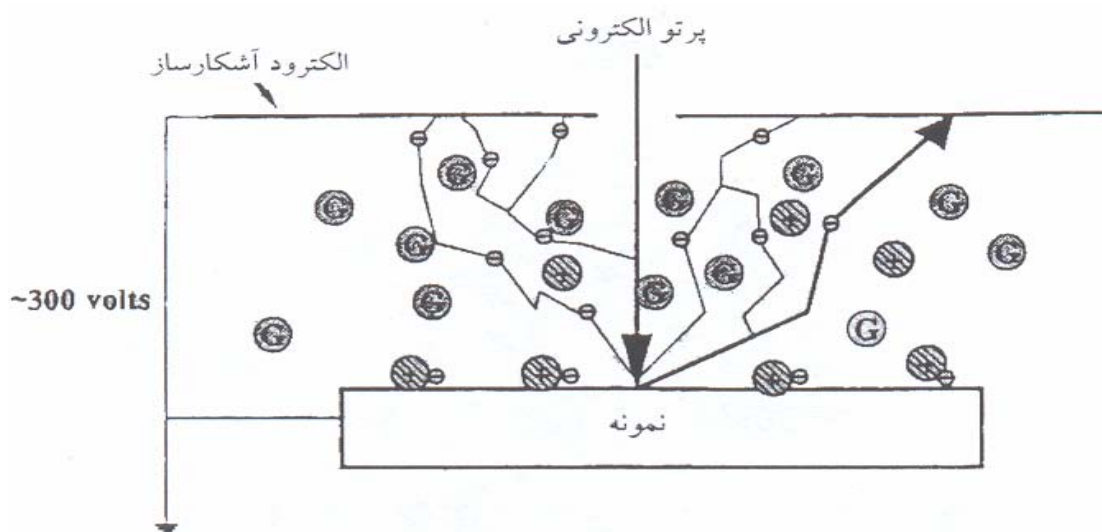
هنگامی که پرتو الکترونی وارد محفظه می‌شود دو حالت ممکن است روی دهد:

۱- الکترون‌های پرتو بدون تفرق از میان گاز عبور می‌کنند.

۲- پرتو قبل از رسیدن به نمونه با گاز تصویرساز و مولکول‌های یونیزه شده برخورد کرده، متفرق می‌شود.

الکترون‌های برگشتی و ثانویه (SE/BSE) تحت تأثیر میدان چند صد ولتی^{۳۳}، توسط آشکارساز جذب می‌شوند. در طول مسیر به آشکارساز الکترون‌های پرانرژی SE/BSE با مولکول‌های گاز تصویرساز برخورد می‌کنند و تشکیل جفت‌های الکترون-یون می‌دهند.

³³ - high voltage field



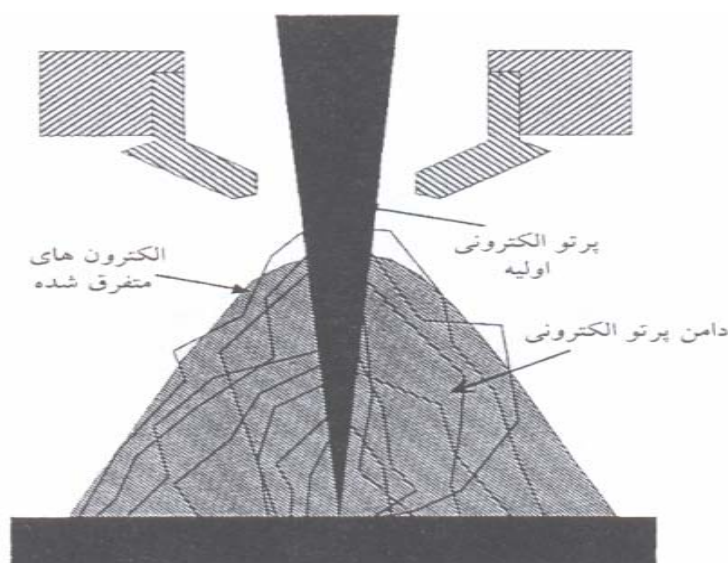
شکل ۳- نمایش شماتیک تعامل الکترون- گاز و آشکارساز الکترون ثانویه گازی^{۳۴}

تکرار فرآیند "شتاب- برخورد- یونیزاسیون"، یک آبخار تقویت شده سیگنال‌های الکترونی پدید می‌آورد. آشکارساز، سیگنال‌های تقویت شده را جمع‌آوری کرده و تصویر نمونه را بازسازی می‌نماید. همزمان با آبخار یونیزاسیون یون‌های مثبت، یک نیروی دافعه از آشکارساز که بار مثبت دارد، و یک نیروی جاذبه از بارهای اضافی منفی که بر روی سطح نمونه تجمع نموده‌اند، دریافت می‌کند. این یون‌های باردار شده مثبت دوباره با بارهای اضافی ترکیب شده و از باردار شدن سطح جلوگیری می‌کنند (شکل ۴).

وضوح تصویر در میکروسکوپ‌های روبشی SEM به قابلیت آن تمرکز اشعه الکترونی در کوچکترین نقطه ممکن بر روی سطح نمونه بستگی دارد. در میکروسکوپ محیطی ESEM بین مولکول‌های گاز تصویر و الکترون‌های پرتو برخوردی روی می‌دهد که منجر به پخش پرتو می‌گردد. گرچه این تعامل‌های گاز-پرتو در تمامی مسیر ستون روی می‌دهد، ولی اکثریت الکترون‌ها هنگامی که پرتو از داخل محفظه نمونه عبور می‌کند، متفرق می‌شوند. افزایش فشار محفظه، مقدار فاصله پویش آزاد را کاهش می‌دهد که منجر به

³⁴ - gaseous secondary electron detection

ایجاد یک دامنه وسیع الکترونی^{۳۵}، شده و بقیه پرتو الکترونی متفرق نشده را محاصره می نماید. این دامنه (شکل ۴) بر روی میزان تمرکز قابل دسترسی تأثیر می گذارد. نرم کردن لبه های تیز (Softening)، مقدار جریان مفید پرتو را کاهش می دهد و احتمالاً بر روی تحقیق های کمی و کیفی با استفاده از میکروآنالیز پرتو X مؤثر می باشد.



شکل ۴- دامنه پرتو الکترون اولیه که به دلیل تفرق پرتو الکترونی توسط مولکول های گاز تصویرساز تشکیل می شود.

شایان ذکر است که مقدار پرتو تفرق یافته، تابع فاصله آخرین PLA تا نمونه، ترکیب گاز حاضر، فشار محفظه، ولتاژ شتاب دهنده و جریان پرتو می باشد.

تصویر سازی ESEM

میکروسکوپ های الکترونی محیطی با استفاده از دو پیشرفت تکنولوژیکی نیاز به خلاء بالا جهت تصویرسازی را میسر ساخته است. اول، استفاده از یک سیستم پمپ خلاء که محفظه خلاء پایین (که نمونه در آن قرار دارد) را از محفظه تفنگ الکترونی که در خلاء بالا کار می کند، جدا می سازد. همان طور که

³⁵ - electron skirt

گفته شد، این کار با استفاده از دریچه‌های محدودکننده فشار انجام می‌گیرد. دوم اختراع آشکارسازهای گازی الکترون ثانویه^{۳۶} است که می‌تواند در خلاء کمتر از ۵۰ torr کار کند.

مزایا

میکروسکوپ الکترونی محیطی، عموماً ویژگی‌های اساسی SEM نظیر قدرت تفکیک، عمق تمرکز، تنوع سیگنال‌ها و پردازش سیگنال‌ها را حفظ کرده است. علاوه بر اینکه در ESEM نیازی به هادی کردن نمونه (صرف نظر از مقدار ولتاژ شتاب‌دهنده) نیست. ESEM امکان ایجاد یک سیستم تزریق مایع را نیز فراهم کرده است. مشاهده دینامیک سیستم گاز-مایع-جامد در میکروسکوپ الکترونی محیطی امکان‌پذیر است. نکته دیگر در ESEM، کوتاه کردن زمان پمپ کردن (۶۰ تا ۹۰ ثانیه) و محفظه نمونه بزرگتر می‌باشد. به دلیل عدم حساسیت به نور می‌توان روزنه دید در آنها تعبیه نمود. این دریچه‌های دید به طور چشمگیری قراردادن نمونه را در جای خود تسهیل می‌نماید. بنابراین تصویرسازی سریع‌تر و راحت‌تر انجام می‌گیرد. محدودیت دیگری نیز در کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی متداول روی می‌دهد. آشکارسازی الکترون ثانویه SE با استفاده از آشکارسازهای E-T^{۳۷} انجام می‌گیرد. این آشکارسازها در پتانسیل‌های مثبت بالای ۱۰،۰۰۰ تا ۱۲،۰۰۰ ولت کار می‌کنند. در محفظه‌ای که فشار از 10^{-2} pa تجاوز نماید، شکست الکتریکی رخ داده و آشکارسازها را غیر کارآمد می‌سازد. بنابراین از آشکارسازهای E-T فقط در میکروسکوپ‌های الکترونی متداول که در خلاء بالا کار می‌کنند، می‌توان استفاده نمود.

³⁶ - gaseous secondary electron detectors, GSED

³⁷ - Evehart-Thornley

محدودیت ها

یک گاز تصویرساز³⁸ به داخل محفظه نمونه وارد می گردد که محیط پرفشار را فراهم می سازد. انتخاب نوع گاز تصویرساز ابتدا توسط ملاحظات و تجربیات عملی از قبیل هزینه، سمی بودن، قابلیت اشتعال و واکنش دهندگی شیمیایی محدود می گردد. متداول ترین گاز مصرفی به دلیل یونیزاسیون آسان و در دسترس بودن، بخار آب است. گازهای دیگر مانند CO_2 ، Ar ، N_2 ، و گازهای ترکیبی نظیر هوا نیز ممکن است استفاده شود.

مراجع

1- L Reimer *Meas. Sci. Technol*; 2000:11 1826

۲- مرعشی، کاویانی، سرپولکی و ذوالفقاری. اصول و کاربرد میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو. دانشگاه علم صنعت ایران

3- <http://www.utoronto.ca/forest/termite>

³⁸ -imaging gass

۲-۶- میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM)

خواص مواد نانوساختاری به شکل و اندازه آنها بستگی دارد و از این رو مطالعه پیرامون شکل، اندازه و آرایش مواد نانوساختاری از نظر فهم پدیده‌های موجود و در نهایت استفاده از آنها در کاربردهای مختلف ضروری است. روش‌های مختلفی برای تعیین شکل و اندازه ذرات به کار می‌رود که از جمله آنها می‌توان به میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف‌سنجی نوری عبوری، پراش اشعه X و مانند آن اشاره کرد. برخی از این روش‌ها شکل و اندازه ذرات را به طور مستقیم به دست نمی‌دهند. برای مثال در پراش اشعه X اندازه ذرات از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

که رابطه فوق برای تعیین اندازه نانوذرات دقیق نیست و در اندازه‌های پایین دارای خطای قابل ملاحظه‌ای نسبت به مقادیر واقعی است. این روش برای نانوذرات غیربلوری نیز مناسب نیست. از طیف نوری عبوری مواد نانوساختاری نیز می‌توان برای تعیین اندازه ذرات استفاده کرد که روش اندازه‌گیری و تعیین قطر ذرات پیچیده می‌باشد و برای برخی از مواد قابل استفاده نیست. با توجه به مطالب فوق استفاده از روشی برای تعیین اندازه و شکل ذرات با دقت مناسب در حوزه پژوهش‌های مواد نانوساختاری بسیار مهم و مورد نیاز جدی است.

در پژوهش‌های مربوط به خواص مواد نانوساختاری میکروسکوپ الکترونی عبوری یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌هایی است که مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اغلب مطالعات انجام شده روی خواص

مواد نانوساختاری برای تعیین اندازه و شکل آنها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است. این روش اندازه و شکل ذرات را با دقت حدود چند دهم نانومتر به دست می‌دهد که به نوع ماده و دستگاه مورد استفاده بستگی دارد. امروزه در بررسی خواص مواد نانوساختاری از میکروسکوپ عبور الکترونی با وضوح بالا (High-Resolution) استفاده می‌شود. علاوه بر تعیین شکل و اندازه ذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از پراش الکترون و سایر سازوکارهای موجود در برخورد الکترون با ماده برخی ویژگی‌های دیگر مواد نانوساختاری مانند ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی را نیز می‌توان بدست آورد.

برخی از روش‌های مورد استفاده در میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی ویژگی‌های مواد

عبارتند از:

تصویربرداری (میدان تاریک و میدان روشن)

پراش الکترون

پراش الکترون با باریکه واگرا (SAD)

تصویربرداری Phase-Contrast در (HRTEM)

تصویربرداری Z-Contrast

طیف‌نگاری پاشندگی انرژی اشعه X (EDS)

طیف‌نگاری اتلاف انرژی الکترون (EELS)

اساس کار میکروسکوپ الکترونی عبوری [۱]

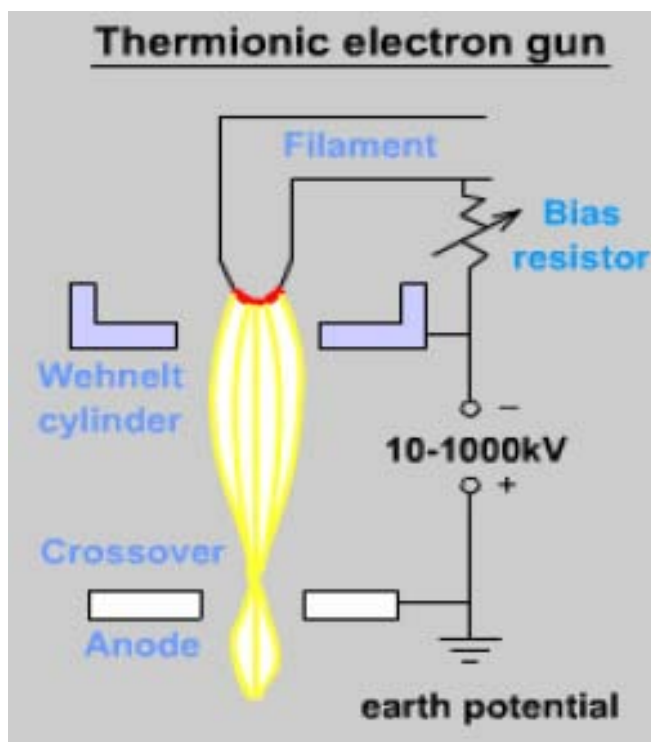
برخورد الکترون با ماده شامل سازوکارهای مختلفی می‌باشد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به

برخورد و تولید الکترون ثانویه پس‌پراکندگی و پیش‌پراکندگی تولید اشعه X و الکترون اوزه اشاره

کرد. با توجه به سازوکارهای موجود تحلیل نتایج هر یک از این سازوکارها داده‌هایی را در مورد شکل و اندازه، ساختار و ترکیب شیمیایی ماده به دست می‌دهد. ابتدا نحوه اندرکنش الکترون- ماده و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری را بررسی کرده و سپس به سایر روش‌های مورد استفاده از جمله پراش الکترون و EDS می‌پردازیم.

برهم کنش‌های الکترون با اتم و تفنگ الکترونی

پرتو الکترونی به روش‌های مختلفی تولید می‌شود که از مهم‌ترین آنها می‌توان به گسیل ترمیونیکی (Thermionic Emission) و گسیل میدانی اشاره کرد. برای گسیل ترمیونیکی به طور معمول از یک المان داغ استفاده می‌کنند که تا دمای حدود ۲۸۰۰ درجه کلوین گرم می‌شود. جنس المان اغلب از تنگستن یا LaB6 است. مجموعه المان را نسبت به شبکه‌های شتاب‌دهنده در پتانسیل منفی نگه می‌دارند و الکترون‌های تولید شده در اثر پدیده ترمیونیکی در پتانسیل بالا شتاب گرفته و انرژی بالایی کسب می‌کنند.



شکل ۱- اساس گسیل ترمیونیکی و تولید باریکه الکترونی

در روش گسیل میدانی از پدیده تونل زنی استفاده می شود. در این حالت با اعمال میدان بالا در سطح فلز و کاهش سد پتانسیل الکترون می تواند تونل زده و از سطح فلز خارج شود. در این صورت می توان شار بزرگی از الکترون ایجاد کرد. مقدار بار ایجاد شده در این پدیده به میدان اعمال شده بستگی دارد. برای بدست آوردن بهره بالا برای تولید جریان باید از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن خلاء خیلی بالا نیز (Ultra High Vacuum) مورد نیاز است. در هر دو حالت الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان مغناطیسی (که مجموعه مورد استفاده عدسی مغناطیسی نامیده می شود) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد.

در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده پدیده های متنوعی روی می دهد (شکل ۳) که انواع پراکندگی ها (Scattering) را شامل می شود که مهمترین آنها عبارتند از:

پراکندگی الاستیک بدون تغییر انرژی تکانه الکترون

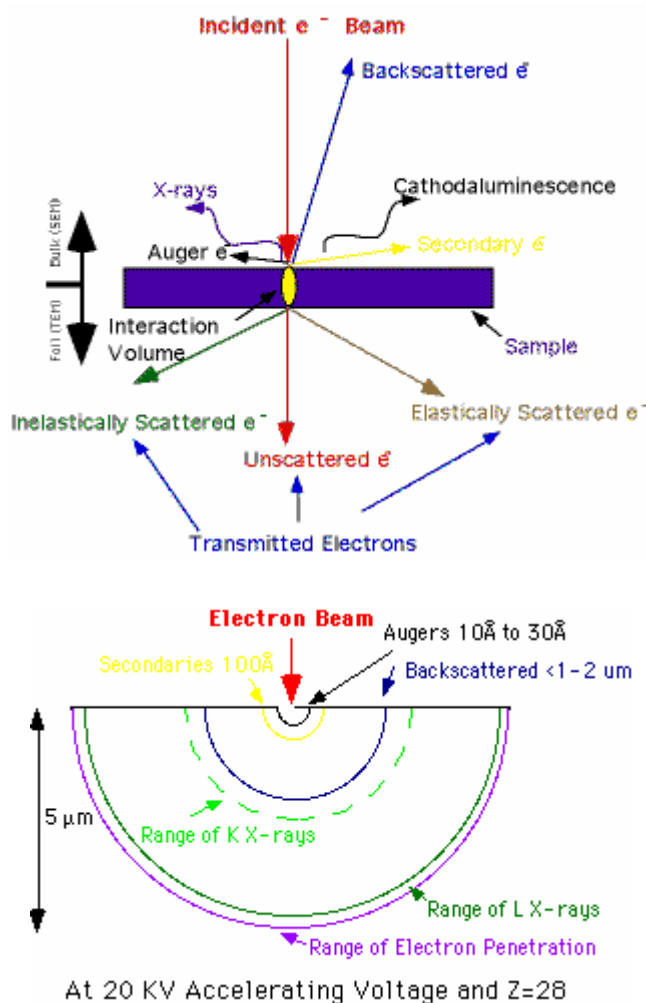
پراکندگی غیرالاستیک که الکترون بخشی از انرژی خود را از دست می دهد که شامل موارد زیر است:

پراکندگی در اثر برخورد با بار آزاد سطحی در فلزات که پراکندگی پلاسمونی نامیده می شود.

برانگیختگی الکترون والانس

برانگیختگی الکترون های مدار داخلی ماده که در تولید اشعه X مشخصه ماده نقش دارد.

جذب: در این حالت الکترون در برخوردهای پی در پی تمام انرژی خود را به ماده منتقل می کند.

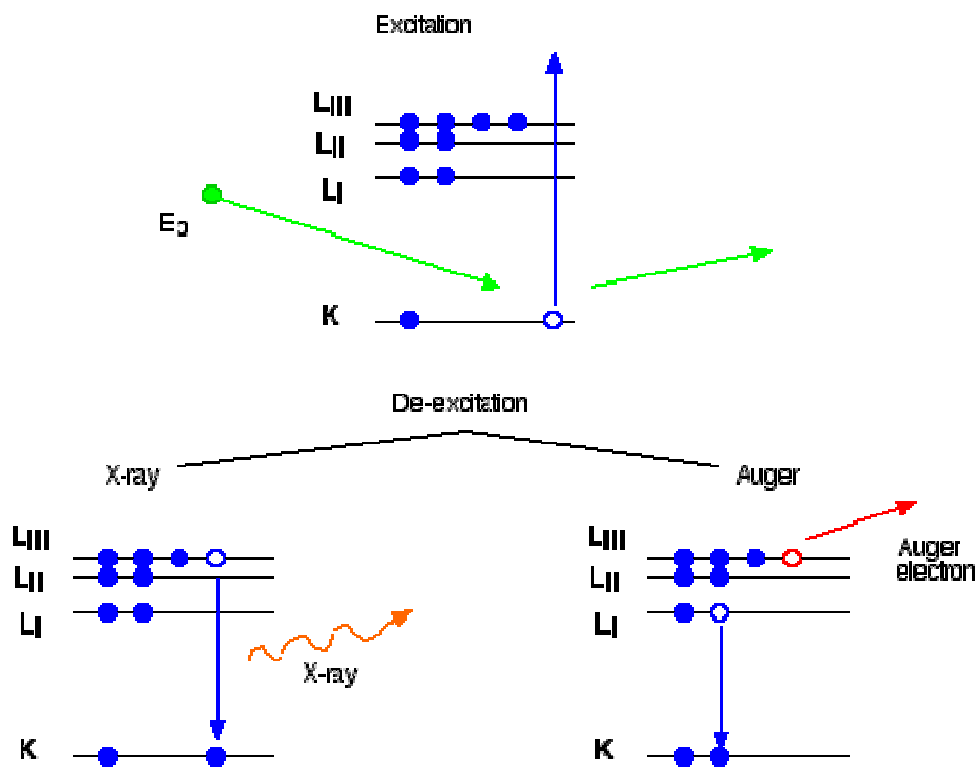


شکل (۳) سازوکارهای موجود در برخورد باریکه الکترونی با ماده

در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. هرچند تفکیک الکترون‌های اولیه کم‌انرژی و الکترون‌های ثانویه عملاً دشوار است. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس‌پراکنده شده نیز وجود دارند که برای تصویربرداری الکترونی روبشی از آنها استفاده می‌شود. الکترون‌ها در برخورد اولیه با ماده موجب برانگیختگی الکترون‌های ترازهای داخلی ماده می‌شوند. الکترون‌های برانگیخته شده به دو صورت به حالت پایه برمی‌گردند که عبارتند از:

تولید الکترون اوژه و تولید اشعه X که با اندازه‌گیری هر کدام از آنها می‌توان برخی از ویژگی‌های ماده را بدست آورد. در صورتی که تراز برانگیخته شده تراز خارجی اتم باشد، الکترون با گسیل فوتون می‌تواند به

حالت پایه برگردد. شکل (۴) شمایی از سازو کارهای موجود در برانگیختگی ترازهای انرژی در اثر برخورد الکترون را نشان می دهد.



شکل (۴) شمایی از سازو کارهای موجود در برانگیختگی ترازهای انرژی در اثر برخورد الکترون

حالت های مختلف تصویربرداری

تصویربرداری به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری در حالت های مختلف انجام می شود که

مهم ترین آنها عبارتند از:

تصویربرداری معمولی

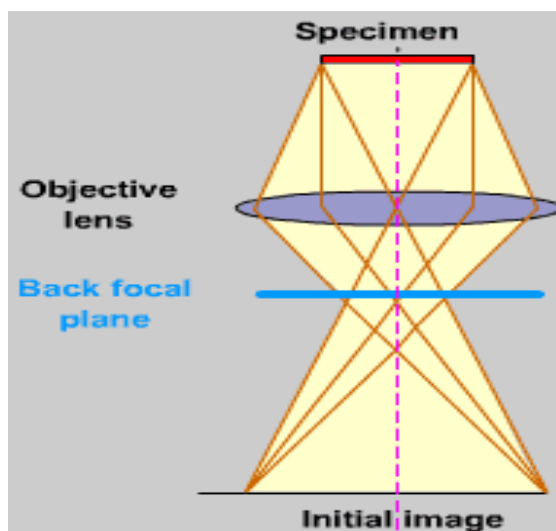
تصویربرداری میدان تاریک

تصویربرداری میدان روشن

در میکروسکوپ های الکترونی عبوری وضوح بالا، علاوه بر حالت های فوق از مدهای دیگری نیز برای

تصویربرداری استفاده می شود.

مسیر پرتوها در تصویربرداری معمولی در شکل (۷) آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، از تمام پرتوهای عبوری برای ایجاد تصویر استفاده شده است. در این حالت نمی توان تصویری با وضوح بالا از نمونه تهیه کرد.



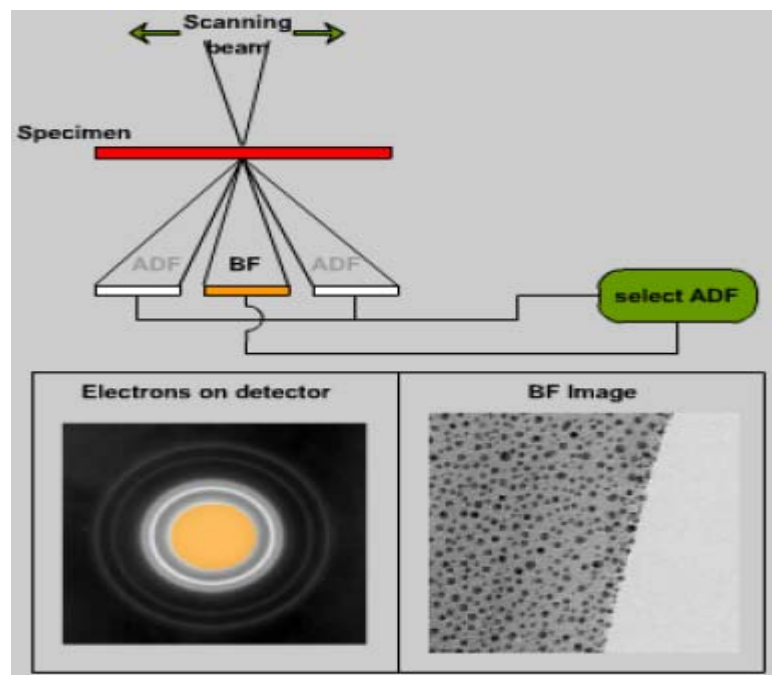
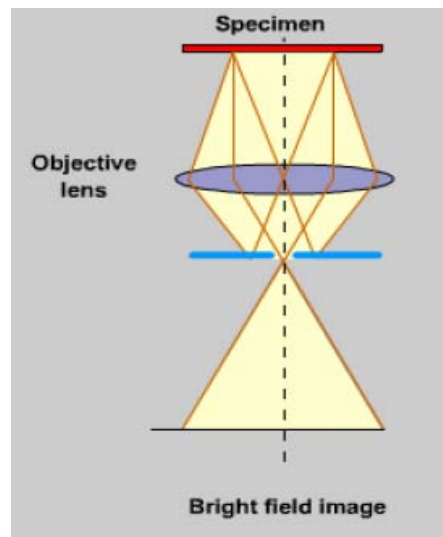
شکل ۷- مسیر پرتوها در تصویربرداری معمولی

در حالت میدان روشن (Bright-Field) تنها از پرتوهای پراشیده نشده برای تهیه تصویر استفاده می شود.

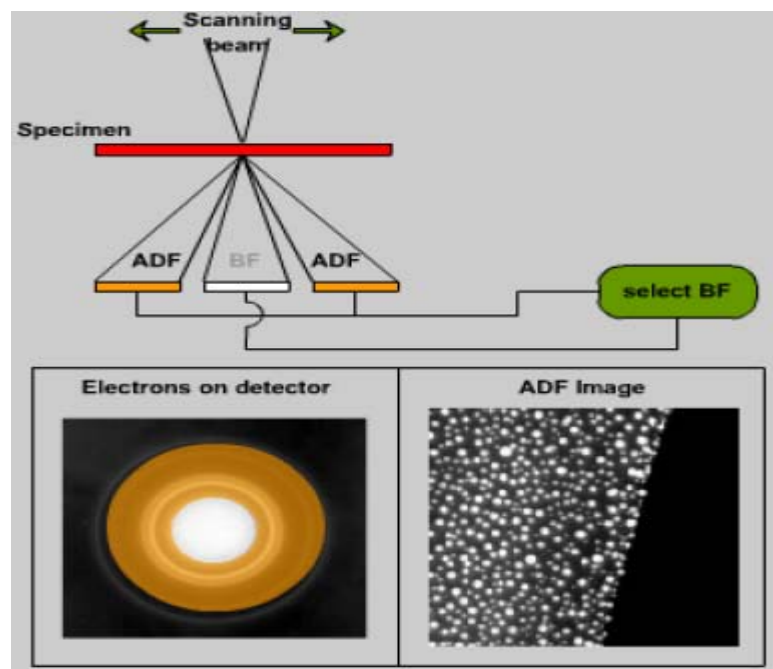
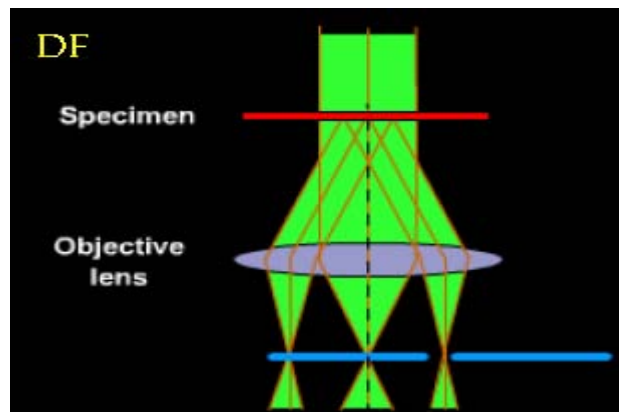
شکل (۸) پرتوهای مورد استفاده در تصویربرداری در حالت میدان روشن را نشان می دهد.

در این حالت الکترون های پراشیده در تولید تصویر دخالتی ندارند و در نهایت وضوح تصویر افزایش می یابد. شکل (۹) پرتوهای مورد استفاده در تصویربرداری میدان تاریک را نشان می دهد. در این حالت تنها بخشی از پرتوهای پراشیده شده از نمونه برای تصویربرداری مورد استفاده قرار می گیرند. در حالت تصویربرداری میدان تاریک اغلب از پرتوهای نشان داده شده در شکل (۹) استفاده می شود که برخی پرتوها در آن حذف می شوند. با استفاده از روش های مختلف تصویربرداری علاوه بر شکل و اندازه ذرات می توان

در مورد نابیجایی ها و عیوب شبکه نیز داده هایی بدست آورد. در میکروسکوپ های TEM/STEM از روش بررسی همزمان سیگنال ها سازوکارهای موجود برای تصویربرداری و انواع دیگر آنالیزهای ممکن استفاده می شود.



شکل ۸- پرتوهای مورد استفاده در تصویربرداری در حالت میدان روشن



شکل ۹- پرتوهای مورد استفاده در تصویربرداری میدان تاریک

مراجع

1. www.matter.org.uk
2. B. Fultz and J.M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Electron Diffraction of Materials, Springer, 2001.

ضمیمه ۱ - فهرست TEM های موجود در کشور

Transmission electron Microscopy(TEM)		میکروسکوپ الکترونی عبوری	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	EM201	دانشگاه صنعتی شریف مطالعه ساختار مواد	۱
عضو	JEM1200EX	دانشگاه بوعلی سینای همدان مواد و میکروسکوپ الکترونی	۲
عضو	LEO-912AB	دانشگاه فردوسی مشهد آزمایشگاه مرکزی	۳
عضو	CM-120 PW6031/10	شرکت لعاب مشهد مؤسسه تحقیقات پرتاووس	۴
عضو	CM200	دانشگاه صنعتی شریف مطالعه ساختار و مواد	۵
عضو	CM200	آزمایشگاه پژوهشگاه مواد و انرژی	۶
عضو	Hu-12A	دانشگاه تهران مرکز تحقیقات بیوشیمی و بیوفیزیک	۷
رزرو	Zeiss900	دانشگاه تبریز دانشکده شیمی	۸

۲-۷- طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES)

طیف‌سنجی الکترون اوژه^{۳۹} یک روش آنالیز استاندارد در فیزیک سطح و فصل مشترک‌ها است. تمیز بودن سطح نمونه مورد مطالعه و خلاء فوق بالا^{۴۰} از ضروریات این روش می‌باشد. خلاء فوق بالا از این جهت ضرورت دارد که الکترون‌ها در محیط آزمایش با ذرات کمتری برخورد داشته باشند و علاوه بر این آلودگی‌های محیط کمتر جذب سطح مورد مطالعه شوند. سایر زمینه‌های مهم استفاده از این روش عبارت است از مطالعه روند رشد لایه و ترکیب شیمیایی سطح (تحلیل الکترونی) و همچنین آنالیز در راستای عمق نمونه می‌باشد. در مورد آخر لازم است هر مرحله طیف‌سنجی الکترون اوژه با اسپاترینگ متوالی نمونه همراه شود [۴].

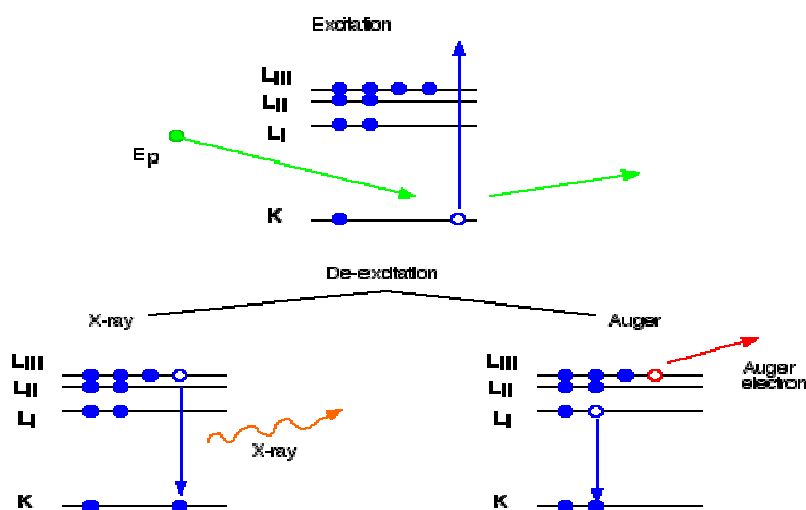
در فرآیند طیف‌سنجی AES تحریک الکترون‌ها توسط باریکه‌ای از الکترون‌های فرودی که از یک تفنگ الکترونی بیرون می‌آیند انجام می‌شود. در نتیجه فرآیند اوژه، الکترون‌های ثانویه‌ای با توزیع انرژی نسبتاً تیز بدست می‌آیند. این الکترون‌های ثانویه از لحاظ انرژی توسط تحلیلگرهای استاندارد آشکارسازی می‌شوند. یکی از این تحلیل‌گرها، تحلیل‌گر آینه‌ای استوانه‌ای^{۴۱} است که در اکثر موارد به کار می‌رود. به دلیل محدودیت در عمق فرار الکترون‌های اوژه، این روش، یک روش آنالیز حساس به سطح است. به عنوان مثال مشاهده الکترون اوژه‌ای با انرژی ۱۰۰۰eV به معنی مشاهده عمقی به طول ۱۵Å است.

³⁹ - Auger Electron Spectroscopy (AES).

⁴⁰ - Ultra High Vacuum (UHV).

⁴¹ - Cylindrical Mirror Analyzer (CMA).

در حالت کلی توسط AES می توان عمقی در حدود $10-30 \text{ \AA}$ را مطالعه کرد. اصول فرآیند اوژه در شکل (۲) نشان داده شده است. باریکه الکترون فرودی اولیه که انرژی بین $5-20 \text{ keV}$ دارد با یونیزاسیون تراز هسته‌ای (k یا L) و بیرون انداختن یک الکترون، یک حفره در آن تراز ایجاد می کند. الکترون فرودی و الکترون تراز هسته‌ای، اتم را با انرژی نامعلومی ترک می کنند. در نتیجه ساختار الکترونی اتم یونیزه شده بازآرایی می شود و در این بازآرایی یک الکترون از ترازهایی با انرژی بالاتر این حفره را پر می کند. این گذار با مقداری انرژی همراه است که می تواند به دو صورت پدیدار شود. یا یک فوتون X تابش کند یا اینکه به صورت انرژی جنبشی به یکی از الکترون‌ها انتقال یابد. این الکترون می تواند در همان تراز انرژی یا تراز انرژی بالاتری باشد. در نتیجه این الکترون انرژی کاملاً مشخصی موسوم به انرژی اوژه دارد.



شکل ۲- فرآیند تولید پرتو X و الکترون اوژه از یونیزاسیون تراز هسته‌ای اتم و بازآرایی مجدد آن

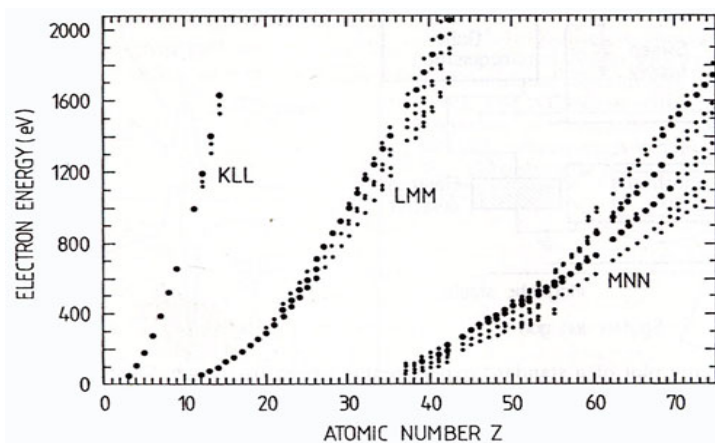
از آنجا که انرژی الکترون خروجی مستقیماً به اختلاف ترازهای انرژی هسته‌ای اتم بستگی دارد به اندازه گیری انرژی این الکترون برای مشخص کردن نوع اتم به کار می رود. انرژی الکترون اوژه به صورت زیر مشخص می شود:

$$E_{Kin} = E_k - E_{L1} - E_{L2}$$

که در آن حفره اولیه در تراز K ایجاد می شود، یک الکترون از تراز L_1 این حفره را پر می کند و الکترون تراز L_2 به صورت الکترون اوژه از سطح خارج می شود. در فرآیند اوژه همواره دو حفره نهایی بر جای می ماند، وقتی اتم در یک جامد قرار داشته باشد، این دو حفره می توانند در نوار ظرفیت ایجاد شوند [۴].

در حالت کلی بیشترین شدت که در فرآیند اوژه مشاهده می شود مربوط به وضعیتی است که دو حفره نهایی در ناحیه ای با بیشترین چگالی حالت در نوار ظرفیت بوجود آمده باشند.

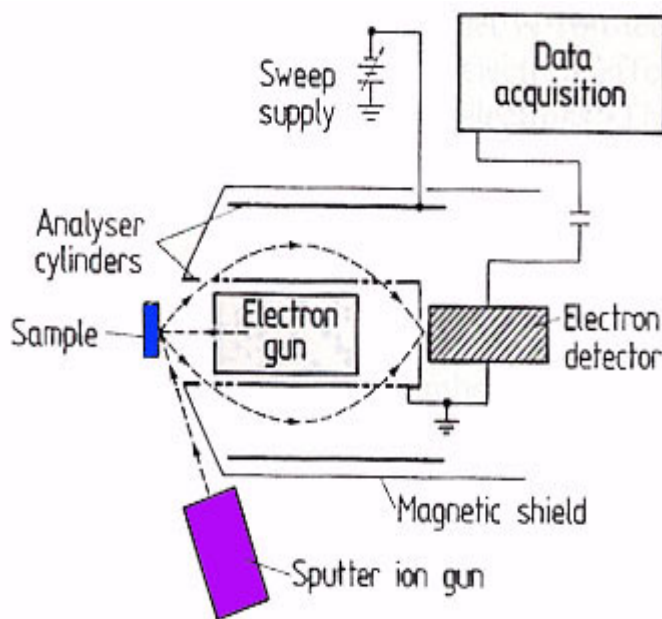
برای هر عنصری با عدد اتمی خاص یکی از گذارهای اوژه با بیشترین احتمال به وقوع می پیوندد یا به عبارتی بیشترین شدت خروجی را دارد. بر همین اساس در این روش هر عنصر یک انرژی اوژه اصلی و انرژی های اوژه فرعی دارد که همگی مانند اثر انگشت به شناسایی اتم کمک می کنند. در شکل (۳) انرژی های اوژه اصلی اوژه بر حسب عدد اتمی مشخص شده اند. نقاط پررنگ انرژی هایی با بیشترین احتمال هستند.



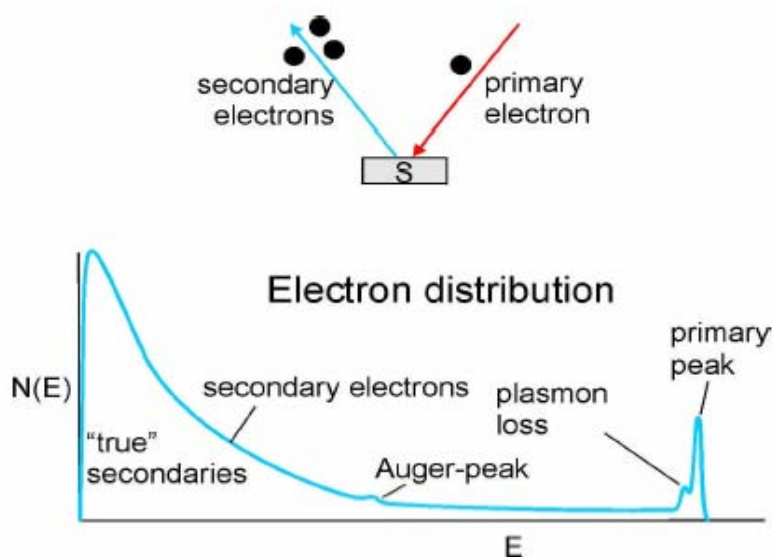
شکل ۳- انرژی های اوژه اصلی اوژه بر حسب عدد اتمی [۱]

تجهیزات استاندارد طیف سنجی الکترون اوژه به طور شماتیک در شکل (۴) نشان داده شده اند. این سیستم شامل یک تفنگ الکترونی می باشد که باریکه الکترونی با انرژی ۲-۵ keV را تولید می کند. یک تحلیل گر آینه ای استوانه ای برای مشخص کردن انرژی الکترون ها و تعداد آنها (که معرف غلظت عنصر مورد نظر است) به کار می رود. این تفنگ الکترونی معمولاً به صورت هم محور با CMA نصب

می شود. الکترون های ثانویه یک زمینه نسبتاً بزرگ دارند و الکترون های اوژه به صورت قله های نه چندان بزرگی روی این طیف زمینه قرار دارند. یک چنین طیفی در شکل (۵) نشان داده شده است برای بارزتر شدن وجود آنها معمولاً از مد مشتق استفاده می شود.



شکل ۴- شماتیک یک سیستم طیف سنجی الکترون اوژه با تحلیل گر CMA.



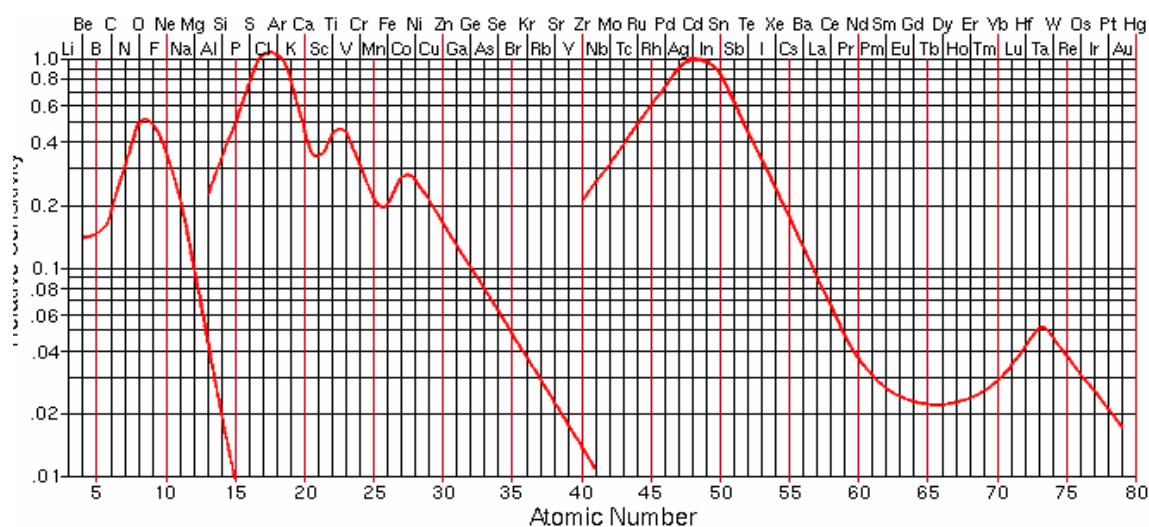
شکل ۵- زمینه الکترونی های ثانویه و قله های اوژه که روی این زمینه قرار دارند

کاربردها

یک طیف الکترون اوژه اطلاعات متنوعی در مورد سطح لایه مورد مطالعه به دست می دهد. اما اولین اطلاعاتی که می توان به دست آورد نوع عنصر و غلظت نسبی آن عنصر است که به این منظور موقعیت قله اصلی (قله مربوط به محتمل ترین گذار الکترون اوژه) و همچنین قله های فرعی آن عنصر را باید شناسایی کرد و سپس فاصله قله تا قله در پیک اصلی را در رابطه زیر به کار برد در این صورت غلظت نسبی این عنصر در سطح لایه (عمق شناسایی اوژه) به دست می آید

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{I_A^\infty}}{\sum_i \frac{I_i}{I_i^\infty}} \times 100 \%$$

که در آن I_A فاصله قله تا قله هر عنصر مورد نظر است و I_A^∞ ضریب حساسیت آن عنصر و همچنین جمع در مخرج کسر روی تمام عناصر موجود در طیف صورت می پذیرد. ضرایب حساسیت به نوع عنصر و نیز به انرژی الکترونها فرودی بستگی دارد و معمولاً برای انرژیهای ۳،۵ و ۱۰ KeV وجود دارند. در شکل (۷) این ضرایب برای ۳KeV نشان داده شده اند. [۳].



شکل ۷- ضرایب حساسیت اوژه برای انرژی فرودی ۳KeV

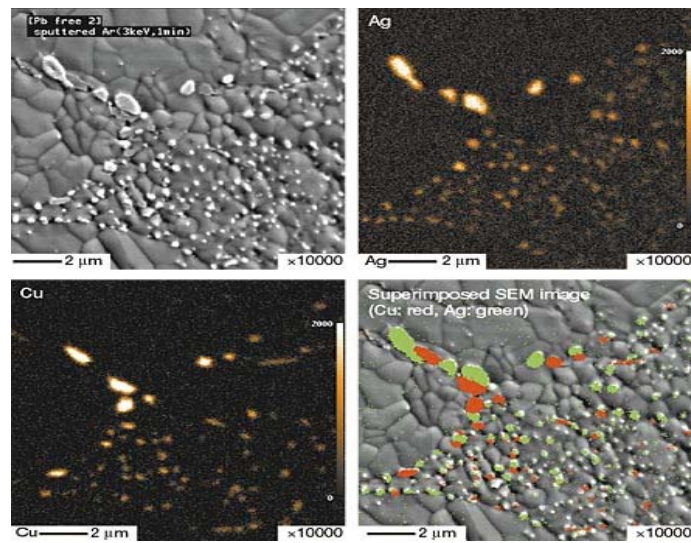
به منظور انجام تحلیل عمق^{۴۲} نمونه‌ها، می‌توان یک تفنگ یونی اسپاترکننده در مجاورت CMA نصب کرد و به این ترتیب هم‌زمان با اسپاترینگ از سطح آنالیز اوژه نیز به عمل آید. با ثبت فاصله قله تا قله پیک هر عنصر بر حسب زمان (یا تبدیل زمان اسپاترینگ به عمق نمونه با در دست داشتن سرعت اسپاترینگ) رفتار هر عنصر بر حسب عمق مشخص می‌شود. از طیف‌سنجی الکترون اوژه می‌توان الگوی توزیع اتمها در سطح را به صورت یک تصویر نیز مشخص کرد.

برای این منظور باریکه فرودی در مراحل مختلفی سطح نمونه را جاروب می‌کند و در هر مرحله نقطه خاصی را از لحاظ نوع و غلظت عنصر مشخص می‌کند. نمونه چنین تصویری در شکل (۹) نشان داده شده‌اند.

محدودیت‌ها

علیرغم حساسیت بسیار بالای این روش به چند لایه، نیاز به سیستم UHV برای استفاده از این نوع طیف‌سنجی باعث شده است تا کاربردهای آن به برخی آزمایشگاه‌ها محدود شود. زیرا تجهیزات گران‌قیمتی برای چیدمان آن مورد نیاز است. علاوه بر این، این روش نمی‌تواند نمونه را تا بیش از عمق ۳۰ نانومتر تحلیل کند در حالی که روش‌هایی مانند XPS و XRD عمق بیشتری را آنالیز می‌کنند [۵].

⁴² - depth profiling



شکل ۹- بالا) تصویر SEM و نقاط تحلیل اوژه (پایین) تصویربرداری اوژه از ترکیب Cu-Ag-Sn-Bi

مراجع

۱-<http://www.jeoleuro.com>.

۲-<http://www.cca.com>

۳-<http://www.siu.edu>

۴-Seah and et.al "Practical surface analysis" john wiley and sons, 1975.

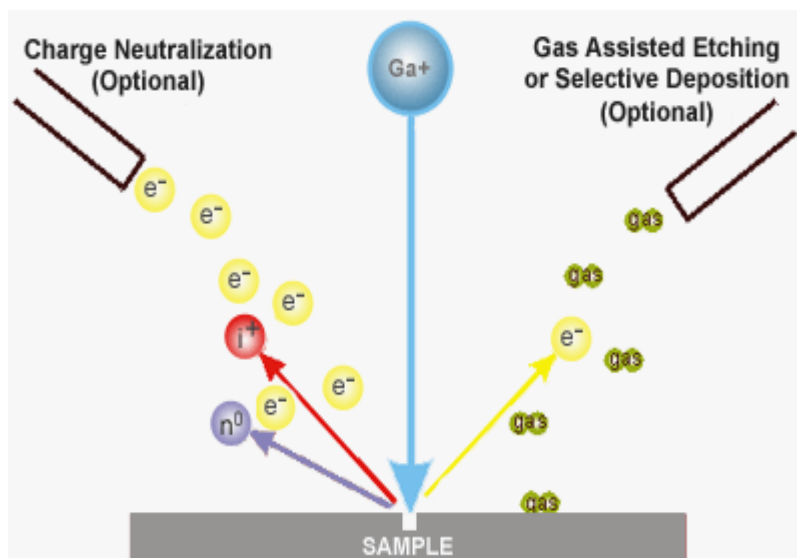
۵- A. Azens, C.G. Granqvist J. Solid State. Electrochem, (2003) 7: 64 – 68

۲-۸- باریکه یونی متمرکز (FIB)

سیستم‌های باریکه یونی متمرکز به صورت تجاری در حدود ۱۰ سال است که تولید می‌شوند. در ابتدا کاربرد آنها فقط در صنعت نیمه‌هادی بوده است. این دستگاه بیشتر شبیه دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی عمل می‌کند با این تفاوت که در دستگاه‌های FIB به جای اشعه الکترونی از اشعه یون‌های گالیم استفاده می‌شود.

دستگاه FIB در جریان‌های پایین اشعه یون‌های گالیم برای تصویربرداری و در جریان‌های بالای یون‌های گالیم برای اهداف بخصوصی مانند ماشین کاری و یا پاشش اتمی استفاده می‌شود. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود اشعه یون‌های Ga^+ به سطح نمونه برخورد می‌کند و مقداری از اتم‌های سطحی را به صورت یون‌های مثبت یا منفی و یا به صورت اتم‌های خنثی از سطح خارج می‌کند. همچنین از برخورد اشعه یون‌های گالیم با سطح الکترون‌های ثانویه تولید می‌شود [۱].

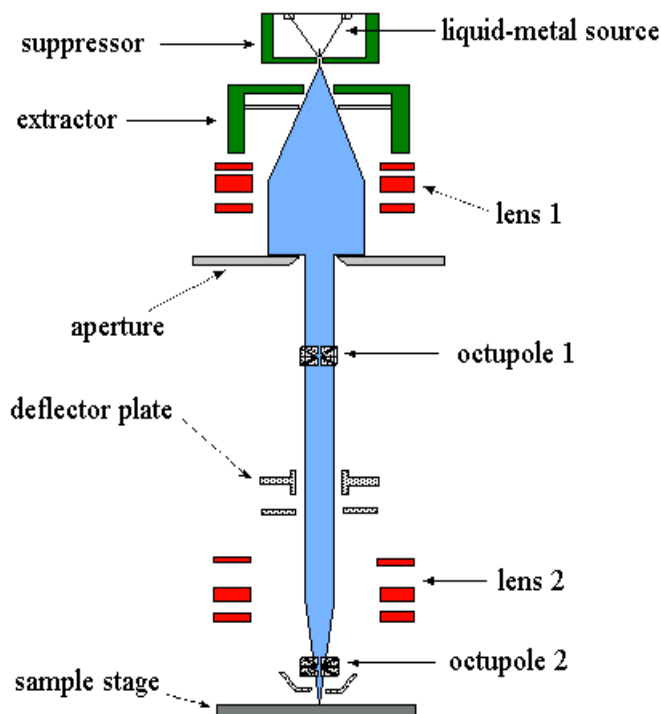
از سیگنال‌های ناشی از یون‌های خارج شده از سطح و یا الکترون‌های ثانویه برای تصویربرداری استفاده می‌شود. در جریان‌های پایین مقدار کمی از ماده از سطح خارج و کنده می‌شود. بنابراین می‌توان تصاویری با قدرت تفکیک چند نانومتر بدست آورد. در جریان‌های بالاتر نیز مقدار زیادی از سطح کنده می‌شود و می‌توان برای ماشین کاری مواد در مقیاس زیر میکرومتر استفاده کرد.



شکل ۱- شماتیکی از عملکرد دستگاه FIB

در نمونه‌های نارسانا از یک تفنگ الکترونی کم انرژی برای خنثی سازی استفاده می‌شود. در این حالت

همچنین می‌توان نمونه‌های نارسانا را بدون پوشش دهی و رسانا کردن تصویربرداری و یا ماشین کاری کرد.



شکل (۲) شماتیکی از ساختمان دستگاه FIB

قابل ذکر است که در دستگاه‌های SEM پوشش‌دهی نمونه‌های نارسانا برای تصویربرداری مورد نیاز می‌باشد. علاوه بر اشعه یونی اولیه، می‌توان از اشعه یون‌های دیگر نیز بر روی نمونه استفاده کرد. این گازها می‌توانند با اشعه گالیم اولیه واکنش داده و به عنوان اچ کننده انتخابی سطح به کار روند و یا برای رسوب‌دهی مواد رسانا و یا نارسانا توسط اشعه یون‌های اولیه به کار روند.

تا به امروز بیشترین کاربرد دستگاه FIB در صنعت نیمه‌هادی بوده است. برخی از این کاربردها عبارتند از: آنالیز عیوب، بهسازی مدار، تعمیر ماسک‌ها و آماده سازی نمونه‌های TEM.

امروزه FIBها قدرت تفکیک بالایی دارند و می‌توان از آنها برای ماشین کاری نمونه‌ها به صورت درجا استفاده کرده و همچنین در حین ماشینکاری از نمونه تصویربرداری کرد. علاوه بر کاربردهای FIB در نیمه‌هادی‌ها این دستگاه در علم مواد نیز کاربردهای بسیار زیادی دارد. از قبیل اندازه گیری رشد ترک، تغییر فرم کامپوزیت‌های زمینه فلزی، چسبندگی پوشش‌های پلیمری و غیره

قابلیت‌های دستگاه FIB در نیمه‌هادی‌ها و مهندسی مواد [۲]

۱- اچ کردن به کمک گازهای XeF و XeCl

۲- رسوب‌دهی فلزات

۳- ماشین کاری مواد تا قدرت تفکیک چند ده نانومتر

۴- تصویرگیری از سطوح با استفاده از الکترون‌ها و یون‌های ثانویه

۵- تصویرگیری از کنتراست دانه‌ها بدون اچ کردن ماده

۶- بررسی وضعیت شیمیایی سطوح به خصوص در مطالعات خوردگی

۷- مقطع زنی و تصویربرداری از سطوح

مراجع

1- <http://www.fibics.com>2- <http://www.iisb.fraunhofer.de/>

ضمیمه ۱- فهرست مدل های جدید دستگاه FIB

اسم	مدل	شرکت	کشور	قدرت تفکیک
FIB	Accura TM850+	FEI company	آمریکا	قطر اشعه ۲۰ نانومتر
FIB	Accura TMXT	FEI Company	آمریکا	قطر اشعه ۲۰ نانومتر
FIB	1s40×B	Zeiss	آلمان	۷ نانومتر در ۳۰ KV تا (۵ نانومتر هم می توان رسید)
FIB	1S60×B	Zeiss	آلمان	۷ نانومتر در ۳۰ KV تا (۵ نانومتر هم می توان رسید)
FIB	1S40ESB	Zeiss	آلمان	۷ نانومتر در ۳۰ KV تا (۵ نانومتر هم می توان رسید)
FIB	SEIKOFIB	Jeol	آمریکا	قطر اشعه ۱۰ نانومتر
FIB	JFS-98SSS	Jeol	آمریکا	قطر اشعه ۱۰ نانومتر
FIB	JEM-931OFIB	Jeol	آمریکا	۸ نانومتر در ۳۰ KV
FIB	SMI2000	SII Nano technologyInc	ژاپن	۵ نانومتر در ۳۰ KV
FIB	SMI3050	SII Nano technologyInc	ژاپن	۴ نانومتر در ۳۰ KV

۴ نانومتر در ۳۰KV	ژاپن	SII Nano technologyInc	SMI3200	FIB
۴ نانومتر در ۳۰KV	ژاپن	SII Nano technologyInc	SMI3300	FIB
۴ نانومتر در ۳۰KV	ژاپن	SII Nano technologyInc	SMI30SOSE	FIB/SEM
۴ نانومتر در ۳۰KV	ژاپن	SII Nano technologyInc	SMI320OSE	FIB/SEM
۴ نانومتر در ۳۰KV	ژاپن	SII Nano technologyInc	SMI330OSE	FIB/SEM

۲-۹- پراکندگی بازگشتی رادرفورد (RBS)

اصول فیزیکی

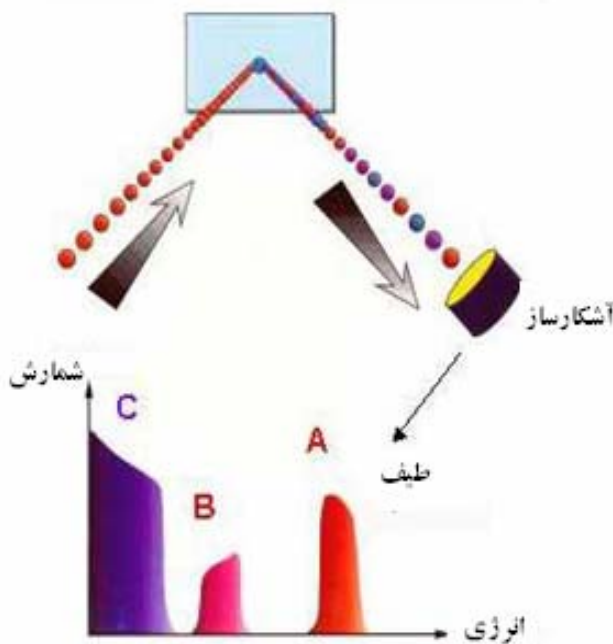
این روش رایج مشخصه سازی لایه های نازک، با استفاده از پرتوهای یونی سبک و پراثرژی (چند صد مگا الکترون ولت) انجام می شود. چنین پرتوهایی می توانند هزاران آنگسترم یا حتی چند میکرون به عمق لایه و یا ترکیب لایه / زیر لایه نفوذ کنند. این پرتوها باعث کندوپاش جزئی اتم های سطح شده و در عوض یونهای فرودی اثرژی خود را از طریق یونیزاسیون و تحریک الکترونیهای اتمهای هدف از دست می دهند. این برخوردهای الکترونی آنقدر زیاد است که می توان گفت افت اثرژی حاصله همواره با عمق ماده مناسب است. از تحلیل افت اثرژی یون های بازگشتی می توان اطلاعاتی راجع به ضخامت لایه و نوع عناصر به دست آورد.

از قدیم پراکندگی حاصل از دافعه کولنی بین یونها و هسته را در فیزیک هسته ای با نام پراکندگی راترفورد می شناختند. دلیل آنکه این پدیده تا این حد در تحلیل لایه ها (لایه های نازک و نانومتری) موفقیت آمیز بوده آن است که پراکندگی الاستیک (کشسان) در جسم به صورت کلاسیک عملی است و همین امر باعث شده تا RBS به صورت یکی از روشهای تحلیلی آسان و قابل فهم درآید.

تجهیزات مورد استفاده در RBS

در شکل ۱ شماتیک کلی RBS نشان داده شده است. یونهای مورد بررسی مثلاً ${}^4\text{He}^+$ ، ${}^{12}\text{C}^+$ ، ${}^{14}\text{N}^+$ توسط یک

شتابدهنده واندوگراف 43 و با ولتاژ بالا شتاب داده می‌شوند. پس از ورود به محفظه خلاء بصورت موازی درآمده و متمرکز می‌شوند و در نهایت پدیده انتخاب جرم یونی 44 صورت می‌پذیرد. یونهای بازپراکنده هم براساس انرژی خود توسط آشکارساز مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. این آشکارساز قادر است یونهای تا انرژی 15KeV را از هم تفکیک نماید. به این ترتیب و با استفاده از چنین دستگاهی پالسهای الکترونی تقویت شده و برحسب انرژی توسط یک آنالیزور در چند کانال ذخیره می‌شوند که در نهایت طیف RBS را نتیجه می‌دهد. در شکل (۲) نیز تصور شتابدهنده یونی و ابزارهای RBS نشان داده شده است.



شکل ۱ شماتیک کلی RBS [۲].

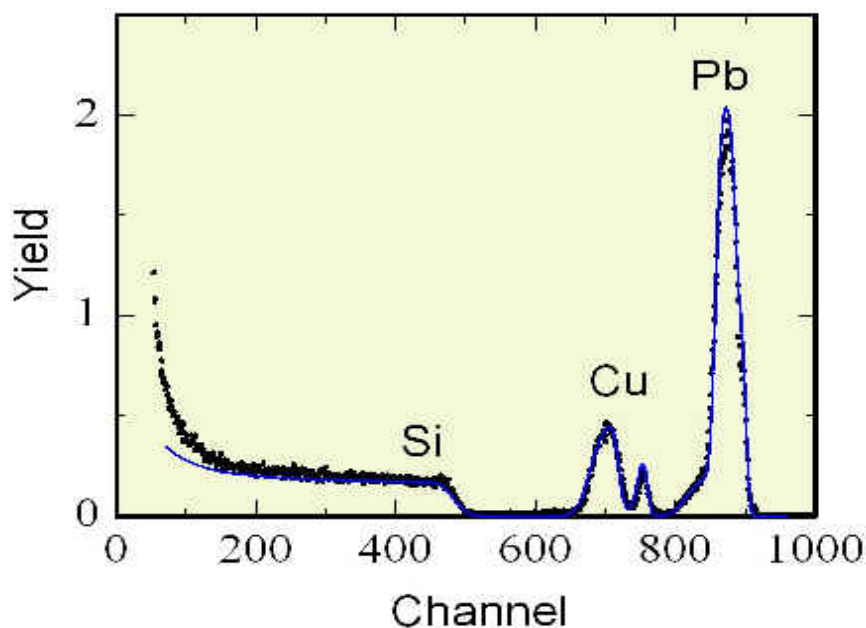
۱-Van de Graaff

۲-Ion mass selection



شکل (۲) تصویر شتابدهنده یونی و ابزارهای RBS [۳].

در طیف RBS سطح زیر قله طیفی، نشان دهنده تعداد اتمهای مربوط به عنصر داده شده و در ناحیه یا لایه مورد بررسی است. ارتفاع قله مستقیماً متناسب با غلظت اتمی است و اطلاعاتی که به این ترتیب بدست می آیند از درجه دقت بالایی برخوردار خواهند بود و در نتیجه RBS را می توان راهی برای تعیین ضخامت لایه دانست. در شکل (۳) طیف RBS مربوط به PdCu/Si نشان داده شده است. رنگ آبی مربوط به شبیه سازی رایانه ای است که با تغییر پارامترهای ورودی برنامه از جمله ضخامت عناصر بازسازی شده است. در حالت کلی ضخامت با دقت ۵٪ قابل تعیین است برای این منظور معمولاً طیف بدست آمده را به کمک نرم افزارهای رایانه ای بازسازی می کنند و با توجه به نوع عناصر ضخامت هر کدام از مواد قابل تعیین است.



شکل (۳) طیف RBS از نمونه PbCu/Si [۳]

مزایا و معایب RBS

اصولاً تمامی عناصر و ایزوتوپ‌های گروه Li و عناصر بالای آن در جدول تناوبی را می‌توان با پرتوهای یونی ${}^4\text{He}^+$ آشکار نمود. آنچه مهم است روشن کردن وضعیت عناصر مجاور است که آن هم در نهایت بستگی به قدرت تفکیک آشکار ساز دارد. بطور کلی با استفاده از پرتوهای یونی ${}^4\text{He}^+$ که انرژی ۲ MeV دارند تنها می‌توان ایزوتوپهایی با $\Delta M = 1$ آنهم با جرم اتمی تقریباً کمتر از ۴۰ جدا نمود. بنابراین RBS در تشخیص عناصری که جرم اتمی نزدیک به هم دارند دچار مشکل است.

از آنجا که پرتوهای یونی مگا الکترون ولتی (MeV) را تنها می‌توان بر نقاطی به قطر یک میلی‌متر و نظیر آن متمرکز کرد RBS سطح زیادی را نمی‌تواند شناسایی کند. معمولاً تفکیک عمقی این روش در حد ۲۰ نانومتر است اما با تغییر آرایش هندسی آشکار سازی آن را می‌توان باندازه ۲ نانومتر کاهش داد. استفاده از RBS بطور ضمنی بیانگر مسطح بودن سطح نمونه و ساختارهای لایه زیرین است و سطوح هموار، قله‌های RBS پهن تری هم دارند.

حداکثر عمقی که می توان به بررسی آن پرداخت به مواردی از قبیل نوع پرتو یونی بکار رفته، انرژی آن، ماهیت ماتریس (شبهه) بستگی دارد و برای پرتوهای $^4\text{He}^+$ با انرژی ۲ MeV حداکثر $1\text{ m}\mu$ است. در مقابل پرتوهای $^3\text{He}^+$ ۲ MeV تا عمق $5\text{ m}\mu$ می توانند در ماده نفوذ کنند.

علیرغم تمام محدودیت هایی که بیان شد RBS روشی است که هر جا ممکن باشد استفاده از آن ترجیح دارد و علت اصلی این امر هم آن است که این یک روش کمی است و به استانداردهای مربوط به عناصر شیمیایی نیازی ندارد ضمن آنکه بطور همزمان اطلاعاتی از ضخامت و عمق لایه به ما می دهد.

کاربردهای RBS

- ۱- ضخامت سنجی فیلمها، پوششها و لایه های سطحی
- ۲- آشکارسازی آلودگیهای سطحی و فصل مشترکها (مانند اکسیژن و آلودگی های جذب شده)
- ۳- مکانیزم نفوذ بین سطحی لایه های نازک (فلزات، سیلیسیدها و غیره).
- ۴- تعیین ترکیب عناصر مواد مرکب (تعیین فاز، لایه های آلیاژی، اکسیدها، سرامیکها و غیره).
- ۵- تعیین پروفایل ناخالصی در نیمه هادی ها
- ۶- نمایش کنترل فرآیند در ترکیبها و آلودگیها.
- ۷- تعیین دینامیک سطوح در کاتالیزها [۴].

مراجع

- ۱-Milton Ohring, The Materials Science of Thin Films , Academic Press, New York, 1992.
- ۲-<http://www.ae.gatech.edu/labs/windtunl/expaero/nrwake.html>
- ۳-<http://etigo.nagaokaut.ac.jp/english/machine/rbs.htm>
- ۴- www.masatest.com

۲-۱۰- طیف سنج پراش اشعه ایکس^{۴۵} (XRD)

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر بدست آورد. از این روش های پرتو X در شیمی تجزیه کاربرد زیادی دارند [۱].

اگر یک دسته الکترون سریع و پراثری به یک هدف فلزی در یک لوله تخلیه برخورد کند. الکترون ها در این برخورد سرعت خود را از دست داده و قسمتی از انرژی جنبشی آنها به پرتو X تبدیل می گردد. پرتو حاصل که به صورت یک طیف پیوسته ظاهر می شود دارای حداقل طول موج و یا حداکثر فرکانس است که به حداکثر انرژی الکترون ها وابسته بوده و از رابطه زیر پیروی می کند:

$$Ve = hV_{\max} = hc / \lambda_{\min}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{Ve} = \frac{12400}{V} \text{ A}^\circ$$

که در آن V ولتاژ سرعت دهنده در طول لوله، e بار الکترون، h ثابت پلانک، ν فرکانس و C سرعت نور است. طول موج ماگزیمم در طیف پیوسته ۱/۵ برابر طول موج مینیمم است و طول موج ها بر حسب A° هستند [۲].

تولید خطوط طیفی پرتو X

با افزایش پتانسیل می توان انرژی الکترون ها را به حدی رساند که قادر باشد یک الکترون از تراز انرژی k اتم هدف خارج کند. در نتیجه الکترون تراز L جای خالی این الکترون را پر می کند و یک فوتون پرتو X خارج می گردد. بدین ترتیب طیف پیوسته پرتو X شامل یک خط طیفی یا خط ویژه عنصر مربوطه خواهد بود که آن را k_{α} می نامند. انرژی این خط ویژه توسط معادله زیر تعیین می گردد:

$$E_{k\alpha} = E_L - E_k$$

سایر جهش های الکترونی از ترازهای بالاتر، مانند جهش $M \rightarrow K$ ، موجب پیدایش خط طیفی

دیگری مانند K_{β} می شود [۳].

پراش پرتو X

با روش پراش پرتو X طول موج های مختلف را می توان جدا ساخته و اندازه گیری نمود. چون طول موج های پرتو X با فواصل بین اتم ها در مواد بلوری برابر است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو X می توانند نقش توری پراش را ایفا کنند. در شکل ۱ بخشی از تابش پرتو X به سطح بلور توسط اتم های اولین لایه پخش شده است و قسمت دیگر آن توسط لایه دوم پخش می گردد و الی آخر. طبق رابطه برآگ^{۴۶} پدیده بازتابش و پخش تداخل سازنده طول موج ها به شرح زیر بیان می شود:

$$AB + BC = n \lambda$$

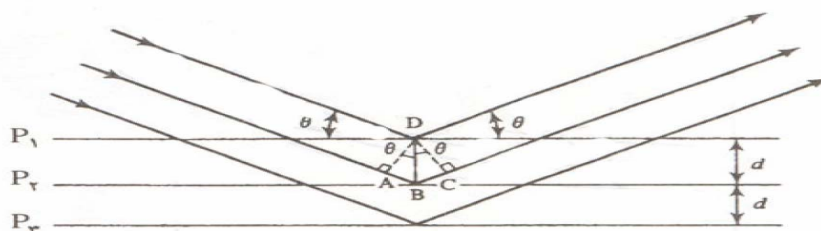
$$AB = BC = d \sin \theta$$

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

رابطه اصلی برآگ گویای این مطلب است که تقویت پرتو بازتابش شده از دو سطح مختلف بلورها زمانی

⁴⁶ - Bragg

حاصل می شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی برابر مضرب کاملی از طول موج باشد [۴].

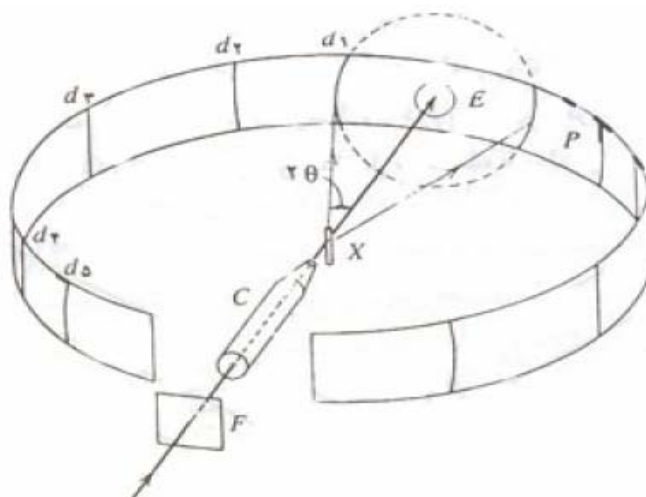


شکل ۱- پراش پرتو X توسط یک بلور

روشهای پراش پرتو X

۱- از تک بلورهای با ساختار هندسی مشخص می توان به عنوان تکفام ساز در طیف سنجهای پرتو X

استفاده نمود. (شکل ۲)



شکل ۲- تصویر هندسی دوربین پودری دبابی - شرر.

پرتو از صافی F و موازی کننده C برای برخورد به نمونه X وارد می شود. پرتو مرکزی منحرف نشده از داخل سوراخ E که

در فیلم P تعبیه شده است خارج می شود. پرتو پراشیده بر روی فیلم در نقاط d_1 و d_2 و غیره اثر می گذارد.

۲- طرح پراش ایجاد شده توسط یک جسم بلوری برای شناسایی آن جسم به کار می رود.

۳- در بلورشناسی، طرح های حاصل از تعداد زیادی اتم در جهت های مختلف، می تواند جزئیات طرح

ساختمانی اتم ها در بلور را نشان دهد و بنابراین می توان اطلاعات دقیقی در مورد شکل ساختمانی

ترکیب بدست آورد.

یک دستگاه پراش که با شبکه پراش بلوری با فواصل مشخص و معلوم کار می کند و تحت عنوان

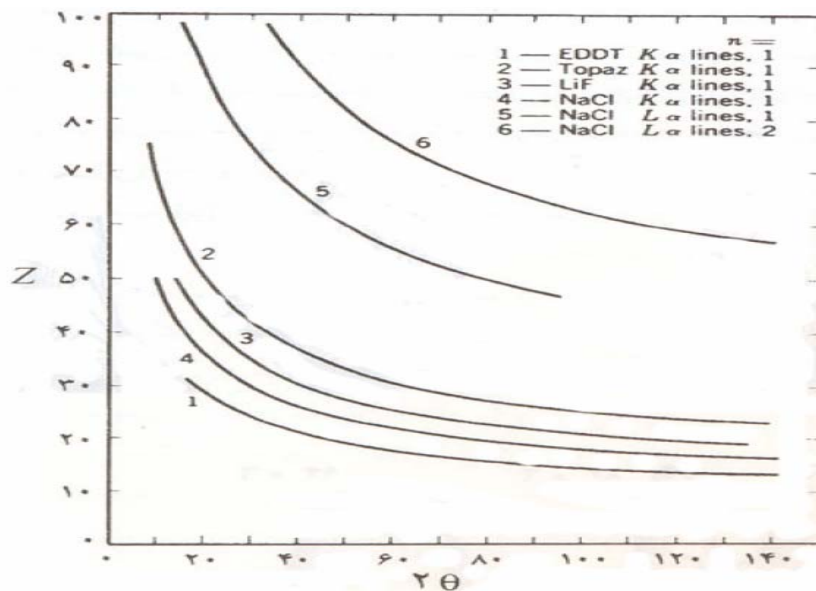
طیف سنج پرتو X نامیده می شود، دقیقاً مشابه طیف سنج شبکه ای نور مرئی است. غالباً، برای پوشش تمام ناحیه

طول موجی، چندین بلور تجزیه گر مورد نیاز است و باید بتوان آنها را با دقت فراوان بر پایه ای سوار و

تعویض نمود. مؤثر بودن یک بلور در جدا کردن تابش های عناصر، توسط نمودار پراش تعیین می گردد

(شکل ۳). این نمودار از ترسیم زاویه انحراف مشاهده شده روی زاویه یاب^{۴۷} نسبت به عدد اتمی Z عنصر

فلوئورسان حاصل می شود [۵،۶].



شکل ۳- نمودار پراش پرتو X برای تعدادی از بلورها

در مواد کریستالی، پهنای پیک تفرق اشعه ایکس با کاهش ضخامت صفحات کریستالی افزایش می یابد.

مفیدترین الگو برای استفاده از روش XRD برای محاسبه اندازه دانه، استفاده از عرض پیک ماکزیمم در

نصف ارتفاع است که طرح شماتیک آن در شکل (۴) آمده است.

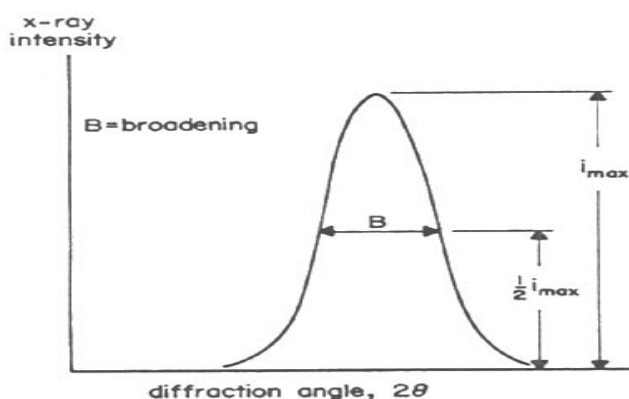
پهنای پیک در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس دهنده کریستالی بستگی دارد. فرمول شرر^{۴۸}، اندازه

دانه کریستالی را برحسب پهنای پیک تفرق اشعه ایکس در نصف ارتفاع و سایر شرایط تفرق می دهد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_p}$$

در این رابطه، D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج اشعه ایکس و B_p پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع

آن است.



شکل ۴- پهنای پیک در نصف ارتفاع

قابل ذکر است برای اندازه گیری دقیق اندازه دانه ها با استفاده از پهنای پیک آنالیز XRD، باید اثر کرنش

داخلی دانه ها در پهنای پیک نیز لحاظ شود.

کاربردها

- ۱- اندازه گیری میانگین فواصل بین لایه ها یا سریهای اتمی.
- ۲- تعیین موقعیت تک بلور یا دانه و ترتیب اتم‌ها.
- ۳- فهمیدن ساختار کریستالی مواد ناشناخته.
- ۴- تعیین مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، اندازه و شکل دانه، کرنش، ترکیب فاز و تنش داخلی مناطق کریستالی کوچک.
- ۵- در روش XRD با استفاده از رابطه شرر می توان در شرایط خاص اندازه دانه‌های نانومتری را تعیین کرد.
- ۶- تشخیص فازهای کریستالی و موقعیت آنها.
- ۷- اندازه گیری ضخامت فیلمهای نازک و چندلایه [۷،۸].

مراجع

- 1-Braun, R. D., Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill, New York, 1987.
- 2-Christian, G. D., O'Reilly, J. E. (eds.), Instrumental Analysis, Prentice-Hall, New Jersey, 1986.
- 3-Ewing, G. W., Instrumental Methods of Chemical Analysis, Mc Graw-Hill, Singapore, 1985.
- 4-Freiser, H., Concepts and Calculations in Analytical Chemistry, CRC, Florida, 1992.
- 5-Skoog, D. A., West, D. M., Principles of Instrumental Analysis, Holt-Saunders, Tokyo, 1987.
- ۷- دکتر علی معصومی، شیمی دستگاهی، دانشگاه آزاد اسلامی تهران شمال، ۱۳۷۴.
- ۸- دکتر پرویز مرعشی، میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز ابزارشناسایی دنیای نانو، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳.

ضمیمه ۱- فهرست XRD های موجود در ایران

X-Ray Diffraction		طیف سنج پراش اشعه ایکس	دستگاه
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	PW-1390	دانشگاه صنعتی شریف مطالعه ساختار و مواد-	۱
عضو	JDX -8030	دانشگاه علم و صنعت ایران دانشکده مواد و متالورژی	۲
عضو	Advanced 8	دانشگاه سیستان و بلوچستان	۳
عضو	PW3040	دانشگاه صنعتی اصفهان آزمایشگاه دانشکده مواد	۴
عضو	PW3710 Mpd	آزمایشگاه پژوهشگاه مواد و انرژی	۵
عضو	-	دانشکده شهید بهشتی پژوهشکده گیاهان و مواد دارویی	۶
عضو	D-5000	پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	۷
عضو	X Pert Prompd	دانشگاه کاشان آزمایشگاه طیف سنجی اشعه ایکس	۸
عضو	PW 3040/60	شرکت لعاب مشهد مؤسسه تحقیقاتی پر طاووس	۹
عضو	D8	دانشگاه صنعتی سهند آزمایشگاه مواد نانو ساختاری	۱۰
عضو	PW1840	پژوهشگاه صنعت نفت آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی	۱۱

X-Ray Diffraction(XRD)		طیف سنج پراش اشعه ایکس	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
رزرو	-	دانشگاه تهران مهندسی متالورژی و مواد	۱۲
رزرو	STADI-P	مرکز تحقیقاتی نسوز آذر	۱۳
رزرو	D-500	دانشگاه تبریز دانشکده شیمی	۱۴

ضمیمه ۲- فهرست مدل های جدید XRD

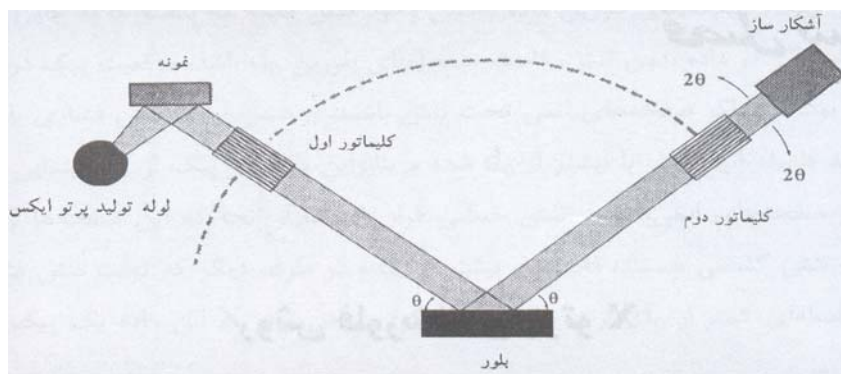
X-Ray Diffraction (XRD)		طیف سنج پراش اشعه ایکس	
کشور	شرکت	مدل	ردیف
انگلستان	Oxford	XDS-2000	۱
هلند	Panalytical	MPD	۲

۲-۱۱- فلورسانس پرتو ایکس

روش فلورسانس پرتو X (XRF) یا طیف‌سنجی پرتو ایکس یکی از روش‌های آنالیز عنصری است که امروزه از آن به طور وسیعی در صنعت و مراکز پژوهشی استفاده می‌شود. این روش، به ویژه به خاطر سرعت زیاد در شناسایی عنصری، برای برخی از صنایع، ضروری است. در این روش، پرتو ایکس به نمونه مجهول تابیده و با برانگیختن اتم‌ها باعث پدید آمدن پرتو ایکس ثانویه می‌شود. با تعیین طول موج یا انرژی پرتو ایکس ثانویه، عنصر(های) مورد نظر را می‌توان شناسایی کرد.

اساس کار

پرتو خروجی از لوله پدید آورنده پرتو ایکس به نمونه می‌تابد و در اثر بمباران، الکترون‌های موجود در مدارهای داخلی اتم خارج شده و جایگزینی این الکترون‌ها از مدارهای بالایی، سبب پدید آمدن پرتو ایکس (پرتو مشخصه) خواهد شد. اساس این پدیده، مانند حالتی است که نمونه، توسط الکترون بمباران می‌شود. شکل ۱ اجزای یک دستگاه فلورسانس پرتو ایکس را نشان می‌دهد. پرتو ایکس خروجی از نمونه که در حقیقت پرتو مشخصه عنصرهای موجود در نمونه مجهول است پس از عبور از جمع‌کننده (کلیماتور)، به سوی یک بلور هدایت می‌شود.



شکل ۱- نمایش دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

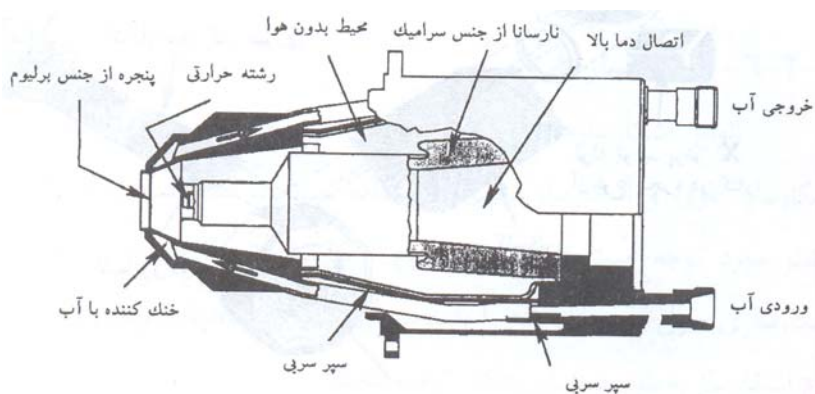
جمع کننده دارای چند ورقه موازی است که وظیفه جمع کردن و موازی نمودن پرتو ایکس را بر عهده دارد. هدف از قرار دادن چنین قسمتی در مسیر پرتو ایکس، مجبور نمودن آن به حرکت موازی و برخورد با زاویه مشخص به بلور می باشد. پرتو برخورد کننده به بلور، گسترده ای از طول موج هاست، که هر کدام به یک عنصر تعلق دارد. اگر این گستره به طور مستقیم به داخل آشکارساز فرستاده شود، نمی توان شدت هر یک از طول موجها را تعیین کرد. بنابر این باید آنها را پیش از ارسال به آشکارساز، توسط قسمتی، به عنوان مثال یک بلور، تفکیک کرد. بلور آنالیز کننده، طبق رابطه براگ باعث پراش هر یک از طول موجها در زاویه ویژه ای می شود و پس از پراشیدن، آنها را به آشکارساز می فرستد. بنابر این بلور باید در برابر تابش پرتو ایکس بچرخد و زاویه های گوناگونی را اختیار کند. از آنجا که این بلور با یک زاویه ویژه و با فاصله صفحات معین، در برابر تابش پرتو ایکس قرار دارد، طبق رابطه براگ در هر زاویه یک طور موج ویژه که در این رابطه صدق کند را انتخاب می کند و آن طول موج را به طرف آشکارساز بازتاب می دهد. با پراش یک طول موج، بقیه طول موجها که با این رابطه سازگاری ندارند در فضای اطراف بلور پخش شده و از بین می روند. پرتو ایکس پس از پراش و عبور از جمع کننده ثانویه، به داخل آشکارساز می رود. آشکارساز و جمع کننده بر روی یک دایره هستند و بلور در مرکز آن قرار دارد. در حالی که زاویه بین پرتو ایکس اولیه و

بلور θ باشد، زاویه بین پرتو ایکس ثانویه و پرتو اولیه، 2θ بوده و بنا بر این آشکارساز باید با سرعتی دو برابر سرعت چرخش بلور بچرخد. وظیفه آشکارساز، تعیین شدت پرتو ثانویه ورودی و ارسال آن به قسمت ثبت کننده است.

اجزای دستگاه XRF

۱- لوله پدید آورنده پرتو ایکس

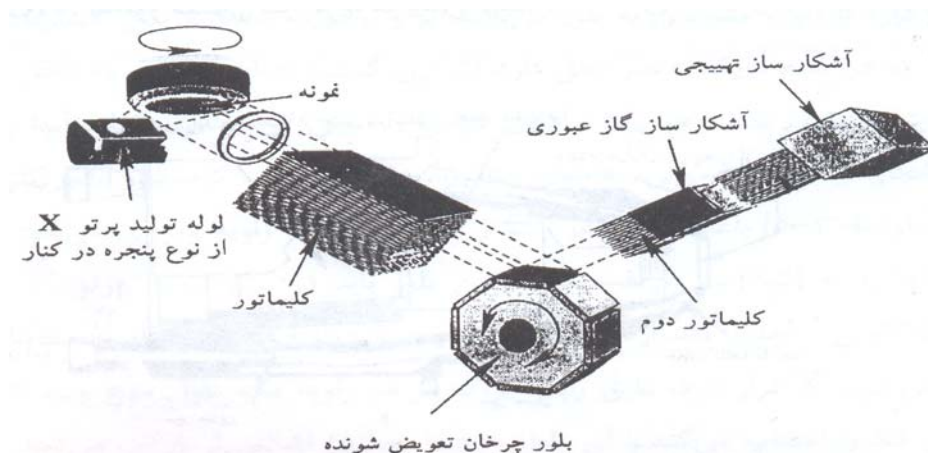
در دستگاه‌های مختلف XRF، از لوله‌های گوناگونی استفاده می‌شود. تفاوت آنها در توان استفاده شده در لوله، محل قرار گرفتن پنجره برلیومی و نوع سیستم خنک کننده می‌باشد. پنجره خروجی می‌تواند در دیواره کناری و یا در انتهای لوله قرار داشته باشد. در این نوع لوله، آند به صورت یک لایه نازک بر روی پنجره برلیومی قرار دارد. نمونه‌ای از این لوله در شکل ۲ مشاهده می‌شود. جنس آند در دستگاه XRF به طور معمول فلز کرم، مولیبدن، رنیم یا تنگستن است. وظیفه لوله پرتو ایکس، پدید آوردن پرتوی با شدت زیاد برای برانگیختگی همه عنصرهای موجود در نمونه مجهول است. به عبارت دیگر، طیف پرتو خروجی از لوله، باید طول موج کمتری از لبه جذب عنصرهای موجود در نمونه مجهول داشته باشد.



شکل ۲- نمایش لوله پدید آورنده پرتو ایکس از نوع پنجره در انتها

۲- بلور آنالیز کننده

بلور فلورید سدیم (NiF) بیشترین کاربرد را در دستگاه‌های XRF دارد. این بلور را می‌توان با صفحه‌های (۳۲۰) و (۲۰۰) استفاده کرد. این بلور برای شناسایی عنصرهای پتاسیم تا اورانیوم به کار می‌رود. از بلور ژرمانیوم نیز برای شناسایی عنصرهای فسفر تا کلر استفاده می‌کنند. برای این منظور صفحه‌های (۱۱۱) این بلور مورد توجه‌اند. مواد دیگری که به عنوان بلور آنالیز کننده، در دستگاه XRF استفاده می‌شوند، برخی از ترکیب‌های پلیمری هستند که به ویژه برای شناسایی عنصرهای سبک مفیدتر می‌باشند. امروزه در دستگاه‌های XRF، برای پرهیز از جابه‌جایی پیوسته بلورهای آنالیز کننده، آنها را بر روی یک منشور چند وجهی مطابق شکل ۳ سوار می‌کنند و بدین ترتیب با چرخاندن منشور، بلور مورد نظر به راحتی در برابر پرتو ایکس قرار می‌گیرد.



شکل ۳- نمایش دستگاه XRF دارای منشور چرخان برای جابجایی بلور آنالیز کننده

۳- ساخت نمونه

نمونه در این روش به شکل استوانه‌ای با قطر حدود ۳cm و ضخامت ۰/۵mm می‌باشد. این نمونه در یک جا نمونه‌ای فلزی قرار داده می‌شود و پرتو ایکس از زیر به آن می‌تابد، یک تعویض کننده خودکار، نمونه‌ها را برداشته و در جا نمونه‌ای قرار می‌دهد و بنابر این برای تعویض نمونه، احتیاجی به خاموش کردن دستگاه

نیست. اگر نمونه مجهول به شکل پودر باشد، می توان آن را با یک چسب آلی مخلوط کرد و به شکل صفحه، فشرده نمود. راه مناسب تر، ذوب نمونه به کمک بوراکس و تهیه نمونه مجهول به روش ذوب و ریخته گری در یک قالب پلاتینی است. دستگاهی که در این حالت به کار می رود به فیوژن معروف است. نمونه مجهول در روش XRF باید همگن باشد و لایه های سطحی آن با داخل نمونه، ترکیب یکسانی داشته باشد. پس از فشردن پودر، امکان دارد که برخی از عناصرها، در سطح نمونه حضور بیشتری پیدا کنند که سبب پدید آمدن اشتباه در شناسایی عنصری خواهد شد. نمونه هایی که به روش ذوب و ریخته گری تهیه می شوند، دو امتیاز مهم دارند. یکی این که همگن هستند و مشکل جدایش ترکیب در آنها وجود ندارد. دوم آن که به خاطر نداشتن تخلخل (بر خلاف نمونه های فشرده شده) بازده تأثیر پرتو ایکس و پدید آمدن پرتو ثانویه بیشتر می شود. در نمونه های فشرده شده، مقداری از پرتو اولیه تابیده به نمونه، از روی ذرات پودر، پراکنده می شود و هدر می رود.

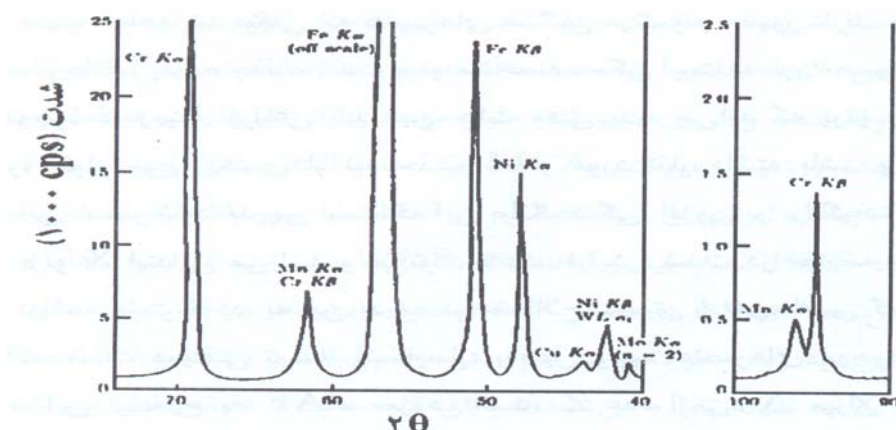
۴- آشکارسازها

در دستگاه XRF از آشکارساز گازی و آشکارساز تهییجی استفاده می شود. البته استفاده از آشکارساز با جریان گاز، بیشتر مورد توجه است زیرا در این نوع آشکارساز، وجود پنجره برلیومی بسیار نازک، مکان آشکارسازی طول موج های بلند را پدید می آورد. در دستگاه های پیشرفته امروزی، ممکن است دو نوع آشکارساز به طور همزمان به کار گرفته شوند.

آنالیز عنصری

پرتو ایکس سرچشمه گرفته از لوله پدید آورنده آن، پس از برخورد با نمونه، پرتو ایکس مشخصه عنصرهایی را که در آن وجود دارد پدید می آورد و این پرتو ثانویه توسط بلور آنالیز کننده، طول موج های مربوط به هر یک از عناصرها را تفکیک می کند. پرتو مشخصه، پس از پراش از بلور آنالیز کننده، به

آشکارساز می‌رسد. پرتو (مشخصه‌ای) که از نمونه سرچشمه گرفته است، در مسیر حرکت خود توسط اجزای گوناگون جذب می‌شود. به عنوان مثال، بخشی از آن توسط اتم‌های دیگر نمونه و بخشی نیز ممکن است توسط بلور آنالیز کننده جذب شود. در پایان، مقداری از پرتو نیز توسط دریچه ورودی آشکارساز جذب خواهد شد. ممکن است که در محوطه طیف‌سنج نیز مقداری از پرتو، توسط مولکول‌های هوا جذب شود. این جذب‌های پی در پی، شناسایی عنصرهای سبک را که پرتو مشخصه آنها طول موج بلند دارد با مشکل روبرو می‌کند. جذب پرتو ایکس، متناسب با توان سوم طول موج آن است. اگر پرتوی طول موج بلند داشته باشد و با توجه به این که به شدت هم جذب شده است، پرتو ضعیفی به داخل آشکارساز می‌رسد. با خروج هوا از فضای طیف‌سنج، استفاده از بلورهایی که میزان جذب آنها کم است و همچنین به کمک آشکارسازهایی که در آنها پنجره نازک برلیومی به کار می‌رود، امروزه به کمک دستگاه‌های XRF می‌توان عنصرهای تا عدد اتمی ۵ را نیز شناسایی کرد. به هر حال، زمانی که آنالیز عنصرهای سبک‌تر از فلئور مورد نظر است، باید توجه کرد که شرایط کاری لازم پدید آمده باشد. آنچه دستگاه به عنوان طیف رسم می‌کند، تغییر شدت بر حسب زاویه است که طیفی شبیه الگوی شکل ۴ می‌باشد. در این الگو، پیک‌ها به پرتوهای مشخصه عنصرهای گوناگون موجود در نمونه تعلق دارد. به طور معمول برای هر عنصر، پیک $K\alpha$ و $K\beta$ و برای عنصرهای سنگین حتی $L\alpha$ در الگو مشخص می‌شود. وقتی که هدف، آنالیز کیفی است، طول موج‌هایی که سبب پدید آمدن پیکی در الگو می‌شوند، به کمک رابطه $2d\sin\theta = \lambda$ تعیین خواهند شد. مقدار d ، مربوط به بلور آنالیز کننده و معلوم است. زاویه θ هم در آزمایش تعیین می‌شود، بنابراین می‌توان λ یا طول موج پرتو مشخصه را تعیین نمود.



شکل ۴- الگوی XRF فولاد ضد زنگ دارای ۱۹/۴ درصد کروم، ۹/۵ درصد نیکل، ۱/۵ درصد مولیبدن، ۱/۴ درصد تنگستن و ۱ درصد منگنز

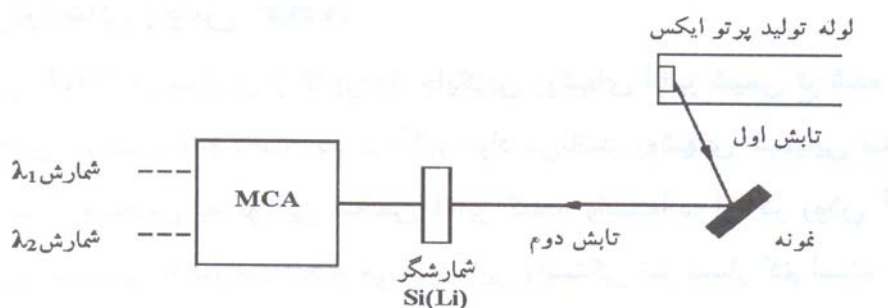
با مراجعه به جدولی که طول موج مشخصه همه عنصرها در آن وجود دارد، می توان نوع عنصر را تعیین کرد. زمانی که آنالیز کمی نمونه مورد نظر باشد، با استفاده از شدت اندازه گیری شده برای یک طول موج و مقایسه آن با شدت دریافت شده از یک نمونه استاندارد (شاهد)، می توان درصد آن عنصر را در نمونه مشخص کرد. برای این منظور باید با استفاده از نمونه های استاندارد که درصد مشخصی از عنصر مورد نظر را دارند، یک منحنی کالیبراسیون رسم کرد و سپس با اندازه گیری شدت پرتو در نمونه مجهول و مقایسه آن با این منحنی، مقدار آن عنصر را تعیین کرد. باید توجه شود که اثر زمینه (بقیه عنصرهای موجود در نمونه) می تواند در کاهش و یا افزایش مصنوعی شدت پرتو اندازه گیری شده بسیار اثرگذار باشد و نتیجه اشتباه پدید آورد. به دلیل اهمیت، این نکته توضیح بیشتری داده می شود. پرتو مشخصه ای که از نمونه مجهول سرچشمه می گیرد، هنگام خروج از آن، با دیگر عنصرهای موجود در نمونه برخورد می کند. بنابراین، پرتو در مسیر حرکت خود از داخل نمونه به بیرون، توسط عنصرهای دیگری جذب می شود. طبیعی است که این پرتو در مسیر خروج از نمونه، توسط هر عنصری که لبه جذب بزرگتری از طول موج آن داشته باشد، جذب خواهد شد. وقتی که عنصرهای سنگین در نمونه حضور دارند، مقدار این جذب شدیدتر است. بر خلاف پدیده

جذب، شدت پرتو مشخصه ممکن است به طور مصنوعی توسط دیگر رهای موجود در زمینه افزایش یابد. این حالت وقتی پدید می آید که پرتو مشخصه مربوط عنصر، طول موج کمتری از لبه جذب عنصر مورد نظر داشته باشد و بنابراین باعث برانگیختگی این عنصر شود. بدیهی است که این برانگیختگی، افزون بر برانگیختگی واقعی است که ناشی از پرتو ایکس ابتدایی می باشد و می تواند باعث افزایش شدت در مقایسه با زمانی که آن عنصر وجود نداشته است گردد. به این پدیده در اصطلاح فلورسانس گویند. با توجه به این توضیحات، شدت دریافتی توسط آشکارساز، به دلیل وجود عنصرهای موجود در زمینه باید تصحیح شود. این تصحیح به ZAF معروف است، Z عدد اتمی، A میزان جذب و F اثر فلورسانس می باشد. امروزه نرم افزارهای رایانه ای این تصحیح را انجام می دهند و بنابراین، مانند گذشته به محاسبه های پیچیده و طاقت فرسا نیازی نیست. به هر حال باید توجه کرد که برای افزایش دقت آزمایش، نمونه های شاهد را که زمینه یکسانی با نمونه مجهول دارند و مقدار عنصر مورد نظر در آنها در حد نمونه مجهول باشد، به کار برد. در روش XRF، آنالیز و شناسایی مواد را می توان در حد ppm انجام داد. البته این حد آنالیز برای روش WDS و عنصرهای غیر سبک (از عدد اتمی ۹ به بالا) واقعی می باشد. برای چنین آنالیزی حدود یک دهم درصد از نمونه مجهول کافی است.

انواع دستگاه های XRF

دستگاه های XRF از نوع تفکیک طول موج (WDS) یا تفکیک انرژی (EDS) هستند. در نوع WDS مانند آنچه که بیشتر توضیح داده شد، پرتو ایکس خروجی از نمونه مجهول، پیش از ورود به آشکارساز، توسط یک بلور تفکیک می شود. در نوع EDS پرتو خروجی از نمونه، بدون آن که توسط بلور آنالیز کننده، تفکیک شود وارد آشکارساز می گردد. نمایش اجزای دستگاه EDS در شکل ۵ دیده می شود. در این دستگاه، آشکارساز نیم رسانا از نوع Si(Li) وجود دارد. این آشکارساز می توان به کمک مدار الکترونیکی

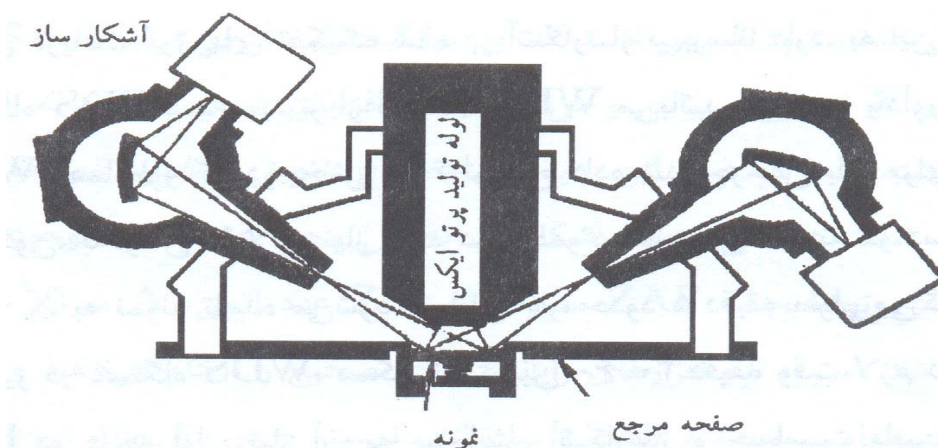
موجود، انرژی پرتوهای ورودی را به صورت همزمان مشخص کند. مداری که همراه آشکارساز نیم‌رساناست، به آنالیز کننده چند کاناله (MCA) معروف است و انرژی مربوط به طول موج‌های گوناگون را در طیف ورودی به قسمت شمارشگر، تفکیک و تعیین می‌کند. MCA یک مدار الکترونیکی پیچیده بوده که کانال‌های گوناگونی برای دریافت انرژی‌های تفکیک شده در آشکارساز نیم‌رسانا دارد. به این ترتیب، سرعت آنالیز در دستگاه EDS بسیار بیشتر از دستگاه WDS می‌باشد. لازم به یادآوری است که در دستگاه WDS، چرخش بلور برای دریافت طول موج‌های گوناگون، به زمان طولانی نیاز دارد. در مجموع، آنالیز یک نمونه در دستگاه EDS از زمانی که پرتو ایکس به نمونه تابیده می‌شود تا پایان کار، حدود ۵ دقیقه طول می‌کشد. در حالی که همین نوع آنالیز در دستگاه WDS، ممکن است بین ۶۰-۳۰ دقیقه وقت لازم داشته باشد. ولی مشکل EDS در درجه اول، نیاز آن به خنک شدن آشکارساز و حساسیت پایین، در مقایسه با WDS است.



شکل ۵- نمایش دستگاه فلورسانس پرتو X (XRF) از نوع تفکیک انرژی (EDS)

از نظر روش کار نیز دستگاه‌های XRF به روش‌های همزمان و غیر همزمان دسته‌بندی می‌شوند. در روش همزمان که به طور عمده در بخش صنعت مورد توجه است، با قرار دادن چند آشکارساز و بلور در اطراف لوله پدید آورنده پرتو ایکس و تنظیم هر بلور برای یک طول موج ویژه (به عبارت دیگر یک عنصر ویژه) می‌توان آنالیز نمونه را به صورت همزمان انجام داد. در شکل ۶ نمونه‌ای از این نوع دستگاه XRF دیده

می‌شود. وقتی که از دستگاه EDS استفاده شود، روش شناسایی، همزمان محسوب می‌شود. روش غیر همزمان همان روشی است که در بخش‌های پیشین توضیح داده شد.



شکل ۶- نمایش دستگاه XRF همزمان

کاربردهای روش XRF

روش XRF در بسیاری از کاربردها، جایگزین روش‌های آنالیز شیمی تر شده است. این جایگزینی به دلیل سرعت بالا و دقت زیاد در آنالیز مواد می‌باشد. روش‌های شیمیایی سنتی، بسیار وقت گیر هستند و همچنین به توانایی شخص آنالیز کننده وابسته‌اند. اما در روش XRF در حالی که آنالیز و شناسایی با سرعت انجام می‌گیرد، این وابستگی نیز بسیار کم است. به هر حال دستگاه‌های XRF از نظر سرمایه گذاری ابتدایی، هزینه بالایی نیاز دارند و بنابر این همه مراکز صنعتی و آزمایشگاهی توان خرید آن را ندارند. همان طور که بیشتر اشاره شد، کاربرد اصلی دستگاه XRF در صنایعی مانند فولاد و سیمان است. در این صنایع، تغییر مقدار عنصرهای موجود در نمونه، در گسترده کوچک و مشخصی است و دوم آن که نیازمند سرعت زیاد آنالیز برای تصمیم‌گیری در تنظیم ترکیب هستند. محدود بودن عنصرهای موجود در نمونه مجهول و گسترده تغییر آنها، امکان استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون را با اطمینان به وجود می‌آورد. بدیهی است که در این نوع

صنایع، دستگاه همزمان بیشتر مورد توجه باشد. در مراکز پژوهشی نیز دستگاه XRF می تواند کمک زیادی بنماید. در این نوع کاربردها، دستگاه EDS به خاطر توان تشخیص نوع عنصرهای موجود در نمونه مجهول، بای شروع کار آنالیز و شناسایی، بسیار مفید است. البته دستگاه WDS نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد، ولی از آنجا که نمونه های پژوهشی، دارای تنوع عنصری زیاد هستند، بنابر این آنالیز با این دستگاه ممکن است با ندیده گرفتن یک یا چند عنصر در نمونه همراه باشد. به هر حال، برای انجام کارهای پژوهشی، استفاده از دستگاه XRF، چه به صورت EDS و چه WDS، برای انجام آنالیز کیفی که احتیاج به نمونه های استاندارد ندارد توصیه می شود.

مرجع:

۱- گلستانی فرد و همکاران، ۱۳۸۳، روش های شناسایی و آنالیز مواد، ۳۶۱ صفحه

۲-۱۲- طیف نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی^{۴۹} (ESCA) (XPS و UPS)

غالباً از پرتوهای X تکرنگ یا نور ماورای بنفش برای تهیج الکترون‌ها که انرژی آنها حاوی اطلاعاتی درباره انرژی پیوندی درون اتم، منشا آنها و بنابراین درباره طبیعت اتم‌های نمونه است، استفاده می‌شود. این روش‌های طیف‌نگاری فتوالکترون، به نام آنالیز سطح با طیف‌نگاری فتوالکترونی اشعه X (XPS)، طیف‌نگاری فتوالکترون ماورای بنفشی (UPS) و یا کلاً طیف‌نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA) نیز نامیده می‌شوند. از آنجا که فتوالکترون‌ها فقط می‌توانند از نزدیکی سطح نمونه فرار کنند، اطلاعات شیمیایی که فراهم می‌کنند فقط مربوط به چند لایه اتمی سطح نمونه است. علاوه بر این انرژی‌های فتوالکترون‌ها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده‌اند، حساس هستند. برای مثال آهن فلزی از آهن در یک اکسید، قابل تشخیص است.

به طور کلی الکترون‌های مدار داخلی دارای انرژی پیوندی معادل انرژی فوتون‌های محدوده پرتو X هستند. وقتی یک ماده جامد، فوتونی با انرژی اتصال یک الکترون جذب می‌کند، یک فوتوالکترونی منتشر می‌شود که انرژی جنبشی آن با انرژی فوتون رابطه دارد. الکترون‌های مدار داخلی مشارکتی در اتصال ندارند و انرژی آنها مشخصه اتمی است که از آن منتشر شده‌اند. انرژی الکترون‌های مدار داخلی به محیط اتم بستگی ندارد. بنابر این طیف‌نگاری فتوالکترونی اشعه X برای آنالیز عنصری نمونه، مفید است. از این رو نه تنها ترکیب شیمیایی نمونه را شناسایی می‌کند بلکه آنالیز شیمیایی را به صورت کمی انجام می‌دهد. توسعه سیستم‌های جدید طیف‌نگاری فتوالکترونی اشعه X تا حد زیادی مدیون Siegbahn و همکارانش می‌باشد.

⁴⁹ - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

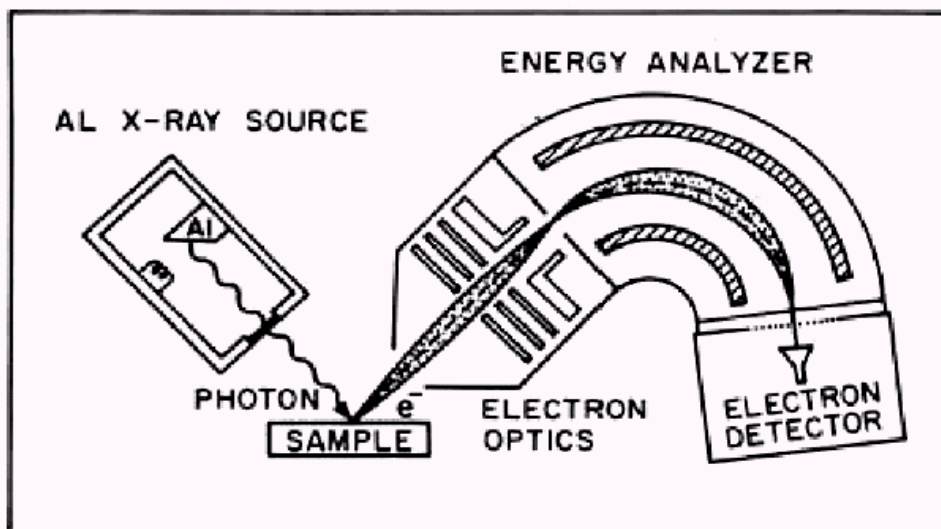
باشد. Siegbahn در سال ۱۹۸۱ جایزه نوبل را به همین دلیل دریافت نمود.

وقتی که انرژی‌های مدارهای داخلی به صورت دقیق‌تری بررسی شدند مشخص شد که جابجایی‌های (Shift) کوچک ولی غیرقابل تشخیص اتفاق می‌افتد. این جابجایی‌ها که به عنوان جابجایی‌های شیمیایی (Chemical Shift) شناخته می‌شوند، به محیط پیوندی اطراف اتم و خصوصاً به حالت اکسیداسیون اتم بستگی دارند. برای فهمیدن جابجایی‌های شیمیایی باید ابتدا ارتباط بین انرژی فوتون، فرکانس و انرژی پیوندی الکترون، E_B که با رابطه اینشتین ($E_B = h \nu - E_X$) تعریف می‌شود فهمیده شود.

در اینجا E_X انرژی سنیتیک الکترونی است و انرژی پیوندی نسبت به میزان تراز خلاء به عنوان مرجع داده شده است. از آنجا که می‌توان به آسانی سطوح تمیز طلا را به صورت قابل تکرار تهیه و نگهداری نمود، معمولاً پیک‌های انتشار فوتون طلا را به عنوان استاندارد برای کالیبره کردن مقیاس انرژی استفاده می‌کنند. انرژی پیوندی یک الکترون معادل اختلاف انرژی حالت اولیه و حالت نهایی اتم است. یعنی انرژی پیوندی معادل اختلاف انرژی‌های بین اتمی با n الکترون و یونی با $n-1$ الکترون است.

در این جا $E_F(n-1)$ انرژی حالت نهایی است و $E_i(n)$ انرژی حالت اولیه است. اگر آرایش مجدد تمام الکترون‌های درگیر نبود، انرژی پیوندی معادل منفی انرژی اربیتال حالت اولیه الکترون $-E_k$ بود. این تقریب به عنوان تئوری Koopmans شناخته شده و با رابطه $E_B(K) = -E_k$ نشان داده می‌شود. در اینجا انرژی پیوندی به تراز خلاء ارجاع داده شده است.

طیف نگاری فتوالکترونی اشعه X برای تعیین ترکیب شیمیایی و حالت پیوند در لایه‌های نزدیک یک سطح نمونه، کاملاً مناسب است ولی قدرت تفکیک جانبی خوبی ندارد زیرا پرتو X تهیج کننده منطقه وسیعی را می‌پوشاند و نمی‌تواند به راحتی فوکوس شود. شکل ۱ قسمت‌های اصلی ساختار داخلی دستگاه طیف نگاری الکترونی آنالیز شیمیایی را به صورت شماتیک نشان می‌دهد [۶-۱].



شکل ۱- شمای کلی تحلیل گر انرژی الکترون.

کاربردها

- ۱- آنالیز عنصری سطوح برای تمام عناصر بجز هیدروژن
- ۲- شناسایی حالت شیمیایی گونه‌های سطحی
- ۳- پروفیل عمقی ترکیب شیمیایی برای توزیع عنصری در لایه‌های نازک
- ۴- آنالیز ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به هنگامی که اجتناب از اثرات مخرب ناشی از تکنیک‌های پرتوالکترونی، ضروری است.
- ۵- تعیین حالت‌های اکسیداسیون اتم‌های فلزی در لایه‌های سطحی اکسید فلزی
- ۶- شناسایی کربن سطحی به عنوان گرافیت یا کاربید [۷]

نمونه‌ها

شکل نمونه: جامدها (فلزها، شیشه‌ها، نیمه‌هادی‌ها، سرامیک‌های با فشار بخار پائین)

اندازه نمونه: اندازه نمونه کوچکتر از $6/25 \text{ cm}^3$ می باشد

آماده سازی نمونه: باید عاری از اثر انگشت، روغن یا آلودگی سطحی دیگر باشد

محدودیت ها

۱- جمع آوری داده، نسبت به سایر روش های آنالیز سطح کند است، ولی اگر نیازی به قدرت تفکیک بالا

یا شناسایی حالت شیمیایی نباشد، زمان آنالیز کوتاه تر می شود.

۲- قدرت تفکیک جانبی ضعیف است.

۳- حساسیت سطحی قابل مقایسه با سایر تکنیک های آنالیز سطح است

۴- شارژ نمونه ممکن است برای نمونه های عایق مشکل ایجاد کند. برخی از این دستگاه ها به ابزارهای

خنثی کننده شارژ مجهز هستند.

۵- صحت آنالیز کمی، محدود است [۹، ۱۰]

مدت زمان آنالیز

قبل از آنالیز نیاز به ساعت ها پمپ تخلیه دارد.

آنالیز کیفی می تواند ظرف ۵ تا ۱۰ دقیقه انجام شود.

آنالیز کمی از یک تا چند ساعت و بسته به اطلاعات مورد نظر، وقت می گیرد [10].

مراجع

- 1-Brandon, D. and Kaplan, W. "Microstructural characterization of Materials" John Wiley & Sons (1999).
- 2-Goodhew, P. J., Humphreys, F. J. "Electron and Analysis" Taylor and Francis (2000).
- 3-Eberhart, J. P. "Structural and Chemical Analysis of Materials" J. Wiley (1991).
- 4-Bunshah, R. F. editor "Techniques of Metals Research" Vol. 2, Techniques for the Direct Observation of Structure and Imperfections, Interscience Publishers (1969).
- 5-Gates, B. C. and Knozinger H. Editors "Impact of Surface Science on Catalysis" Academic Press (2000).
- 6-Kolasinski, K. W. "Surface Science, Foundations of Catalysis and Nanoscience" (2002).
- 7-Vickerman, J. C. Editor "Surface Analysis, The Principal Techniques" John Wiley & Sons (1997).
- 8-Woodruff, D. P. and Delchar, T. A. "Modern Techniques of Surface Science" 2nd Ed., Cambridge University Press (1994).
- 9-Amelinckx, S., van Dyck, D., van Landuyt, J. and van Tenderloo, G. (eds) Handbook of Microscopy. Weinheim: VCH (1997).

۱۰- دکتر پرویز مرعشی و همکاران، میکروسکوپ‌های الکترونی و روشهای نوین آنالیز ابزارشناسایی

دنیای نانو، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳.

ضمیمه ۱- فهرست ESCA های موجود در ایران

طیف‌نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)					
ردیف	دانشگاه	مدل	س. ساخت	س. خرید	نوع عضویت
۱	دانشکده شیمی دانشگاه تبریز	SRS200	-	-	رزرو

ضمیمه ۲- فهرست مدل های جدید ESCA

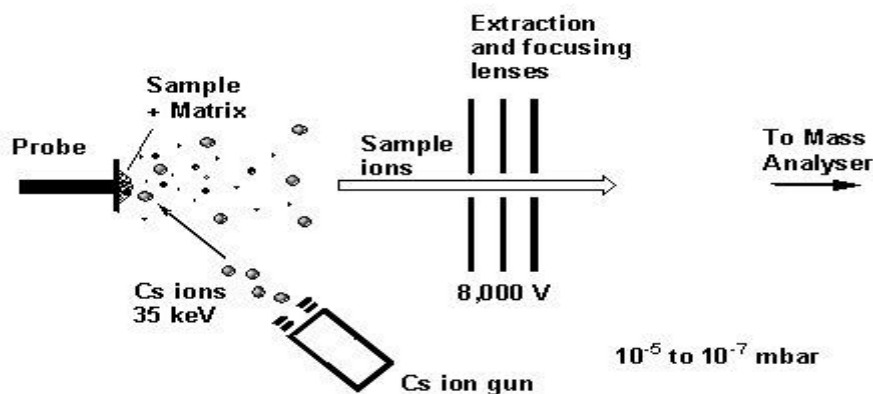
طیف‌نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)			
ردیف	مدل	شرکت	کشور
۱	PHI-Quantera	Physical Electronics	آمریکا
۲	XPS	Thermo Electron	آمریکا

۲-۱۳- طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه^{۵۰} (SIMS)

روش‌های آنالیزی بر مبنای یون به دلیل حساسیت و قابلیت آنها برای آشکار کردن تغییرات ترکیب شیمیایی در عمق نمونه (پروفیل عمق) به کار می‌روند. در روش طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه (SIMS) پرتوی از یون‌های اولیه که می‌تواند تا قطر حدود ۲۰ نانومتر متمرکز شود، نمونه را روبش می‌کند و برای بیرون انداختن یون‌های ثانویه از نمونه به کار می‌رود. جرم یون‌های ثانویه توسط یک طیف‌نگار جرمی تعیین می‌شود. این تکنیک مخرب است و لایه‌اتم‌های مورد بررسی از نمونه برداشته می‌شود. در جریان‌های پایین از پرتو یونی اولیه، این اتفاق به آهستگی رخ می‌دهد و این تکنیک به عنوان Static SIMS شناخته می‌شود. در موارد بهینه، حتی ۰/۱ درصد یک تک لایه از ماده را هم می‌توان آشکار کرد. اگر از جریان‌های بیشتر پرتو یونی اولیه استفاده شود، ماده با سرعت بیشتری برداشته می‌شود و هر لایه در حین برداشته شدن آنالیز می‌شود بنابراین می‌توان پروفیل عمقی را به دست آورد. این تکنیک به عنوان Dynamic SIMS شناخته می‌شود. تجهیزات مدرن طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه قدرت تفکیکی تا حدود ۱ نانومتر دارند و بنابراین می‌توانند نقشه‌های ترکیب شیمیایی را نمایش دهند که مشابه نقشه‌های پرتو X می‌باشد. این نقشه‌ها Imaging نامیده می‌شوند. تمام روش‌های طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه دو مزیت عمده دارند. مزیت اول محدوده عناصر است؛ از آنجا که طیف‌نگاری جرمی نسبت به همه عناصر حساس است. تمام ایزوتوپ‌ها و حتی عناصر سبک از هیدروژن تا اکسیژن را می‌توان آنالیز کرد و نقشه آنها را تهیه کرد. مزیت دوم حساسیت

⁵⁰ - Secondary Ion Mass Spectrometry

است، طیف نگاری جرمی یون ثانویه معمولاً قادر به آشکار کردن غلظت‌هایی در حد یک قسمت در یک میلیون (ppm) است و در شرایط خوب حساسیتی در حد یک قسمت در یک میلیارد (PPb) دارد [۱،۲،۳].



شکل ۱- تصویر شماتیکی طیف نگاری جرمی یون ثانویه

کاربردها

- ۱- آنالیز ترکیب شیمیایی سطح با قدرت تفکیک عمقی در حدود ۵ تا ۱۰ نانومتر
- ۲- تهیه پروفیل غلظت عناصر در عمق ماده
- ۳- آنالیز عناصر در غلظت‌های بسیار کم (trace) در محدوده ppt تا ppm
- ۴- شناسایی لایه‌های سطحی آلی یا غیرآلی بر روی فلزات، شیشه‌ها، سرامیک‌ها، لایه‌های نازک یا پودرها
- ۵- تهیه پروفیل عمقی لایه‌های سطحی اکسید، لایه‌های نازک خوردگی، لایه‌های نازک حل شده (leached) و تهیه پروفیل‌های نفوذی
- ۶- پروفیل عمقی غلظتی مقادیر کم عناصر ذوب شده (dopants) (PPm ≤ 1000) که به صورت نفوذی یا کاشته شده (implanted) به مواد نیمه‌هادی افزوده شده است

۷- تعیین غلظت هیدروژن و پروفیل های عمقی در آلیاژهای فلزی ترد شده (embrittled) لایه های نازک

تهیه شده از نشاندن بخار (Vapor- deposited)، شیشه های هیدراته و مواد معدنی

۸- آنالیز کمی غلظت بسیار کم عناصر در جامدها

۹- فراوانی ایزوتوپها در نمونه های زمین شناسی

۱۰- مطالعات غلظت های بسیار کم (برای مثال نفوذ و اکسیداسیون)

۱۱- توزیع فلزی در مواد معدنی زمین شناسی، سرامیک های چند فازی و فلزها

۱۲- توزیع فاز ثانویه ناشی از جدایش مرزدانه ها، اکسیداسیون داخلی یا رسوب [۴]

نمونه ها

شکل نمونه: جامدهای بلوری، جامدهایی با سطوح بهبود یافته یا زیرساخت هایی که لایه های نازک یا پوشش بر روی خود دارند (سطوح تخت و صاف مطلوب هستند). پودرها باید در یک ورق فلزی نرم (مانند ایندیم) فشرده شوند یا به صورت یک قرص (Pellet) فشرده شوند.

اندازه نمونه: متغیر ولی معمولاً $1\text{ mm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$.

آماده سازی نمونه: برای سطح یا آنالیز عمقی نیازی به آماده سازی نیست. برای میکروساختار یا آنالیز عناصر با غلظت های بسیار کم، نمونه باید پولیش شود [۵].

محدودیت ها

آنالیز به صورت مخرب است.

آنالیز کیفی و کمی به دلیل تغییرات وسیع حساسیت آشکار سازی از عنصری به عنصر دیگر و از زمینه

یک نمونه به زمینه نمونه دیگر، پیچیده است.

کیفیت آنالیز (دقت، صحت، حساسیت و غیره) از طراحی دستگاه و پارامترهای عملیاتی هر آنالیز شدیداً

تأثیر می پذیرد [۶،۷].

مدت زمان آنالیز

از یک تا چند ساعت برای هر آنالیز [۶،۷]

مراجع

1-Brandon, D. and Kaplan, W. "Microstructural characterization of Materials" John Wiley & Sons (1999).

2-Gates, B. C. and Knozinger H. Editors "Impact of Surface Science on Catalysis" Academic Press (2000).

3-Kolasinski, K. W. "Surface Science, Foundations of Catalysis and Nanoscience" (2002).

4-Vickerman, J. C. Editor "Surface Analysis, The Principal Techniques" John Wiley & Sons (1997).

5-Woodruff, D. P. and Delchar, T. A. "Modern Techniques of Surface Science" 2nd Ed., Cambridge University Press (1994).

6-Amelinckx, S., van Dyck, D., van Landuyt, J. and van Tenderloo, G. (eds) Handbook of Microscopy. Weinheim: VCH (1997).

۷- دکتر پرویز مرعشی و همکاران، میکروسکوپ‌های الکترونی و روشهای نوین آنالیز ابزارشناسایی دنیای نانو، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳،

ضمیمه ۱- فهرست SIMS های موجود در ایران

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)		طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
رزرو	IMS6F	مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما	۱

ضمیمه ۲- فهرست مدل های جدید SIMS

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)		طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه		
توضیحات	کشور	شرکت	مدل	ردیف
Dynamic SIMS	آمریکا	Physical Electronics	ADEPT-1010	۱
TOF-SIMS	آمریکا	Physical Electronics	TRIFT 111	۲
	آمریکا	Cameca	IMS6F	۳

۲-۱۴- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

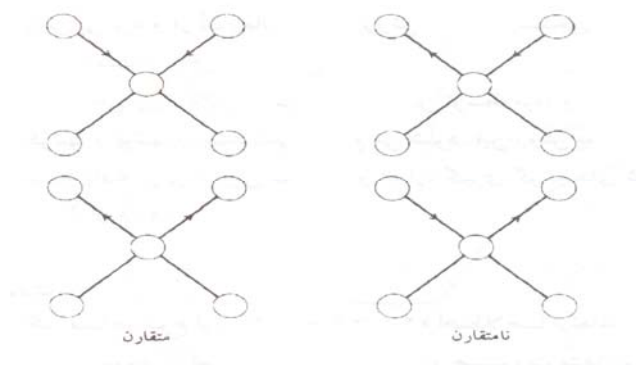
طیف‌سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ایی به کار گرفته شوند.

تئوری

در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی و خمشی نامیده می‌شوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شود. هر گاه یک نیم تناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه‌جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان می‌نماید. (این نوسان باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمز می‌گردد و به همین علت آن را فعال مادون قرمز می‌نامند). در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف حرکت می‌کنند که در این صورت تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول به وجود نمی‌آید و به همین علت آن را غیرفعال مادون قرمز می‌نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می‌گذارد. لذا در قطبش‌پذیری مولکول تغییر حاصل می‌شود و این حالتی است که در طیف‌سنجی رامان

مورد توجه قرار می گیرد [۱].

برهم کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول این است که گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف الکترومغناطیسی ناحیه بین $400 - 0.8 \mu m$ مربوط به ناحیه مادون قرمز است ولی ناحیه‌ایی که جهت تجزیه شیمیائی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بین $50 - 0.8 \mu m$ است.



شکل ۱: ارتعاش‌های کششی مقارن و نامقارن در یک مولکول [۱]

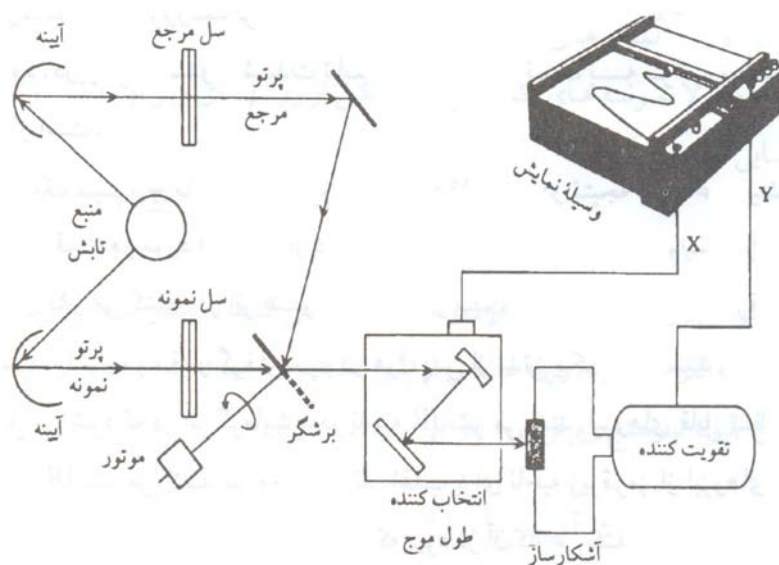
ناحیه بالاتر از $50 \mu m$ را ناحیه مادون قرمز دور^{۵۱}، ناحیه بین $2.5 - 0.8 \mu m$ ناحیه مادون قرمز نزدیک^{۵۲} و ناحیه بین $8 - 2.5 \mu m$ را ناحیه اثر انگشت^{۵۳} می‌نامند. هر جسم در این ناحیه یک طیف مخصوص به خود دارد که برای شناسایی گروه‌های عاملی آن به کار می‌رود.

نمودار جعبه‌ای از اجزای اصلی موجود در یک طیف نوری قرمز در شکل (۲) نمایش داده شده است.

⁵¹ -Far in frared

⁵² -Near in frared

⁵³ -Finger print



شکل ۲- نمودار ساده یک طیف نوری مادون قرمز [۱]

تجزیه کیفی

برای شناسایی کیفی یک نمونه مجهول، نوع گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن، طیف مادون قرمز نمونه را رسم نموده و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف IR اجسام را نشان می‌دهند، طول موج یا عدد موج گروه‌ها و پیوندها را شناسایی می‌کنند.

در طیف نورسنجی معمولی IR، طیف الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی تا مادون قرمز گسترده می‌شود. سپس بخش کوچکی از آن بر حسب فرکانس یا طول موج به آشکارساز رسیده و ثبت می‌شود. در این حالت طیف به دست آمده، در محدوده فرکانس یا طول موج ثبت خواهد شد. ویژگی FT-IR این است که تمام طول موج‌های ناحیه طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تابیده می‌شود. در حالی که در روش‌های پاشنده تنها بخش کوچکی از طول موج‌ها در یک زمان به نمونه می‌رسند. بنابراین سرعت، قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به نویز در روش تبدیل فوریه برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش معمولی IR دارد [۲].

کاربردها

برخی اطلاعاتی که می توان از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) بدست آورد شامل موارد

ذیل است:

شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکولهای آن. برای تعیین مقادیر بسیار کم یون هیدروژن فسفات در هیدروکسی آپاتیت که در اعضاء مصنوعی مورد استفاده قرار می گیرد [۲]

همچنین برای آنالیز برخی داروهای حاوی نانو ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. [۳]

مراجع

- 1- D. A. Skoog, D. M. West Holt, "Principle of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, Sixth edition, 1994.
- 2- E. Vidal, Augusta, E-MRS Meeting, 2003.
- 3- M. Praisler, S. Gosav, J. Van Boclaer, A. De Leenheer, and D.L. Massart. "Exploratory analysis for the identification of amphetamines using neural networks and GC-FTIR data", The Annals of the University "Dunărea de Jos", Fascicle II, 83-96, 2002.

ضمیمه ۱- فهرست FTIR های موجود در کشور

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)		طیف سنجی مادون قرمز	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
رزرو	-	دانشگاه صنعتی امیر کبیر پلیمر و ترکیبات شیمیایی	۱
رزرو	TENSOR27	دانشگاه تبریز دانشکده شیمی	۲

ضمیمه - فهرست مدل های جدید FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)		طیف سنجی مادون قرمز	
کشور	شرکت	مدل	ردیف
United States	Nicolet	380 FT-IR Spectrometer	۱
Japan	Shimadzu	FTIR 8400S	۲
United States	Perkin Elmer	FTIR, Model 1600	۳
United States	Unican	Mattson 1000	۴
Germany	Bruker	TENSOR 27	۵

۲-۱۵- رزونانس مغناطیس هسته^{۵۴} (NMR)

برخی هسته‌ها، مانند الکترون به دور محور خود حرکت چرخشی دارند. در حضور یک میدان آهنربایی خارجی، یک هسته در حال چرخش تنها تعداد معدودی جهت گیری پایدار دارد. رزونانس مغناطیس هسته (NMR) هنگامی ایجاد می‌شود که یک هسته اسپین دار با جذب تابش الکترومغناطیسی به مقدار کافی، در حضور یک میدان آهنربایی از یک جهت گیری با انرژی پایین تر به یک جهت گیری با انرژی بالاتر برانگیخته شود. طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته شامل اندازه گیری میزان انرژی لازم برای تغییر هسته‌های اسپین دار از یک جهت گیری پایدار به جهت گیری ناپایدارتر در یک میدان مغناطیسی است. از آنجا که هسته‌های اسپین دار در میدان مغناطیسی در فرکانس‌های مختلف تغییر جهت می‌دهند، فرکانس متفاوتی از تابش جذبی برای عوض کردن جهت گیری هسته‌های اسپین دار نیاز می‌باشد. فرکانسی که در آن جذب صورت می‌گیرد برای تجزیه و طیف سنجی به کار برده می‌شود [۱].

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای برای اولین بار در سال ۱۹۴۶ به طور مستقل توسط فلیکس بلوخ از دانشگاه استنفورد و ادوارد پارسل از دانشگاه هاروارد کشف شد. آنها توانستند جذب تابش الکترومغناطیسی را که در نتیجه انتقال تراز انرژی هسته در یک میدان مغناطیسی قوی صورت می‌گیرد را نشان دهند. این دو فیزیکدان در سال ۱۹۵۲ به خاطر کارشان موفق به دریافت جایزه نوبل شدند. در پنج ساله اول پس از کشف روش رزونانس مغناطیس هسته شیمیادان‌ها دریافتند که محیط مولکولی اجسام بر جذب تابش توسط هسته‌ها

⁵⁴-Nuclear Magnetic Resonance

در حضور یک میدان مغناطیسی اثر می‌گذارد و این اثر می‌تواند به ساختمان مولکول ارتباط داده شود. از آن پس رشد روش طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته انفجار آمیز بوده است و این روش اثر قابل توجهی در توسعه شیمی آلی، شیمی معدنی و بیوشیمی داشته است [۲]. در سال ۱۹۹۹ یک تیم فیزیکدان کانادایی موفق به توسعه یک روش جدید با استفاده از روش رزونانس مغناطیس هسته‌ای Beta شدند که این روش قادر به نشان دادن خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی لایه‌ها و سطوح بسیار نازک می‌باشد از روش‌های BetaNMR در علوم نانویی استفاده می‌شود [۳].

اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین در هسته‌ها توسط عدد کوانتومی اسپین هسته مشخص می‌شود. عدد کوانتومی اسپین هسته هر عدد صحیح یا نیمه صحیح می‌تواند باشد. در هسته‌هایی مانند ^{16}O و ^{12}C که فاقد اسپین هستند، عدد کوانتومی اسپین هسته صفر است. هسته‌هایی که بدون اسپین‌اند و بنابراین اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین ندارند، نمی‌توانند توسط طیف‌سنجی NMR آشکار شوند. هسته‌های اسپین‌داری که توزیع بار کروی دارند، دارای عدد کوانتومی اسپین $\frac{1}{2}$ هستند. نمونه‌هایی از این هسته‌ها شامل ^1H ، ^{19}F ، ^{13}C ، ^{15}N ، ^{31}P و ^1H می‌باشد که دارای عدد کوانتومی $\frac{1}{2}$ و گشتاور مغناطیسی هستند. برای آن که یک هسته در میدان آهنربایی تابش الکترومغناطیس را به مقدار زیاد جذب کند باید در نمونه از فراوانی بالایی برخوردار باشد و همچنین باید گشتاور مغناطیسی (μ) نسبتاً بزرگ داشته باشد. هسته‌هایی که هر دو خاصیت مورد بحث را دارند شامل ^1H ، ^{19}F ، ^{31}P می‌باشد. به طور معمول بیشتر اندازه‌گیری‌های NMR برای ^1H انجام می‌شود. اندازه‌گیری سایر هسته‌ها اغلب با استفاده از روش‌های افزایش علامت به منظور مشاهده طیف، انجام می‌شود. معمولاً از میان هسته‌هایی با فراوانی نسبی پایین که رزونانس مغناطیس هسته را نشان می‌دهند، ^{13}C ، ^{15}N ، ^{17}O بیشتر مورد توجه شیمیدان‌ها قرار دارد. روش رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدورژن (^1H) که بیشتر از دیگر هسته‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای گشتاور مغناطیسی در حدود $\mu = 2/7927$ است برای

اسپین‌های هسته‌ای $\frac{1}{2}$ ، اختلاف انرژی بین دو سطح اسپین در یک میدان مغناطیسی داده شده متناسب با گشتاور مغناطیسی آن خواهد بود. برای دیگر هسته‌ها که برای طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند گشتاور مغناطیسی به ترتیب برای ^1F ، ^{31}P و ^{13}C برابر $2/6873$ ، $1/1305$ و $0/7022$ می‌باشد [۴].

در اکثر موارد حساسیت دستگاه‌های تشدید مغناطیسی هسته‌ای غیرپروتونی مثل ^{13}C و غیره در مقایسه با $^1\text{HNMR}$ کمتر است. همچنین در بیشتر ترکیبات، فراوانی طبیعی هسته‌های مغناطیسی غیرپروتونی به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر از پروتونی است. این عامل سبب می‌شود که طیف‌های NMR هسته‌های غیرپروتونی، سیگنال به نوبه نسبتاً پایینی داشته باشند. پیک‌های این طیف‌ها کوچک هستند و اغلب اگر از دستگاه یکسانی که برای NMR هسته‌های پروتونی (PMR) به کار رفته، استفاده شود، طیف آنها را نمی‌توان مشخص کرد. با توجه به پایین بودن سیگنال به نوبه در این موارد، بیشتر دستگاه‌های طراحی شده برای ثبت طیف‌های NMR هسته‌های غیرپروتونی از چند پیمایش همراه با تکنیک میانگین‌گیری از علامت استفاده می‌کنند. متداول‌ترین دستگاه‌ها برای استخراج پیک‌های طیفی از تبدیل فوریه استفاده می‌کنند. دستگاه‌های تبدیل فوریه برای تهیه طیف‌های PMR محلول‌های رقیق و مولکول‌های پیچیده، مانند پروتئین‌ها، که در آنها مقدار یک پروتون ویژه در مولکول اندک است، نیز به کار می‌روند، تفاوت طیف‌های PMR و سایر طیف‌های NMR در محدوده جابجایی شیمیایی است. محدوده جابجایی شیمیایی برای PMR در اکثر موارد 10PPM است. در حالی که برای هسته ^{13}C جابجایی شیمیایی تا حدود 200PPM است این مقدار برای طیف‌های ^1F و ^{31}P به ترتیب برابر 300 و 400PPM است.

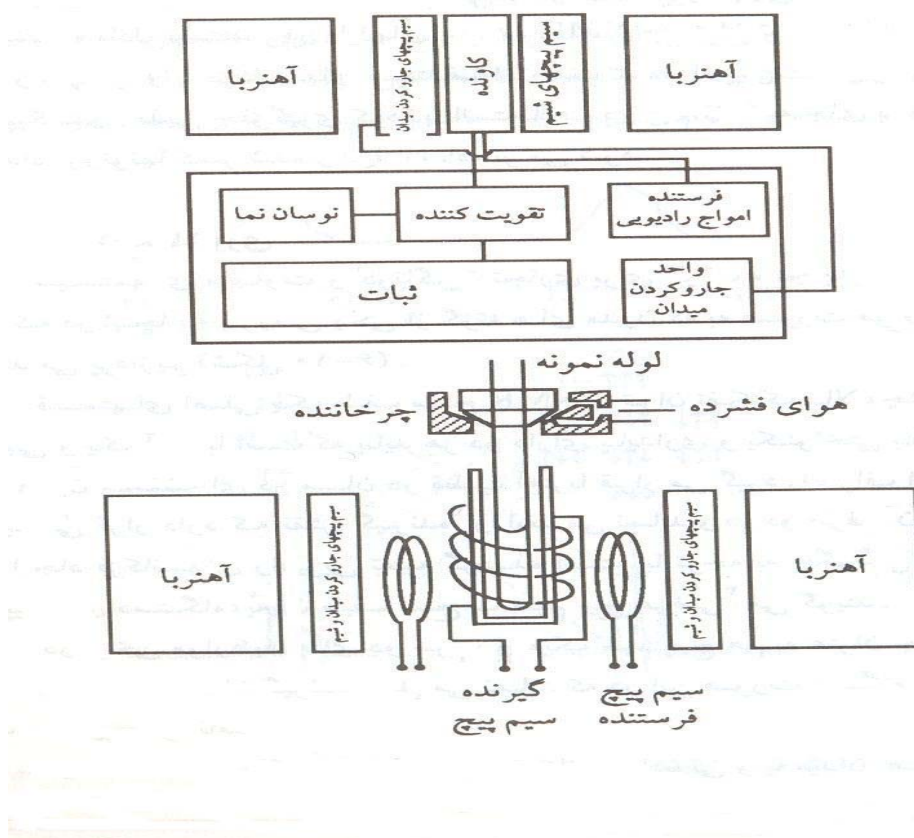
در روش‌های NMR معمولاً واحدهای مورد استفاده به صورت زمان (ثانیه)، زاویه (درجه یا رادیان)، درجه حرارت (کلوین)، قدرت میدان مغناطیسی (تسلا، T)، انرژی (ژول)، ارتعاش (دور بر ثانیه) و قدرت

(وات) می باشد. [۵]

اجزاء تشکیل دهنده دستگاه NMR

اجزاء مهم یک طیف سنج NMR در شکل (۱) به طور شماتیک نشان داده شده است توضیح مختصری

از هر یک از اجزاء تشکیل دهنده در ذیل بیان می شود.



شکل ۱- شکل شماتیک از اجزاء تشکیل دهنده دستگاه NMR

(۱) آهنربا:

در طیف سنج های تجاری NMR هم آهنرباهای دائم و هم آهنرباهای الکترومغناطیسی با ابعاد بزرگ مورد استفاده قرار می گیرند. نوعاً میدانی در حدود ۱۴۰۰۰ گوس بین قطب های مغناطیسی که قطری برابر ۱۲ اینچ یا بیشتر دارند، برقرار می شود. مشخصات کارکردی آهنربا به خصوص برای کارهای با تفکیک

بالا، حساس و پراهمیت است. میدان ایجاد شده باید در محوطه حضور نمونه، تا یک قسمت در 10^8 همگن باشد و باید تا درجه مشابهی در زمان‌های کوتاه پایدار بماند. برای داشتن چنین خصوصیتی، به ابزارسازی تکامل یافته‌ای که مجهز به ابزار پس خور جهت تصحیح در افت و خیز است، نیاز می‌باشد.

۲- پیمایش گر میدان مغناطیسی

استقرار یک جفت سیم پیچ به صورت موازی با سطوح مغناطیسی، تناوب میدان اعمال شده در یک گستره کوچک را امکان پذیر می‌سازد. با تغییر یک جریان مستقیم از میان این سیم پیچ‌ها، میدان مؤثر را می‌توان بدون از دست دادن همگنی میدان، تا چند صد میلی گوس تغییر داد.

معمولاً قدرت میدان به طور خودکار و به طور خطی با زمان تغییر می‌کند و این تغییر با حرکت کاغذ ثبات همزمان است. برای یک دستگاه ۶۰ مگاهرتزی، گستره پیمایش میدان برابر ۱۰۰۰ هرتز (۲۳۵ میلی گوس) یا چیزی حدود آن است.

۳- منبع فرکانس رادیویی

علامت حاصل از یک نوسانگر فرکانس رادیویی (فرستنده) به داخل یک زوج سیم پیچی که عمود بر مسیر میدان نصب شده‌اند. خورنده می‌شود و در نتیجه یک پرتو تابش قطبیده مسطح به دست می‌آید. معمولاً از یک نوسانگر ثابت دقیقاً ۶۰ مگاهرتزی استفاده می‌شود. فرکانس برای کار با تفکیک بالا، باید تا حدود یک قسمت در 10^8 ثابت باشد. توان خروجی این منبع کمتر از وات است و باید تا شاید به مقدار یک درصد در یک فاصله زمانی چندین دقیقه ثابت باشد.

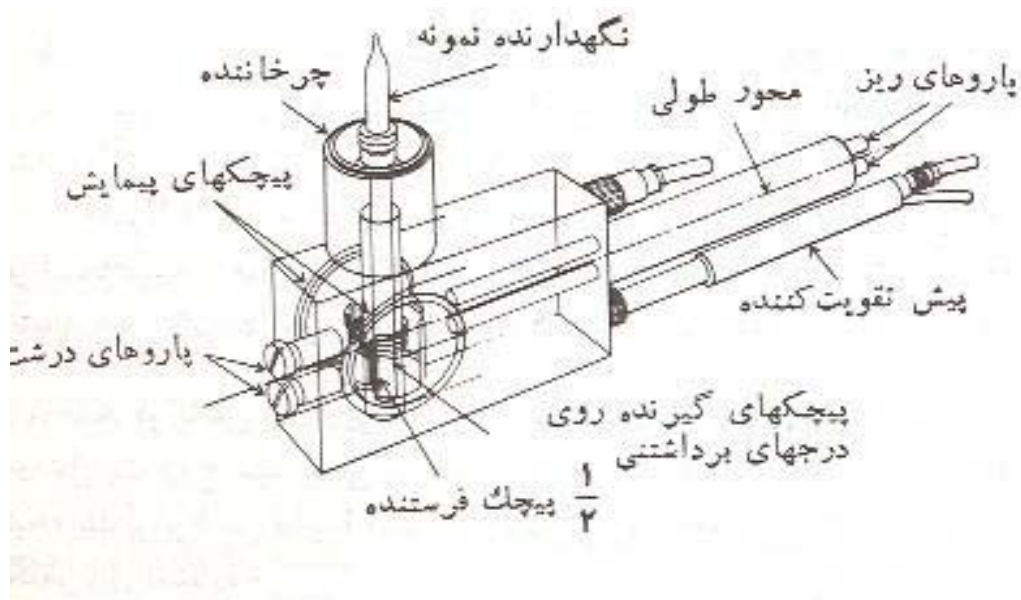
۴- آشکارساز و سیستم ثبات:

علامت فرکانس رادیویی ایجاد شده توسط هسته‌های در حال رزونانس، به وسیله سیم پیچی که ظرف

نمونه را احاطه کرده است و به صورت عمود بر سیم پیچ منبع قرار دارد، آشکار می شود. علامت الکتریکی تولید شده در سیم پیچ ها کوچک است و باید به ضریبی برابر 10^5 یا بیشتر تقویت گردد تا بتواند ثبت شود.

۵- ظرف نگهدارنده نمونه:

سلول متداول برای نمونه در NMR مرکب از یک لوله شیشه ای به قطر ۵ میلی متر است که حدود ۰/۴ میلی متر از مایع در آن قرار می گیرد. لوله های کوچکتر برای نمونه هایی با حجم کمتر نیز در دسترس است [۲]



شکل ۲- ظرف نگهداری نمونه در دستگاه NMR

کاربردها

۱- مطالعه ساختار میکرومولکول های کوچک و ترکیبات آلی موجود در محلولها [۴].

۲- مطالعه ساختار شیمیایی مواد با استفاده از NMR یک بعدی [۵].

۳- مطالعه ساختار مولکول های بسیار پیچیده با استفاده از NMR دو بعدی [۵].

۴- تعیین ساختار مولکول‌های مواد جامد با استفاده از NMR حالت جامد [۵].

۵- مطالعه فیزیولوژی سلول‌ها و غلظت درون یاخته‌های سلولی [۶].

۶- روش‌های NMR معمولی قادر به تعیین مشخصات ساختار نانویی یا پدیده‌های همراه با جداسازی با درجه خلوص در مقیاس نانو نیستند. زیرا که اندازه‌های نانویی نیاز به 10^{18} اسپین هسته‌ای برای تولید سیگنال‌های قابل ملاحظه دارد از این رو روش‌های رزونانس مغناطیس هسته ای Beta که بعداً توسعه پیدا کرده سیگنال‌های دریافتی آن بسیار حساس و در حدود 10 برابر روش‌های معمولی است برای تعیین خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی لایه‌ها و سطوح بسیار نازک در مقیاس نانو به کار می‌رود [۳].

۷- ارایه اطلاعات ساختاری با دقت نانومتر از ساختارهای پیچیده بیولوژیک مانند ویروس‌ها [۷].

مراجع

- ۱- معصومی علی، شیمی دستگاهی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، چاپ اول ۱۳۷۴، ص ۵۴۴
- ۲- آزاد و همکاران، اصول تجزیه دستگاهی، جلد اول مرکز نشر دانشگاهی، چاپ چهارم ۱۳۷۴، ص ۴۵۶
- 3-www.triumf.info/public/repository/Hb/Hb200309.pdf "The Basis of Nanotechnology Development at TRIUMF: How Application Begin", Canada's Nanotechnology Laboratory For Particle And nuclear Physics
- 4-www.Cem.msu.edu/~reusch/virtual.tekd/Spectrpy/nmr/nmr1.ntm-
- 5-<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm> the Basic of NMR
- 6- "the application of nuclear magnetic resonance to the Study of cellular physiology", 1984, American Physiological Society,
- ۷- مغربی، شاهرودی، سمت و سوی تحقیقات در فناوری نانو، پاییز ۱۳۸۳، چاپ اول، ص ۳۴۴

ضمیمه ۱- فهرست NMR های موجود در ایران

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)		رزونانس مغناطیس هسته	
ردیف	دانشگاه	مدل	نوع عضویت
۱	پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	Avance400 MHz	عضو
۲	دانشگاه شهید بهشتی پژوهشکده گیاهان دارویی	Avance 300MHz	عضو
۳	دانشگاه تربیت معلم آزمایشگاه شیمی	Avance 300MHz	عضو
۴	دانشگاه سیستان و بلوچستان	Avance80MHz	عضو
۵	دانشگاه تربیت مدرس دانشکده علوم پایه	500MHz	عضو
۵	دانشگاه صنعتی امیر کبیر پلیمر و ترکیبات شیمیایی	300MHz	رزرو
۶	دانشگاه رازی کرمانشاه آزمایشگاه شیمی تجزیه	Avance 200MHz Avance 60 MHz	رزرو
۷	دانشگاه تبریز آزمایشگاه دانشکده شیمی	Avance 400MHz	رزرو

ضمیمه ۲- فهرست مدل های جدید NMR

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)		رزونانس مغناطیس هسته	
قابلیت های جدید	شرکت و کشور سازنده	مدل	ردیف
	Bruker آلمان	Avance 500 MHZ	۱
تعیین ساختار پروتئین های بزرگتر از ۱۰ تا ۱۵ کیلو دالتون	Bruker آلمان	Avance 600 MHZ	۲
	Bruker آلمان	Avance 750 MHZ	۳
تعیین ساختار پروتئین های بزرگتر از ۲۰ تا ۲۵ کیلو دالتون	Bruker آلمان	Avance 800 MHZ	۴
	Bruker آلمان	Avance 900 MHZ	۵
از ترکیب کروماتوگرافی مایع و NMR ساخته شده است در مدل های ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ موجود می باشد برای اندازه گیری نمونه های در محدوده ۱۰ نانو متر دز کمتر از ۱ ساعت کاربرد دارد.	Bruker آلمان Bruker امریکا Bruker ژاپن Bruker انگلستان	LC-NMR	۶
از ترکیب کروماتوگرافی مایع و طیف سنجی جرمی با NMR ساخته شده است	Bruker آلمان	LC-NMR/MS	۷

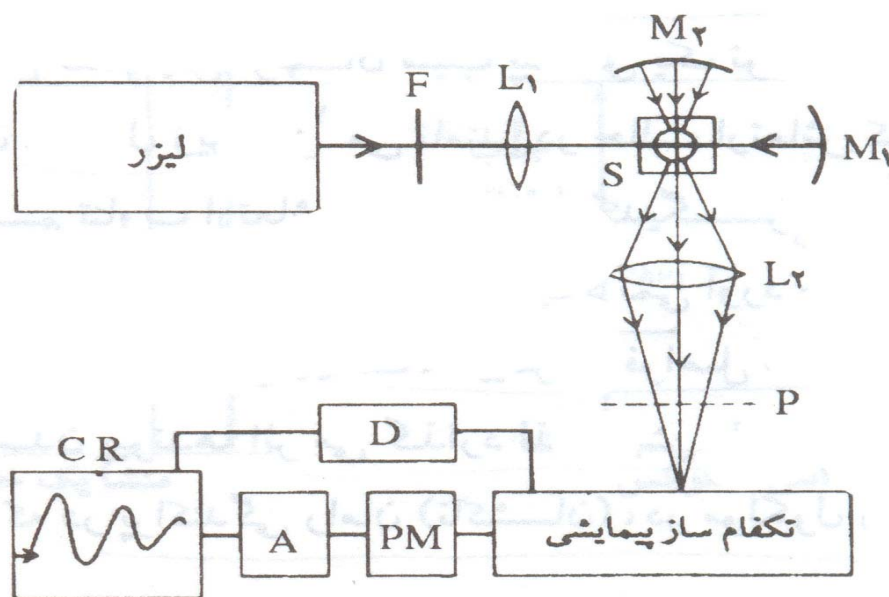
۲-۱۶- طیف‌سنجی رامان (RAMAN)

برهم کنش نور با ماده در ناحیه زیر قرمز می‌تواند به دو صورت جذب و پراکندگی انجام گیرد. این دو پدیده اساس شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات به دو روش طیف نوریسنجی جذبی زیرقرمز و پراکندگی رامان را تشکیل می‌دهند.

پدیده پراکندگی رامان، دارای علامت ضعیفی است. به همین دلیل تا سال ۱۹۸۲ این پدیده شناخته نشده بود. البته باید خاطر نشان نمود که چندین سال قبل از کشف پدیده رامان، پراکندگی نور به وسیله جامدات، مایعات و گازهای شفاف مورد بررسی قرار گرفته بود. چند ماه پس از کشف رامان، فیزیکدانان روسی به طور مستقل در زمینه وجود این اثر در بلورها به نتایج جالبی دست یافتند و این پدیده را به جای اثر رامان، پراکندگی مرکب نامیدند.

در سالیان اخیر پیشرفت تکنیک‌های لیزری موجب بررسی بیشتر در مورد اثر رامان و کشف تعدادی از پدیده‌های مرتبط به آن شده است. با توجه به توانایی‌های لیزر از جمله قابلیت تشدید، تمرکز و اهمیت این خواص در رابطه با پدیده رامان، لیزر به عنوان منبع مناسبی برای طیف‌سنجی رامان به شمار می‌رود. در این روش عموماً از لیزرهای آرگون و کریپتون استفاده می‌شود. (چون موج پیوسته بالایی دارند). البته اغلب لیزرهای رنگینه‌ای قابل تنظیم در پراکندگی رامان به کار برده می‌شوند.

طرح ساده‌ای از یک طیف بین لیزری رامان در شکل زیر نشان داده شده است [۱].



شکل ۱- طیف بین لیزری رامان.

نور تکفام لیزر He-Ne بسته به شرایط میل نمونه و هدف آزمایش به وسیله عدسی L_1 متمرکز و یا باز می‌شود. نمونه در سلی قرار دارد که باید از شفافیت مناسبی برخوردار باشد. تابش پس از عبور از نمونه به آینه مقعر M_1 برخورد و پرتوهایی که پراکنندگی نیافته‌اند دوباره به سوی نمونه باز می‌گردند. بدین ترتیب میان گذری نوری افزایش می‌یابد. پرتوهای پراکنده شده در جهت‌های مختلف توسط یک عدسی همگرا (L_2) که در یک طرف سل نمونه تعبیه گردیده، جمع‌آوری می‌شود. از سوی دیگر یک آینه مقعر (M_2) برای افزایش پرتوهای پراکنده شده در سمت مقابل دستگاه قرار دارد. قطبش پرتو خروجی از عدسی توسط قطبش سنج (P) مورد بررسی قرار می‌گیرد. در صورتی که این اندازه‌گیری صورت نپذیرد، پرتو مستقیماً وارد تکفام‌ساز پیمایشی می‌شود و سپس به یک آشکار ساز (PM) هدایت می‌گردد. از آنجا که پراکنندگی رامان شدت ضعیفی دارد لذا از یک تقویت کننده الکتریکی (A) استفاده می‌شود. نهایتاً به کمک ثبات (CR) تغییرات شدت بر حسب فرکانس ثبت می‌گردد. البته برای کنترل کل سیستم، او یک دستگاه هماهنگ کننده (D) نیز استفاده می‌شود.

کاربردها

طیف‌سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است با این روش تعیین فرکانس‌های چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکول‌ها امکان پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می‌توان با تکیه بر فرکانس‌های ثبت شده، قرار گرفتن اتم‌ها در یک مولکول را بررسی کرد. اطلاعاتی که توسط طیف‌سنجی مادون قرمز و رامان به دست می‌آید، بسیار مشابه هستند. به تازگی ساختار پیچیده مولکول‌های زیستی با طیف‌سنجی رامان تعیین شده است. طیف رامان اطلاعات با ارزشی را نیز در زمینه فیزیک حالت جامد ارائه می‌کند. چون طیف‌سنجی رامان را می‌توان به راحتی برای مطالعه اجزاء و گروه‌های شیمیایی در محیط آب به کار برده استفاده از این تکنیک در مطالعه موجودات زنده از اهمیت خاصی برخوردار است.

برخی از کاربردهای مهم طیف‌سنجی رامان در فناوری نانو عبارتست از:

۱- شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی [۲]

۲- تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات [۲]

۳- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح [۳]

۴- با استفاده از طیف‌سنج رامان برای آنالیز ذرات نانومقیاس برخی از ملکولهای آلی [۴] و نانو

کریستالهای DNA [۵] و نانو تیوپ کربن [۶] می‌توان استفاده نمود.

۵- برای تعیین قطر کربن [۷] و کاپرالیت کربن [۸] (کربن کاپرال، کربنی است که چهار گروه اتم متصل

به آن متفاوت باشد) و تعیین قطر نانو ذرات معدنی [۸] می‌توان از طیف‌سنج رامان استفاده نمود.

مراجع

- 1- D. A. Skoog, D. M. West Holt, "*Principle of Instrumental Analysis*", Saunders College Publishing, Sixth edition, 1994.
- 2- B. Dragnea, "Near Field Scanning Optical Microscopy": Chemical Imaging, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Dekker Publication, 2004.
- 3- Hallen H.D. Ayars E.J. Jahncke C.L., "The effects of probe boundary conditions and propagation on nano-Raman spectroscopy", Journal of Microscopy, vol. 210, no. 3, pp. 252-254(3), 2003.
- 4- Y. Inouye, N. Hayazawa, K. Hayashi, Z. Sekkat and S. Kawata, Proc. SPIE, 3791, 40 (1999).
- 5- N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, J. Chem. Phys., 117, 1296 2002.
- 6- N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, and S. Kawata, Chem. Phys. Lett., 376, 174, 2003.
- 7- D. Roy a, Manish Chhowalla b,*, H. Wang c, N. Sano c, I. Alexandrou c, T.W. Clyne a, G.A.J. Amaratunga , Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy, Chemical Physics Letters 373, 2003, 52–56, 2003.
- 8- Tomoya Ohno, Daisuke Suzuki, and Hisao Suzuki Size Effect for Barium Titanate Nano-particles, KONA, No.22, 2004.

ضمیمه ۱- فهرست Raman های موجود در کشور

Raman Spectroscopy (Raman)		طیف سنجی رامان	
نوع	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	FRA106/S	آزمایشگاه عمومی و مرکزی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	۱

ضمیمه ۲- فهرست مدل های جدید Raman

Raman Spectroscopy (Raman)		طیف سنجی رامان	
کشور	شرکت	مدل	ردیف
Germany	Bruker	FRA 106/s	۱
Unite State	Thermo Nicolet	۹۶۰	۲

۲-۱۷- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

تسوت، گیاه شناس روسی به عنوان کاشف پدیده کروماتوگرافی شناخته شده است. او در اواخر قرن نوزدهم برای جداسازی رنگدانه‌های برگ سبز از یک ستون پر شده با کلسیم کربنات استفاده نمود. پس از او، دانشمندان زیادی در توسعه تئوری و روش کروماتوگرافی نقش داشته‌اند. از جمله مارتین و سینج که به علت توصیف کروماتوگرافی تقسیمی موفق به اخذ جایزه نوبل در سال ۱۹۵۲ شدند. در همان سال مارتین به همراه جیمز روش کروماتوگرافی گاز-مایع را معرفی نمود. تلاش‌ها و کوشش‌های این دانشمندان باعث گردید تا امروزه این روش به عنوان یکی از مهمترین روش‌های کروماتوگرافی در تمامی شاخه‌های شیمی و علوم زیستی مطرح شود.

واژه کروماتوگرافی امروزه به دسته‌ای از روش‌ها اطلاق می‌شود که در آنها جداسازی اجزاء موجود در یک نمونه مخلوط، بر اساس تمایل نسبی هر جزء به فاز ساکن هنگام عبور فاز متحرک از روی و یا درون فاز ساکن است. گونه‌ای که تمایل بیشتری به فاز متحرک دارد با سرعت بیشتری حرکت می‌کند و بالعکس گونه‌ای که به فاز ساکن تمایل بیشتری دارد، با سرعت کمتری در طول ستون حرکت می‌کند.

به علت آن که مواد با درجات گوناگون به فازهای ساکن تمایل دارند، می‌توان از این خاصیت جهت جداسازی آنها از یکدیگر استفاده نمود. زمان مورد نیاز برای حرکت هر جزء در فاصله مشخص را می‌توان برای تجزیه‌های کیفی به کار برد. همچنین مقدار اندازه‌گیری شده برای هر جزء جدا شده نیز جهت تجزیه کمی سودمند است.

کروماتوگرافی با توجه به طبیعت فازهای ساکن و متحرک به دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شود. برخی از روش‌های متداول کروماتوگرافی در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱- روش‌های متداول کروماتوگرافی [۱].

نوع	فاز متحرک	فاز ساکن
گاز- مایع	گاز	مایع جذب شده روی جامد
گاز- جامد	گاز	جامد
زوج یون	مایع	مایع
تبادل یون	مایع	رزین تبادل یون
مایع- مایع	مایع	مایع جذب شده روی جامد
مایع - جامد	مایع	جامد
لایه نازک	مایع	جامد
کاغذ	مایع	مایع روی کاغذ جامد
دفع بر اساس اندازه	مایع	ژل
کروماتوگرافی فوق بحران	مایع فوق بحرانی	گونه‌های آلی متصل به سطح جامد

کروماتوگرافی مایع یکی از انواع کروماتوگرافی است که فاز متحرک در آن مایع است. کروماتوگرافی گازی نیز روش دیگری است که در آن فاز متحرک گاز است. اگر فاز متحرک گاز و فاز ساکن مایع باشد، روش را کروماتوگرافی گاز- مایع می‌نامند. روش‌های کروماتوگرافی گاز- جامد، مایع- مایع و مایع- جامد نیز وجود دارند.

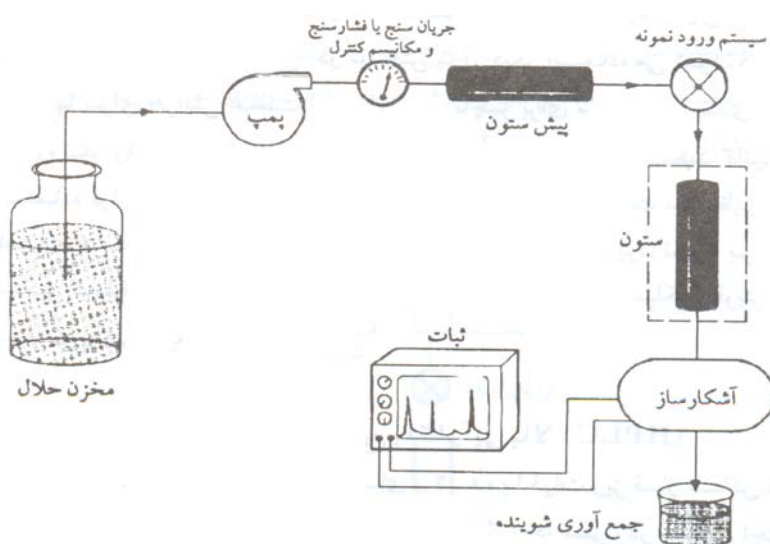
کروماتوگرام^{۵۵}، نموداری از پاسخ آشکارساز بر حسب زمان، حجم فاز متحرک یا فاصله است.

اطلاعات مفیدی نظیر میزان پیچیدگی نمونه، تعداد اجزاء موجود در نمونه، مشخصات کیفی اجزای نمونه، درک کمی از درصد گونه‌ها موجود در نمونه و مشخصه‌های کارایی ستون، به سادگی از کروماتوگرام قابل حصول هستند.

در HPLC اغلب از ستون‌های پر شده با ذرات ریز فاز ساکن استفاده می‌شود. به همین علت سطح بیشتری از فاز ساکن در ستون در معرض اجزاء نمونه قرار می‌گیرد و در نتیجه راندمان جداسازی در این روش بیشتر از سایر روش‌های کروماتوگرافی است.

در سیستم HPLC با استفاده از یک سوزن مخصوص وارد پیش ستون مربوطه می‌شود. هم زمان از یک حلال مخصوص جهت ترکیب شدن با نمونه استفاده می‌شود. سپس نمونه با حلال مورد نظر ترکیب شده و وارد ستون مربوطه می‌شود و بر اساس میزان قطبیت حلال و ترکیب از یکدیگر جدا می‌شوند. همچنین نمونه بر اساس زمان بازداری از یکدیگر تفکیک می‌شوند. شکل زیر اجزای یک سیستم HPLC را نشان می‌دهد

[۱]



شکل ۱- اجزای سیستم HPLC [۱].

کاربردها

۱- جداسازی، خالص سازی و شناسائی پروتئین ها و ترکیبات آلی بویژه ترکیبات دارویی. همچنین در

برخی از آزمایش های مربوط به تعیین غلظت داروها مورد استفاده قرار می گیرد [۲].

۲- در تحقیقات پروتئومیک (تحقیقاتی که بر روی پروتئین ها انجام می شود)، آنالیز و هضم پروتئین [۲]

۳- تعیین ساختار پلیمرها [۳]

۴- مقایسه ساختارهای پروتئین های مختلف [۴]

مراجع

- 1- D. A. Skoog, D. M. West Holt, "*Principle of Instrumental Analysis*", Saunders College Publishing, Sixth edition, 1994.
- 2- Goran Mitulović · Marek Smoluch · Jean-Pierre Chervet · Ines Steinmacher · Andreas Kungl, "An improved method for tracking and reducing the void volume in nano HPLC-MS with micro trapping columns", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2047,2, 2003.
- 3- Kevin Killeen, Hongfeng Yin, Dan Sobek, Reid Brennen and T. van de Goor, CHIP-LC/MS: HPLC-MS USING POLYMER MICROFLUIDICS, *7th international Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analytical Systems*, Squaw Valley, California USA, October 5-9, 2003.
- 4- Martin Vollmer, Edgar Nagele, Patric Horth, "Different Proteome Analysis: Two-Dimensional Nano-LC/MS of E. Coil Proteome Grown on Different Carbon Sources", *J. Biomolecular Techniques*, 14, 128-135, 2003.

ضمیمه ۱ - فهرست HPLC های موجود در کشور

High Performance liquid Chromatography (HPLC)		کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	2150-52	پژوهشکده ابن سینا مرکز تحقیقات بیولوژی، بیوتکنولوژی	۱
عضو	1100	دانشگاه علوم پزشکی تهران آزمایشگاه فارماکولوژی	۲
عضو	6A	پژوهشکده جهاد کشاورزی شیمی و پلیمر	۳
عضو	-	دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده داروسازی	۴
عضو	D-7000HSM	دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی آزمایشگاه نانوتکنولوژی	۵
عضو		دانشگاه شهید بهشتی پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه داروئی	۶
عضو	600E9510 LC-9A	پژوهشگاه صنعت نفت	۷
عضو	K-1001	پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی نانوبیوتکنولوژی کشاورزی	۸
رزرو	-	دانشگاه امیر کبیر آزمایشگاه پلیمر و تحقیقات شیمیایی	۹
رزرو	-	دانشگاه تبریز آزمایشگاه دانشکده شیمی	۱۰
رزرو	VP	دانشگاه علوم پزشکی مشهد	۱۱

ضمیمه ۲ - فهرست مدل های جدید HPLC

High Performance liquid (HPLC) Chromatography		کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا	
کشور	شرکت	مدل	ردیف
Knauer	Knauer	K-2500	۱
England	Cecil	series ۱۱۰۰	۲
England	Unicam	ATi unicam	۳
Knauer	Knauer	Klool	۴
Unite State	Hitachi	D-7000	۵

۲-۱۸- طیف‌سنجی جرمی (MS)

طیف‌سنجی جرمی دستگاهی است که مولکول‌های گازی باردار را بر اساس جرم آنها دسته‌بندی می‌کند. این روش ارتباط واقعی با طیف‌سنجی نوری ندارد ولی نام طیف‌سنجی جرمی برای این روش‌ها انتخاب شده است، زیرا دستگاه‌های اولیه تولید عکس می‌کردند که شبیه به طیف خطی بود.

فرآیند دستگاه

در داخل دستگاه خلأی به میزان 10^{-6} - 10^{-5} mmHg برقرار است. مقدار کمی از نمونه (حدود $1 \mu\text{l}$) توسط یک لوله از دریچه کوچکی وارد منبع یونش می‌شود. نمونه در اثر گرما و خلأ موجود به صورت گاز درآمده و با جریانی از الکترون‌های پراثرژی (حدود ۷۰-۵۰ eV) به طرف آند مقابل شتاب گرفته و جذب آن می‌شود. در نتیجه بمباران الکترونی، جزئی از مولکول‌های نمونه (حدود ۰/۱ درصد) یونیزه می‌شود. در اولین مرحله مطابق واکنش زیر یک الکترون از M خارج شده و یک کاتیون یک ظرفیتی می‌دهد که وزن آن برابر وزن مولکول جسم است.

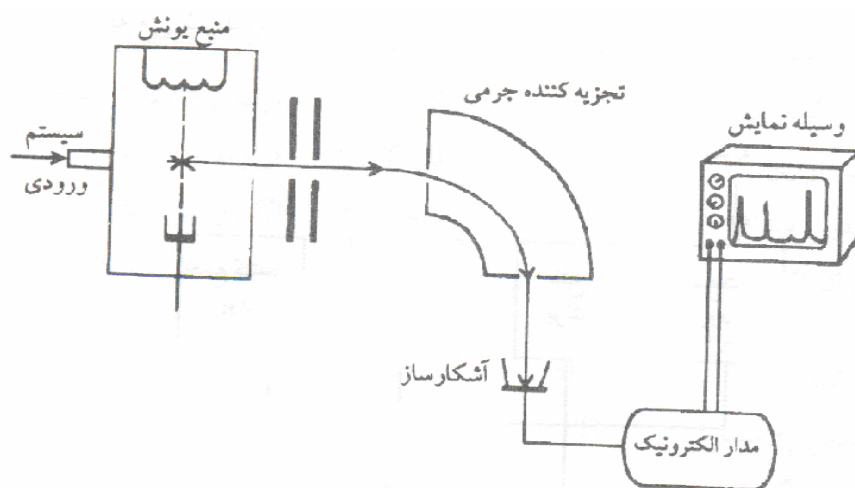


در اثر افزایش انرژی الکترون‌هایی که به نمونه برخورد می‌کنند، یون M^{+} به کاتیون‌های یک ظرفیتی کوچک‌تری شکسته می‌شود. یون‌های مثبت حاصل از طریق شتاب‌دهنده و نیروی دافعه قطب مثبت آن و همچنین به دلیل تفاوت در فشار موجود بین محل ورود نمونه و فضای سمت راست دستگاه به سمت روزه کوچکی هدایت شده و پس از گذشتن از آن جریان یون‌ها از بین دو قطب یک آهنربای قوی که جهت

میدان آن عمود بر مسیر یونها است عبور می کند، کاتیون‌های موجود به نسبت جرم بر بار (m/e) منحرف شده و از یکدیگر جدا می شوند.

ذرات جدا شده پس از برخورد با یک صفحه عکاسی به صورت خطوطی ظاهر می شوند.

دستگاه طیف سنج جرمی، مولکول‌ها و یون‌های گازی باردار را بر حسب جرم آنها در میدان آهنربایی از یکدیگر جدا و اندازه گیری می کند. طیف جرمی حاصل جهت تعیین وزن مولکولی دقیق، شناسایی اجسام و تعیین درصد ایزوتوپ‌ها مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۱) قسمت‌هایی از یک طیف سنج جرمی را نشان می دهد



شکل ۱- نمای کلی طیف سنج جرمی [۱]

روش GC-MS

روش دیگر برای وارد ساختن نمونه به دستگاه طیف سنج جرمی، استفاده از کروماتوگراف گازی است. کروماتوگراف گازی در بخش مربوطه توضیح داده شده است. در دستگاه GC-MS اجزای یک مخلوط به ترتیب توسط یک ستون کروماتوگرافی از هم جدا می شوند و پس از حذف گاز حاصل، وارد منبع یونش

طیف سنج جرمی می گردند.

کاربردها

اطلاعاتی که می توان از طیف سنج جرمی بدست آورد شامل موارد ذیل است:

شناسایی ترکیبات خالص آلی، تعیین وزن مولکولی و فرمول تجربی ترکیب، حضور یا عدم حضور گروههای عاملی در ترکیبات آلی، پایداری انواع مختلف یونها. برای مطالعه بیشتر می توان به مراجع [۲ و ۳] مراجعه نمود.

همچنین برای آنالیز ترکیب و پایداری در فاز محلول می توان از MS استفاده کرد. به عنوان مثال برای تعیین ساختار ترکیبات شاخه ای نانومقیاس با ابعاد $1/5 \text{ nm}$ می توان از روش طیف سنج جرمی با تکنیک یونش الکترواسپری (ESI) استفاده کرد [۴].

همچنین از روش طیف سنجی به طور وسیعی در تجزیه ترکیبات آلی، بیولوژیک، پلیمری حاوی نانو ذرات طلا، فلورین ها و ترکیبات شاخه ای مورد استفاده قرار می گیرد و می توان ساختار ترکیبات بیولوژیک در محلول را بررسی کرد [۵-۹].

در مراجع [۱۰-۱۶] به بررسی ترکیب، ابعاد، سطح و پایداری نانوذراتی که اغلب از ترکیبات آلی فلزی بدست می آید، پرداخته می شود. همچنین برتری این روش اسپکتروسکوپی نسبت به سایر روش ها، سریع بودن پاسخدهی می باشد [۱۷].

مهمترین مزیت این طیف سنجی بنسبت به سایر روش ها از قبیل IR، UV-Vis، XRD، TEM، اسپکتروسکوپی رامان و TGA این است که برای تعیین ترکیبات به طور مستقیم از روش های فوق نمی توان استفاده کرد. اما از روش MS می توان استفاده نمود [۱۸]

مراجع

- 1- D. A. Skoog, D. M. West Holt, "*Principle of Instrumental Analysis*", Saunders College Publishing, Sixth edition, 1994.
- 2- E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty, "Registry of Mass Spectral Data", Wiley New York, Vol. 4, 1974.
- 3- Aldermaston, Eight Peak Index of Mass Spectra, 2 ed, Mass Spectroscopy Data Center, Reading, United Kingdom, 1974.
- 4- J. J. Gaumet,† G. A. Khitrov, and G. F. Strouse, Mass Spectrometry Analysis of the 1.5 nm Sphalerite-CdS Core of [Cd₂S₁₄(SC₆H₅)₃₆DMF₄], NANO LETTERS, 2, 375-379, 2002
- 5- H. Inoue, H.; Ichiroku, N.; Torimoto, T.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Langmuir*, 10, 4517, 1994
- 6- Gaumet, J. J.; Strouse, G. F. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2000, 11, 338.
- 7- Trager, J. C. *Int. J. Mass Spectrom.*, 200, 387, 2000
- 8- Plattner, D. A. *Int. J. Mass Spectrom.*, 207, 125, 2001
- 9- Przybylski, M.; Glocker, M. O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 806, 1996
- 10- H. Inoue, N. Ichiroku, T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori, H. Ž . Yoneyama, *Langmuir*, 10, 4517, 1994
- 11- M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B*, 102, 3655, 1998
- 12- J.R. Sachleben, V.L. Colvin, L. Emsley, E.W. Wooten, A.P. Ž . Alivisatos, *J. Phys. Chem. B* 10210117, 1998
- 13- M. Tomaselli, J.L. Yarger, M. Bruchez, R.H. Halvin, D. DeGraw, Ž . A. Pines, A.P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* 110 8861, 1999
- 14- J.R. Sachleben, E.W. Wooten, L. Emsley, A. Pines, V.L. Colvin, Ž . A.P. Alivisatos, *Chem. Phys. Lett.* 198 431, 1992
- 15- X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 120 5343, 1998
- 16- R.J. Arnold, J.P. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* 1201528, 1998
- 17- N. Herron, J.C. Calabrese, W.E. Farneth, Y. Wang, *Science* 259, 1426, 1993
- 18- Jean-Jacques Gaumet and Geoffrey F. Strouse, Electrospray Mass Spectrometry of Semiconductor Nanoclusters: Comparative Analysis of Positive and Negative Ion Mode, *J Am Soc Mass Spectrom*, 11, 338–344, 2000

ضمیمه ۱ - فهرست مدل های جدید MS

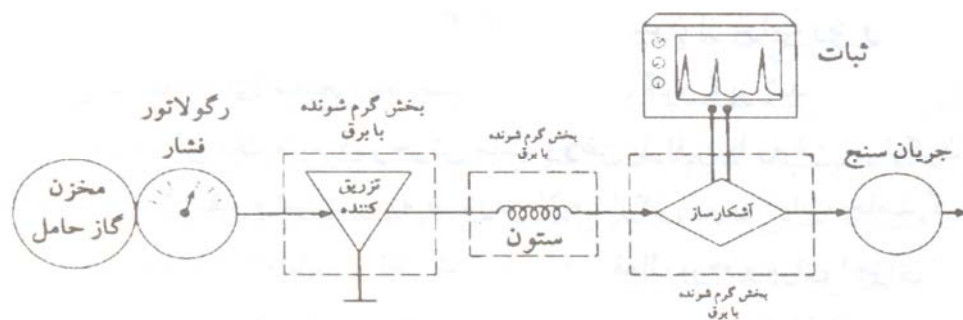
Mass Spectroscopy (MS)		طیف سنجی جرمی	
کشور	شرکت	مدل	ردیف
Germany	Varin	CH7A	۱
Japan	Shimudzu	MS-QP5050	۲
Unite State	Hewlett Packard	MS- Sa73MSD	۳
England	Micromass	platform	۴
Holland	Varian	CP-3800GC pump	۵

۱۹-۲- کروماتوگرافی گازی (GC)

کروماتوگرافی گازی در سال ۱۹۵۲ به وسیله جیمز و مارتین برای جدا کردن مقادیر کم اسیدهای چرب به کار برده شد. GC یک روش فیزیکی است که برای جداسازی، شناسایی و اندازه گیری اجزای فرار به کار می‌رود. به عنوان مثال جدا کردن بنزن (نقطه جوش $80/1^{\circ}\text{C}$) از سیلکوهگزان (نقطه جوش $80/8^{\circ}\text{C}$) بوسیله تقطیر جزء به جزء غیر ممکن است. در صورتی که آنها را در چند دقیقه می‌توان به کمک کروماتوگرافی گازی جدا نمود و شناسایی کرد. همچنین حدود ۲۰۰ جزء مختلف نفت خام را به آسانی می‌توان تشخیص داد. این روش سریع و ساده است و برای تشخیص ناخالصی‌های موجود در یک ماده فرار یا مقادیر کم مواد ضد آفت در پوست میوه‌جات و اندازه گیری گازها و آلودگی مواد به کار می‌رود [۱].

در کروماتوگرافی گازی، فاز متحرک یک گاز است. فاز ساکن یک ماده جاذب جامد یا مایع پوشش داده شده و یا دارای پیوند با یک جامد بر روی دیواره ستون است. اگر فاز ساکن جامد باشد، روش را کروماتوگرافی گاز-جامد (GSC) و اگر فاز ساکن مایع باشد، روش را کروماتوگرافی گاز-مایع (GLC) می‌نامند. هر چند هر دو روش در تجزیه به کار می‌روند ولی GLC بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جدا شدن اجزای یک نمونه فرار در GLC بر اساس تقسیم آنها بین دو فاز مایع و گاز است. نمونه در فاز متحرک حل شده و فاز ساکن یک مایع دیرجوش است که به صورت لایه نازکی بر روی ذرات یک جامد گسترده شده است. کروماتوگراف گازی از قسمت‌های زیر تشکیل شده است [۱].



شکل ۱: نمای ساده یک کروماتوگراف گازی [۱].

گاز حامل باید یک گاز بی اثر باشد تا با فاز ساکن، حلال و یا نمونه واکنش ندهد، به همین دلیل معمولاً از نیتروژن یا هلیوم استفاده می شود. در دمای ثابت، فشار و سرعت جریان گاز به طرف ستون را با تنظیم کننده فشار و جریان سنج، ثابت نگه می دارند. مقدار $5-10 \mu\text{L}$ از نمونه مایع به وسیله یک سرنگ مخصوص وارد قسمت تزریق نمونه می شود. نمونه های جامد را باید در یک حلال فرار مناسب، حل و سپس تزریق نمود. برای نمونه های گازی باید حجم های بیشتری انتخاب شود. نمونه پس از تزریق در نتیجه گرمای حاصل از سیستم الکتریکی تبدیل به گاز می شود و با گاز حامل مخلوط شده، به طرف ستون می رود.

فاز ساکن یک مایع دیرجوش مانند روغن پارافین یا روغن سیلیکون است که تا حدود 400°C مقاوم است و به صورت لایه نازکی روی ذرات جامد گسترده شده است. مایع به کار رفته باید از نظر شیمیایی غیر فعال بوده و برای اجزای نمونه قابلیت انحلال مختلفی داشته باشد. علاوه بر ستون های پر شده می توان از ستون های مویین به طول حدود $10-100 \text{ cm}$ و قطر داخلی $0.25-0.32 \text{ cm}$ استفاده نمود که داخل آنها از سلیت پوشیده شده است و فیلم نازکی از مایع دیرجوش بر روی پوشش سیلیسی قرار دارد.

جدا شدن مواد در ستون، نظیر فرایند استخراج است. نمونه که در فاز گاز محلول است از بالای ستون وارد می گردد و اجزای آن بر حسب ضریب توزیع خود بین دو فاز مایع و گاز تقسیم می شوند. در نتیجه اجزای موجود در نمونه بر حسب تمایلی که ستون برای نگهداری آنها دارد از یکدیگر جدا شده و به وسیله

عبور گاز حامل، اجزا جدا می‌شوند و به ترتیبی که متناسب با عکس تمایل نگهداری ستون برای آنها است، از انتهای ستون خارج شده، وارد آشکارساز می‌گردند. در آشکارساز اجزاء جدا شده موجود در گاز حامل مورد شناسایی و اندازه گیری قرار می‌گیرند.

دمای ستون GC را می‌توان روی دمای خاصی تنظیم کرده و به صورت همدمای جداسازی را انجام داد. همچنین در برخی موارد که اجزای نمونه در ستون به خوبی جدا نمی‌شوند، برای جداسازی بهتر از روش برنامه‌ریزی دمایی استفاده می‌شود. در این روش دمای ستون را طبق برنامه‌ای از پیش تعیین شده و با سرعتی مناسب افزایش می‌دهند تا مواد به تدریج از یکدیگر جدا شوند [۱].

کاربردها

برخی از کاربردهای مهم کروماتوگرافی گازی (GC) در فناوری نانو عبارتست از:

۱- جداسازی و شناسایی برخی از ترکیبات آلی [۲]

۲- تعیین ساختار ترکیبات آلی در لاستیک [۲]

۳- آنالیز برخی داروهای نانو ذرات [۳]

مراجع

- 1- D. A. Skoog, D. M. West Holt, *Principle of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Sixth edition, 1994.
- 2- E. Vidal, Augusta, E-MRS Spring Meeting 2003 June 10 - 13, 2003.
- 3- M. Praisler, S. Gosav, J. Van Boclaer, A. De Leenheer, and D.L. Massart. Exploratory analysis for the identification of amphetamines using neural networks and GC-FTIR data, *The Annals of the University "Dunărea de Jos"*, Fascicle II, p. 83-96, ISSN 1221-4531, 2002.

ضمیمه ۱- فهرست GC-MS های موجود در ایران

Mass Spectroscopy and Gas Chromatography (GC-MS)		طیف سنجی جرمی- کروماتوگرافی گازی	
نوع عضویت	مدل	دانشگاه	ردیف
عضو	CH7A	دانشگاه فردوسی مشهد آزمایشگاه مرکزی	۱
عضو	8430 Magnetic	پژوهشگاه صنعت نفت آزمایشگاه اسپکتروسکوپی	۲
عضو	GCHP6890 MSHPSa73 MDS	دانشگاه صنعتی شریف شناسایی و اندازه گیری ترکیبات	۳
عضو	GC6390	دانشگاه الزهرا تحقیقات شیمی	۴
عضو	CP3800GC	دانشگاه تربیت معلم تهران آزمایشگاه شیمی	۵
عضو	Chrow – Cord32 bit	دانشگاه شهید بهشتی پژوهشگاه گیاهان و مواد اولیه داروئی	۶
عضو	-	دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی آزمایشگاه نانو تکنولوژی	۷
رزرو	CP3800	مؤسسه تحقیقاتی و آموزشی نور(توان)	۸
رزرو	-	دانشگاه رازی کرمانشاه آزمایشگاه شیمی تجزیه	۹
رزرو	CP3800	دانشگاه تبریز آزمایشگاه دانشکده شیمی	۱۰
رزرو	HP5890	دانشگاه تبریز آزمایشگاه دانشکده شیمی	۱۱

ضمیمه ۲ - فهرست مدل های جدید GC

طیف سنجی جرمی - کروماتوگرافی گازی (GC-MS) Mass Spectroscopy and Gas Chromatography (GC-MS)			
ردیف	مدل	شرکت	کشور
۱	GC-8700	Perkin Elmer	Unite State
۲	GC-3400	Varian	Unite State
۳	Magnetic 8430	Finnigan mat	Unite State
۴	Hp-6890-5973	Hewlett Packard -HP	Unite State
۵	Chrom-card 32 bit	Thermo Finnigan	Unite State

ضمیمه A: فهرست علائم اختصاری تجهیزات مرتبط با فناوری نانو

مخفف	نام لاتین	نام فارسی
AAS	Atomic Absorption Spectrometer	طیف‌سنجی جذب اتمی
AFM	Atomic Force Microscopy	میکروسکوپی نیروی اتمی
AFS	Atomic Fluorescence Spectrometer	طیف‌سنج فلورسانس اتمی
CHNOSP	Elemental Analyzers	آنالیز عنصری
DMA	Dynamical Mechanical Analysis	تجزیه مکانیکی دینامیکی
DSC	Differential Scanning Calorimetry	کالریمتر روبشی تفاضلی
FIB	Focused Ion Beam	باریکه یونی متمرکز
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
GC	Gas Chromatography	کروماتوگرافی گازی
GPC	Gel Permeation Chromatography	کروماتوگرافی تراوایی ژل
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

IC	Ion Chromatography	کروماتوگرافی یونی
ICP	Inductively Coupled Plasma	پلاسمای جفت شده القائی
IR	Infrared Spectroscopy	طیف‌سنجی مادون قرمز
MS	Mass Spectroscopy	طیف‌سنجی جرمی
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	رزونانس مغناطیس هسته
PCR-TC	Real Time PCR Thermal Cyclers	پی سی آر
Raman	Raman Spectrometry	طیف‌سنجی رامان
SCM	Scanning Capacitance Microscopy	میکروسکوپی خازنی روبشی
SEM	Scanning Electron Microscope	میکروسکوپ الکترونی روبشی
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه
SNOM	Scanning Near-Field Optical Microscopy	میکروسکوپی نوری میدان نزدیک روبشی
STM	Scanning Tunneling Microscopy	میکروسکوپی تونلی روبشی
TEM	Transmission Electron Microscope	میکروسکوپ الکترونی عبوری

TGA	Thermo Gravimetric Analysis	تجزیه وزن سنجی گرمایی
TMA	Thermo Mechanical Analysis	تجزیه مکانیکی گرمایی
UV-VIS	UV-Visible spectrophotometer	طیف سنجی مرئی - فرابنفش
XRD	X-Ray Diffraction spectrometer	طیف سنج تفرق اشعه ایکس
XRF	X-Ray Fluorescence spectrometer	طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس