

[www.Prozheha.ir](http://www.Prozheha.ir)



با ظاهر جدید و امکانات جدید

# پروژه ها

بزرگترین مرجع دانلود کتاب، جزوه و منابع دانشگاهی رایگان

## فهرست

### ۴..... آنالیز میکروسکوپی

۱..... میکروسکوپ الکترونی

۱..... میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)

۳..... میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)

۵..... میکروسکوپ الکترون محیطی (ESEM)

۷..... میکروسکوپ پروب روبشی (SPM)

۸..... میکروسکوپ روبشی تونل زنی (STM)

۱۱..... میکروسکوپ خازنی روبشی (SCM)

۱۱..... میکروسکوپ نیروی اتمی

۱۸..... میکروسکوپ نیروی الکترواستاتیک (EFM)

۱۸..... میکروسکوپ ولتاژی روبشی (SVM)

۱۹..... میکروسکوپ نیروی پروب کلونین (KPFM)

۲۰..... میکروسکوپ مدولاسیون نیرو (FMM)

۲۰..... میکروسکوپ گرمایی پیمایشی (SThM)

۲۰..... میکروسکوپ نوری پیمایشی میدان نزدیک (SNOM)

۲۱..... میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM)

### ۲۱..... آنالیز ساختاری

۲۱..... روش های مبتنی بر امواج الکترومغناطیسی

۲۲..... پراش اشعه ایکس (XRD)

۲۲..... طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته ای (NMR)

طیف‌سنجی موزبائر..... ۲۳

روش‌های مبتنی بر الکترون..... ۲۳

انکسار الکترون‌های پراورزی انتقالی (THEED)..... ۲۳

پراش الکترون‌های کم انرژی (LEED)..... ۲۳

پراش الکترون‌های پراورزی انعکاسی (RHEED)..... ۲۴

## روش‌های تعیین اندازه و سطح ویژه ذرات..... ۲۴

روش‌های مبتنی بر نوترون..... ۲۴

روش پخش نوترون با زاویه کوچک (SANS)..... ۲۴

روش‌های مبتنی بر امواج الکترومغناطیسی..... ۲۴

پخش نور با زاویه کوچک (SALS)..... ۲۴

پخش اشعه ایکس با زاویه کوچک (SAXS)..... ۲۵

طیف‌سنجی ارتباط فوتونی (PCS)..... ۲۵

روش‌های مبتنی بر جذب سطحی..... ۲۵

روش اپی فانیومتر..... ۲۵

آنالیز BET..... ۲۵

محاسبه تراکم ذرات (CPC)..... ۲۶

جداسازی جریان میدانی (FFF)..... ۲۶

روش‌های مبتنی بر بارالکتریکی..... ۲۶

اندازه‌گیری تحرک ذرات (SMPS)..... ۲۶

آنالیز حرکت دیفرانسیل (DMA)..... ۲۷

## آنالیز پیوندی..... ۲۷

روش‌های مبتنی بر امواج الکترومغناطیسی..... ۲۷

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR, NiR) ..... ۲۷

طیف‌سنجی رامان ..... ۲۸

طیف‌سنجی الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA) ..... ۲۹

## **آنالیز عنصری ..... ۳۱**

روش‌های مبتنی بر یون ..... ۳۱

طیف‌سنجی تخلیه نورانی (GDS) ..... ۳۱

آنالیز پرتویونی (IBA) ..... ۳۲

روش پرتویونی متمرکز (FIB) ..... ۳۵

طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS) ..... ۳۶

روش‌های کلاسیک ..... ۳۷

آنالیز کلاسیک عناصر ..... ۳۷

روش‌های مبتنی بر الکترون ..... ۳۸

طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES) ..... ۳۸

طیف‌سنجی کاهش انرژی الکترون (EELS) ..... ۳۹

میکرون آنالیز پروب الکترونی (EPMA) ..... ۳۹

## **روش‌های جداسازی ..... ۴۰**

روش‌های مبتنی بر جذب سطحی ..... ۴۰

کروماتوگرافی گازی (GC) ..... ۴۰

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) ..... ۴۲

## چکیده

عناصر پایه دارای مشخصات متنوعی هستند که برای تعیین هرکدام از آنها به ابزار و وسایل دقیقی نیاز است. آنالیزهایی که بدین منظور بکار می‌روند عبارتند از:

آنالیز میکروسکوپی، آنالیز ساختاری، آنالیز عنصری، آنالیز پیوندی، روش‌های تعیین مشخصات و سطوح ویژه و همچنین آنالیزهای کلاسیک و روش‌های جداسازی.

مبنای تقسیم‌بندی هرکدام از آنالیزهای مذکور براساس عامل تحریک (ذره ورودی) و یا ویژگی است. خاصیت عنصر پایه براساس آن تعیین می‌گردد.

نتیجه آنالیزهای مذکور به صورت تصویر، طیف و یا گراف است که اطلاعاتی در مورد ابعاد، شکل، انواع پیوندها و عناصر و مقدار تخلخل نشان می‌دهد.

## آنالیز میکروسکوپی

در روش‌های میکروسکوپی، تصاویری با بزرگ‌نمایی بسیار بالا از ماده بدست می‌آید. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی به قدرت تمرکز اشعه بستگی دارد.

آنالیز میکروسکوپی به دو دسته میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ پروب پیمایشی (SPM) تقسیم می‌شود. این تقسیم‌بندی بر اساس عامل تحریک یا ذره محرک می‌باشد.

### میکروسکوپ الکترونی

در میکروسکوپ‌های الکترونی عامل تحریک الکترون است. بر اساس رفتار الکترون و یا تغییر شرایط محیط، روش‌های مختلفی به وجود می‌آید که عبارتند از؛ SEM، TEM و ESEM

### میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)

خواص مواد نانوساختاری به شکل و اندازه آنها بستگی دارد. 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 الکترون عبوری اشاره کرد.

در پژوهش‌های مربوط به خواص مواد نانوساختاری، میکروسکوپ الکترونی عبوری یکی از مهمترین و پر کاربردترین 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 ده نانومتر بدست می‌دهد که به نوع ماده و دستگاه مورد استفاده بستگی دارد. امروزه در بررسی خواص مواد نانوساختاری از میکروسکوپ عبوری الکترون عبوری 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:

۱- تصویربرداری (میدان تاریک و میدان روشن)

۲- پراش الکترون

۳- پراش الکترون با باریکه واگرا (SAD)

۴- تصویربرداری Phase-Contrast در (HRTEM)

۵- تصویربرداری Z-Contrast

۶- طیف‌نگاری پاشندگی انرژی اشعه X (EDS)

۷- طیف‌نگاری اتلاف انرژی الکترون (EBLS)

اساس کار میکروسکوپ الکترونی عبوری بدین صورت است که، برخورد الکترون با ماده شامل سازوکارهای مختلفی می‌باشد. از مهمترین آنها می‌توان به برخورد و تولید الکترون ثانویه پس پراکندگی و پیش‌پراکندگی، تولید اشعه X و الکترون اوژه اشاره کرد. با توجه به برهمکنش‌های موجود تحلیل نتایج هر یک از این سازوکارها داده‌هایی را در مورد شکل و اندازه، ساختار و ترکیب شیمیایی ماده بدست می‌دهد. 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 المان مذکور 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.

در روش گسیل میدانی از پدیده تونل‌زنی استفاده می‌شود. در این حالت با اعمال میدان بالا در سطح فلز و کاهش سد پتانسیل، الکترون می‌تواند تونل زده و از سطح فلز خارج شود. در این صورت می‌توان 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 (Ultra High Vacuum) نیز مورد نیاز است. در هر دو حالت الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان مغناطیسی (که مجموعه مورد استفاده عدسی مغناطیسی نامیده می‌شود) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد.

در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده پدیده‌های متنوعی روی می‌دهد که انواع پراکندگی‌ها (Scattering) را شامل می‌شود، مهمترین آنها عبارتند از:

الف- پراکندگی الاستیک بدون تغییر انرژی تکانه الکترون

ب- پراکندگی غیرالاستیک که الکترون بخشی از انرژی خود را از دست می‌دهد که شامل موارد زیر است:

۱- پراکندگی در اثر برخورد با بار آزاد سطحی در فلزات که پلاسمونی نامیده می‌شود.

۲- برانگیختگی الکترون والانس

۳- برانگیختگی الکترون‌های مدار داخلی ماده که در تولید اشعه X (مشخصه ماده) نقش دارد.

ج- پدیده جذب نیز اتفاق می‌افتد که در این حالت الکترون در برخوردهای پی‌درپی تمام انرژی خود را به ماده منتقل می‌کند.

در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه نیز تولید می‌شوند. هر چند تفکیک الکترون‌های اولیه کم انرژی و الکترون‌های ثانویه عملاً دشوار است. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس پراکنده 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

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 می‌توان به حالت پایه برگردد.

تصویربرداری به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری در حالت‌های مختلف انجام می‌شود که مهمترین آنها عبارتند از:

تصویربرداری معمولی

تصویربرداری میدان تاریک

تصویربرداری میدان روشن

در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری وضوح بالا، علاوه بر حالت‌های فوق از مدهای دیگری نیز برای تصویربرداری استفاده می‌شود.

در تصویربرداری معمولی به دلیل این که تمام پرتوهای عبوری برای ایجاد تصویر استفاده می‌شود، نمی‌توان تصویری با وضوح بالا از نمونه تهیه کرد.

در حالت میدان روشن (Bright-Field) تنها از پرتوهای پراشیده نشده برای تهیه تصویر استفاده می‌شود. در این حالت الکترون‌های پراشیده در تولید تصویر دخالتی ندارند و در نهایت وضوح تصویر افزایش می‌یابد. در این حالت تنها بخشی از پرتوهای پراشیده شده از نمونه برای تصویربرداری مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از روش‌های مختلف تصویربرداری علاوه بر شکل و اندازه ذرات می‌توان در مورد نابجایی‌ها و عیوب شبکه نیز داده‌هایی بدست آورد. در میکروسکوپ‌های TEM/STEM از روش بررسی هم زمان سیگنال‌ها سازوکارهای موجود برای تصویربرداری و انواع دیگر آنالیزهای ممکن استفاده می‌شود.

### میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)

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



اجزاء اصلی یک دستگاه SEM ساده عبارتند از:

- ۱- تفنگ الکترونی
- ۲- کنترل کننده تفنگ
- ۳- عدسی های همگرا
- ۴- سیم پیچ های روبش کننده
- ۵- عدسی شیبی
- ۶- محفظه نمونه

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 الکترون ها بین ۱-۳۰ KeV شتاب داده می شوند، سپس دو یا سه عدسی متمرکز کننده پرتو الکترونی را کوچک می کنند، تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً ۲ تا ۱۰ نانومتر است.

کاربردهای عمومی SEM عبارتند از:

- ۱- تصویر گرفتن از سطوح در بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰,۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر
- ۲- در صورت تجهیز به آشکارساز back Scattered میکروسکوپ ها قادر به انجام امور زیر خواهند بود.  
الف) مشاهده مرزدانه، در نمونه های حکاکی نشده، ب) مشاهده حوزة ها (domains) در مواد فرومغناطیس،  
پ) بررسی جهت کریستالوگرافی دانه ها با قطرهایی به کوچکی ۲ تا ۱۰ میکرومتر، ت) 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 می توان از آن برای کنترل کیفیت و بررسی عیوب قطعات نیمه هادی استفاده نمود.

نمونه هایی از کاربرد SEM به شرح ذیل می باشد:

- ۱- بررسی نمونه های 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 دانه ها، فازهای رسوبی و دندریت ها بر روی سطوح آماده شده برای کریستالوگرافی

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

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

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

از میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان برای آنالیز شیمیایی مواد نیز استفاده کرد.

محدودیت‌های روش SEM عبارتند از:

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.

### میکروسکوپ الکترون محیطی (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 و 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، روان‌کننده‌ها 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.

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<sup>۱</sup> و یا توسط دریچه‌های کوچک محدود کننده فشار گاز<sup>۲</sup> انجام می‌پذیرد. در ESEM به دلیل بهره‌گیری از ولتاژهای شتاب دهنده بسیار پایین‌تر، فقط دریچه‌های محدود کننده به کار گرفته می‌شود.

اگر پارامترهای لازم در سیستم به درستی انتخاب شوند، پرتو الکترونی می‌تواند از ستون‌ها و دریچه‌ها با حداقل افت عبور کند اما پس از وارد شدن به محفظه نمونه، پرتو الکترونی با مولکول‌های گاز برخورد

<sup>۱</sup> -Electron ion window film

<sup>۲</sup> - pressure- limiting aperture, PLA

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 پدید آمده را

دریافت کرد. فاصله نمونه از دریچه تعیین کننده مقدار نسبی سیگنال‌های دریافت شده نظیر الکترون‌های برگشتی و پرتو X می‌باشد.

در فرایند تصویربرداری پرتوالکترونی 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 پرتوالکترونی 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<sup>۳</sup>، توسط آشکارساز جذب می‌شوند. در طول مسیر به آشکارساز الکترون‌های پرنرژی SE/BSE با مولکول‌های گاز تصویرساز برخورد می‌کنند و تشکیل جفت‌های الکترون-یون می‌دهند.

تکرار فرآیند "شتاب-برخورد-یونیزاسیون"، یک آبشار تقویت شده سیگنال‌های الکترونی پدید می‌آورد. آشکارساز، سیگنال‌های تقویت شده را جمع‌آوری کرده و تصویر نمونه را بازسازی می‌نماید.

همزمان با آبشار 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 وضوح تصویر در میکروسکوپ‌های روبشی SEM به قابلیت تمرکز اشعه الکترونی در کوچکترین نقطه ممکن بر روی سطح نمونه بستگی دارد. در میکروسکوپ محیطی ESEM بین مولکول‌های گاز و الکترون‌های پرتو برخوردهایی 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 ایجاد یک دامنه وسیع الکترونی<sup>۴</sup> شده و بقیه پرتوالکترونی متفرق شده را محاصره می‌نماید. این دامنه بر روی میزان

<sup>3</sup> - high voltage filed

<sup>4</sup> - electron skirt

تمرکز قابل دسترسی تأثیر می‌گذارد. نرم کردن لبه‌های تیز، مقدار جریان مفید پرتو را کاهش می‌دهد و احتمالاً بر روی تحقیق‌های کمی و کیفی با استفاده از میکروآنالیز پرتو X مؤثر می‌باشد.

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

میکروسکوپ‌های الکترون 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 می‌کند، جدا می‌سازد. دوم اختراع آشکارسازهای گازی الکترون ثانویه<sup>۵</sup> است که می‌تواند در خلاء کمتر از ۵۰ torr کار کند.

ESEM مزایای مشخصی نسبت به SEM دارد. میکروسکوپ الکترونی محیطی، عموماً ویژگی‌های اساسی SEM نظیر قدرت تفکیک، عمق تمرکز، تنوع سیگنال‌ها و پردازش سیگنال‌ها را حفظ کرده است. علاوه بر این که در ESEM نیازی به هادی کردن نمونه (صرف نظر از مقدار ولتاژ شتاب دهنده) 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 قرار دادن نمونه را در جای خود تسهیل می‌نماید. بنابراین تصویرسازی سریع‌تر و راحت‌تر انجام می‌گیرد.

یکی از محدودیت‌های این روش این است که نمی‌توان از آشکارسازهای E-T استفاده کرد، زیرا آشکارسازهای E-T فقط در میکروسکوپ‌های الکترونی متداول که در خلأ بالا کار می‌کنند، کاربرد دارند.

محدودیت‌های این روش نیز به نوع گاز مصرفی وابسته است. فرایند تشکیل تصویر به شکلی است که، یک گاز تصویرساز<sup>۶</sup> به داخل محفظه نمونه وارد می‌گردد و محیط پرفشار را فراهم می‌سازد. انتخاب نوع گاز تصویرساز ابتدا توسط ملاحظات و تجربیات عملی از قبیل هزینه، سمی بودن، قابلیت اشتعال و واکنش‌دهندگی شیمیایی محدود می‌گردد. متداول‌ترین گاز مصرفی به دلیل یونیزاسیون آسان و در دسترس بودن، بخار آب است. گازهای دیگر مانند  $\text{CO}_2$ ، Ar،  $\text{N}_2$ ، و گازهای ترکیبی نظیر هوا نیز ممکن است استفاده شود.

### میکروسکوپ پروب روبشی (SPM)

<sup>۵</sup> - gaseous secondary electron detectors, GSED

<sup>۶</sup> - Imaging gass

در میکروسکوپ‌های پروب روبشی یک پروب با سطح خیلی کوچکی از نمونه برهم‌کنش دارد و تصویر نمونه با حرکت مکانیکی پروب روی آن بدست می‌آید، نمونه مورد آزمایش به صورت خط به خط روبش می‌شود و برهم‌کنش پروب نمونه به عنوان عملگر موقعیت ثبت می‌گردد. چندین نوع برهم‌کنش وجود دارد که برای بدست آوردن تصویر استفاده می‌شود، به هر نوع برهم‌کنش مد نیز می‌گویند.

مزایای روش‌های روبشی عبارتند از:

- ۱- دقت میکروسکوپ به وسیله پراش محدود نمی‌شود. اما به وسیله اندازه حجم برهم‌کنش پروب- نمونه که می‌تواند در حدود چند پیکومتر باشد محدود می‌گردد.
- ۲- از این روش می‌توان به عنوان فرایند نانولیتوگرافی نیز استفاده نمود.

### میکروسکوپ روبشی تونل‌زنی (STM)

میکروسکوپ روبشی تونل‌زنی (STM)<sup>۷</sup> دستگاهی است که برای بررسی ساختار و برخی از خواص سطوح مواد رسانا و مواد بیولوژیکی که تا حدی رسانا هستند و همچنین لایه‌های نازک نارسا که روی زیر لایه رسانا، در حد ابعاد نانومتری لایه‌نشانی شده‌اند 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<sup>۸</sup> باشد (متصل نشود) و اختلاف ولتاژی به بزرگی حدود چند ده میلی‌ولت به آن اعمال شود جریان الکتریکی حدود چند نانوآمپر بین سوزن و سطح برقرار می‌شود. به این پدیده در اصطلاح جریان تونل‌زنی<sup>۹</sup> 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 به وسیله 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. برای 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

<sup>۷</sup> - Scanning Tunneling Microscopy

<sup>۸</sup> - یک آنگستروم برابر ۰/۱ نانومتر است

<sup>۹</sup> - Tunneling Current

جریان تونلی بر حسب فاصله سوزن از سطح و اختلاف ولتاژ اعمال شده استنتاج می‌شوند از STM به صورت مستقیم استفاده شده است. خواصی از سطح که به طور 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 دیگر روش‌های تعیین خواص سطحی، از جریان تونلی برای تحریک الکترون‌های یک نقطه از سطح استفاده می‌شود. در این حالت به طور موقت برخی از خصوصیات آن نقطه از سطح تغییر می‌کند که باعث می‌شود

این نقاط توسط روش‌های دیگر اسپکتروسکوپی (مانند اسپکتروسکوپی رامان، لومینسانس) قابل شناسایی شوند. به عنوان مثال آشکارسازی انرژی فوتون‌های لومینسانس (فوتون‌هایی که در بازگشت الکترون‌های تحریک شده بر اثر جریان تونلی به ترازهای پایین‌تر تولید می‌شوند) به عنوان 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 آشکارسازی خصوصیات آن نقطه از سطح ممکن می‌شود.

اصول کلی کار STM بدین صورت است که یک سوزن<sup>۱۰</sup> 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<sup>۱۱</sup> (ها) در راستاهای  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  سوزن را به هر نقطه دلخواه از فضای سه بعدی، با دقت آنگستروم، می‌توان منتقل کرد. برای تهیه نقشه خصوصیات یک ناحیه از سطح، سوزن به بالای تک‌تک نقاط سطح منتقل می‌شود (به این کار در اصطلاح "رویش سطحی"<sup>۱۲</sup> گفته می‌شود). در این حالت در یک ارتفاع معین اختلاف ولتاژ خاصی بین سطح نمونه و سوزن رسانا اعمال می‌شود و جریان الکتریکی تونلی اندازه‌گیری می‌شود. وابسته به مد مورد استفاده STM این کار ممکن است در ارتفاع‌های متعدد و با اختلاف ولتاژهای متعدد تکرار شود. برای تنظیم ارتفاع از یک مدار فیزیک کنترلی الکترونیکی استفاده می‌شود و در هر گام روبش سطحی فرمان تغییر ارتفاع توسط این مدار به دفعات صادر می‌شود تا ارتفاع سوزن در محدوده مناسب قرار گیرد.

همان طور که قبلاً گفته شد. اندازه این جریان تابعی از جنس سطح، هندسه سطح، فاصله سوزن از سطح و اختلاف ولتاژ اعمال شده می‌باشد. بنابر این بررسی اندازه جریان منتج به خصوصیات سطح و ارتفاع سوزن از سطح می‌شود.

<sup>10</sup> - Tip

<sup>11</sup> - پیزوالکتریک‌ها نوعی سرامیک هستند که با اعمال اختلاف ولتاژهای معمولی به دو سر آنها طولشان از مرتبه یک آنگستروم تغییر

می‌کند. از این مواد برای جابه‌جایی‌های بسیار دقیق استفاده می‌شود.

<sup>12</sup> - Scanning

جزئیات عملکرد STM در مدهای مختلف بررسی می‌شود.

۱- مد جریان ثابت: 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 می‌شود. در این روش در هر گام روبش سطحی ارتفاع سوزن از سطح به اندازه‌ای تنظیم می‌شود که جریان تونلی به مقدار معین برسد. از طرفی با توجه به فرض یکسان بودن جنس سطح (و چگالی حالات انرژی الکترون‌ها) 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 می‌باشد. در نتیجه با ثبت مسیر پیزوالکتریک حین فرآیند روبش سطحی از توپوگرافی هندسی سطح مطلع می‌شویم.

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

۲- 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  $k^{13}$  ثابتی است که به جنس سطح و جنس و شکل سوزن بستگی دارد. در نتیجه با آگاهی از اندازه جریان تونلی 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 بدست می‌آید که به معنی معلوم شدن توپوگرافی هندسه سطح می‌باشد.

مزیت مد "ارتفاع ثابت" به مد جریان ثابت سرعت بالای فرآیند اندازه‌گیری است چرا که بر خلاف 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 مسئله 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.

<sup>13</sup>  $k \approx \sqrt{2m_e(u_s + u_t)/\hbar k}$  که  $m_e$  جرم الکترون،  $U_t$  تابع کار سوزن و  $U_s$  تابع کار سطح می‌باشد.

از مدهای دیگر می‌توان به مد نقشه‌برداری از تابع کار سطح، تعیین نقشه چگالی حالات انرژی الکترون‌ها و سنجش نقشه ترازهای انرژی ارتعاشی الکترون‌ها در نقاط مختلف سطح اشاره نمود.

### میکروسکوپ خازنی روبشی (SCM)

SCM روشی سریع و آسان برای تصویربرداری مستقیم از سیستم‌های زیرمیکرونی و همچنین تصویربرداری از ناخالصی‌های موجود در نمونه است.

SCM دارای یک سنسور خازنی ارتعاشی با فرکانس بسیار بالا است که از طریق سیستم انتقالی به یک سوزن باریک وصل شده است، اساس SCM بر پایه مفاهیم خواص نیمه‌هادی موجود در نمونه است، در این روش سوزن باریک به عنوان فلز عمل کرده و یک لایه از اکسید عایق روی سطح نمونه نیمه‌هادی بوجود می‌آید. خازن نمونه- سوزن با انواع ظرفیت‌هایی که می‌تواند داشته باشد، باعث بالا بردن انتهای سیستم انتقالی و تغییر فرکانس تشدید سیستم می‌شود. خازن سوزن- نمونه به وسیله انتقال دهنده مدوله کننده روبش داده می‌شود در این فرایند از یک، یکسو کننده که شامل جریان‌های AC و DC است، نیز استفاده می‌شود، نتیجه آن ایجاد سیگنال  $\frac{dc}{dv}$  (ظرفیت خازن = C، اختلاف ولتاژ = V) است با نسبت سیگنال به نویز بالا به دست می‌آید.

در این روش، حین فرایند روبش، تفاوت مشخصات ارتعاشی سوزن در گام‌های مختلف روبش ثبت می‌شود و نواحی مختلف نمونه که ساختارهای متفاوتی دارند از یکدیگر متمایز می‌شوند.

### میکروسکوپ نیروی اتمی

میکروسکوپ نیروی اتمی یا AFM<sup>۱۴</sup> دستگاهی است که برای بررسی خواص و ساختار سطحی مواد در ابعاد نانومتر بکار می‌رود. انعطاف‌پذیری، 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 غیرآلی وجود دارد. خواص قابل اندازه‌گیری 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 می‌باشد. در عمل از این قابلیت‌ها برای بررسی خوردگی، تمیزی، یکنواختی، زبری، چسبندگی، اصطکاک، اندازه و غیره استفاده می‌شود.

اصول کلی کار AFM بدین صورت است که یک سوزن<sup>۱۵</sup> بسیار تیز و ظریف به نوک یک شیء با قابلیت ارتجاع به نام تیرک<sup>۱۶</sup> وصل شده و سر دیگر تیرک به یک بازوی پیزوالکتریک<sup>۱۷</sup> متصل شده است.

پشت لرزانک با یک لایه نازک از فلز، برای بهبود انعکاس باریکه لیزر از آن، روکش شده است. انعکاس باری که لیزر به منظور آگاهی از جهت‌گیری تیرک در فضا می‌باشد. با اعمال اختلاف ولتاژهای مناسب به پیزوالکتریک در راستاهای x، y و z محل اتصال تیرک به پیزوالکتریک را می‌توان به هر نقطه دلخواه از فضای سه بعدی، با دقت آنگستروم، منتقل کرد. از طرفی به هنگام مجاورت سوزن با سطح نمونه، نیرویی به سوزن وارد می‌شود که بزرگی و جهت آن وابسته به فاصله نوک سوزن از سطح و همچنین نوع سطح است.

نیروی ناشی از سطح باعث خم شدن تیرک می‌شود و باریکه لیزر در صفحه عمود بر افق جابه‌جا می‌شود. در نتیجه با آگاهی از میزان خمیدگی تیرک توسط دیودهای نوری و از طرفی معلوم بودن مکان انتهایی تیرک، موقعیت فضایی سوزن مشخص می‌شود. 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 می‌شود. نکته‌ای که باید برای بدست آوردن بهترین دقت در نتایج اندازه‌گیری 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 می‌شود. از طرف دیگر فاصله بسیار نزدیک موجب وارد شدن نیروی زیاد به سطح می‌شود که علاوه بر آسیب زدن به ساختار سطح و سوزن موجب کاهش درجه تفکیک خواهد شد. به عنوان مثال در مد تماسی AFM (نیروی بین سوزن و سطح دافعه است) برای بدست آمدن بهترین نتایج، فاصله در حدود چند آنگستروم تنظیم می‌شود که نیروی دافعه‌ای به بزرگی  $10^{-9}$  N توسط سوزن به سطح وارد شود. فرآیند ثابت ماندن فاصله سوزن از سطح حین روبش سطحی، به طور پیوسته به وسیله یک مدار فیدبک الکترونیکی صورت می‌گیرد. برای درک فرآیند تصویربرداری در روش AFM، چندین مورد بایستی به طور دقیق بررسی شود.

۱- آشکارسازی جهت‌گیری تیرک: تعیین جهت‌گیری تیرک (میزان و نحوه خمیدگی تیرک) به وسیله

<sup>15</sup> - Tip

<sup>16</sup> - Cantilever

<sup>17</sup> - پیزوالکتریک‌ها نوعی سرامیک هستند که با اعمال اختلاف ولتاژهای معمولی به دو سر آن طول آن از مرتبه یک آنگستروم تغییر

می‌کند. از این مواد برای جابه‌جایی‌های بسیار دقیق استفاده می‌شود.

آشکارساز انعکاس باریکه لیزر از پشت آن صورت می‌گیرد. میزان تغییر مکان باریکه لیزر بازتابیده به وسیله یک دیود نوری<sup>۱۸</sup> چهار منطقه‌ای مشخص می‌شود. در حالت عادی که لرزانهک هیچ انحرافی ندارد (تحت نیروی منحرف کننده‌ای نیست) باریکه بازتابیده در مرکز دیود نوری قرار دارد به گونه‌ای که به میزان مساوی هر یک از نواحی چهارگانه را می‌پوشاند.

خم شدن تیرک، که بر اثر نیروی سطح به سوزن می‌باشد، باعث جابه‌جایی باریکه بازتابیده در صفحه عمود بر افق (و در بردارنده تیرک) و تغییر نسبت پوشش باریکه لیزر در نیمه بالایی و پایینی دیود نوری می‌شود. همچنین پیچش<sup>۱۹</sup> تیرک حول محور آن، که به واسطه نیروی عمود بر سوزن است، باعث جابه‌جایی افقی باریکه بازتابیده و تغییر نسبت پوشش باریکه لیزر در نیمه سمت راست و سمت چپ می‌شود.

از طرفی دیود نوری این قابلیت را دارد که شدت نور لیزر را در هر کدام از نواحی چهارگانه اندازه‌گیری کند (این دیودها از موادی ساخته شده‌اند که نور فرودی را به جریان الکتریک تبدیل می‌کنند) در این صورت از روی نسبت پوشش نواحی چهارگانه با محاسبات ساده هندسه تحلیلی می‌توان میزان انحراف افقی و عمود بر افق باریکه لیزر را تعیین کرد.

قابل توجه این که ماهیت روش به کار گرفته شده برای تعیین تغییر جهت‌گیری تیرک ایجاب می‌کند که جابه‌جایی باریکه لیزر بازتابیده بر روی دیود نوری حدود ۲۰۰۰ برابر تغییر در خمیدگی لرزانهک باشد و همین نکته باعث توانایی AFM در آشکارسازی خمیدگی‌هایی به بزرگی یک آنگستروم تیرک می‌شود.

۲- هندسه تیرک: رایج‌ترین تیرک‌های مورد استفاده عبارتند از بازو مثلثی و تخته‌گونه، معمولاً از تیرک بازو مثلثی هنگام استفاده می‌شود که پیچش محوری<sup>۲۰</sup> تیرک نامطلوب باشد (به عنوان مثال وقتی در مد تماسی درصدد تعیین مورفولوژی سطح هستیم).

۳- سوزن‌ها: بسته به مد مورد استفاده AFM و خاصیت مورد اندازه‌گیری از سوزن‌های مختلفی استفاده می‌شود. زمانی که فرآیند اندازه‌گیری مستلزم وارد کردن نیروهایی فوق‌العاده زیاد از جانب سوزن به سطح باشد از سوزن‌هایی الماسی استفاده می‌شود. همچنین سوزن‌های با روکش‌های الماسگونه (DLC) برای این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال در ایجاد نانوخرش‌ها<sup>۲۱</sup> یا SSRM<sup>۲۲</sup> با نیروهایی به بزرگی  $10^{-5}$  N سروکار داریم (این در حالیست که در مد تماسی نیروی وارد بر سطح  $10^{-9}$  N می‌باشد) و باید از این نوع سوزن‌ها استفاده کنیم.

از روکش‌هایی نظیر Pt - Au - Cr و Pt برای محافظت سوزن در برابر شرایط خشن محیطی استفاده می‌شود.

18 - Photodiode

19 - Twisting

20 - twisting

21 - nano Scratching

22 - Scanning Spreading Resistance Microscopy

برای جلوگیری از تجمع بارها (یا یون‌ها) در سطح سوزن خصوصاً در  $^{23}\text{EFM}$  از روکش‌های رسانایی نظیر  $\text{TiN}$ ،  $\text{C}_2\text{W}$  و  $\text{DLC}$  آلوده<sup>۲۴</sup> شده استفاده می‌شود.

در اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نقاط سطح از سوزن‌هایی با روکش مواد فرومغناطیس مانند  $\text{Fe}$ ،  $\text{Ni}$  و  $\text{Co}$  استفاده می‌شود.

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

سوزن‌های T شکل برای نقشه‌برداری و آشکارسازی فرورفتگی‌های موجود در بخش‌های دیواره مانند سطح نمونه به کار می‌رود. این در حالی است که سوزن‌های نوک تیز این قابلیت را ندارند.

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 مجموعه‌ای 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 می‌کنند، 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 سطح نرم و حساس، بدون نیاز به ایجاد شرایط محیطی ویژه (ایزوله کردن ارتعاشی مجموعه اندازه‌گیری، کالیبراسیون‌های دقیق)، محسوب می‌شوند. به عنوان مثال این سوزن‌ها کاربرد وسیعی در مطالعه انواع سطوح بیولوژیک دارند.

#### ۴- نحوه برهم‌کنش سوزن با سطح:

هدف از بررسی نحوه برهم‌کنش سوزن با سطح مشخص کردن منحنی نیرو بر حسب فاصله است که منحنی مذکور نیز برای تعیین مشخصات مختلف سطح مدنظر و فاصله بهینه روبشگر از سطح (که کمترین نیرو از جانب سوزن به سطح وارد می‌شود) کاربرد دارد. چرا که باید حین فرایند روبش سطح توسط سوزن، کمترین آسیب به سطح برسد تا بیشترین دقت اندازه‌گیری حاصل شود.

نیروهای عمل‌کننده بین سوزن و سطح شامل نیروهای بلند برد و کوتاه برد می‌باشند. نیروهای واندروالس، الکترواستاتیک و مغناطیسی جزء نیروهای بلند برد هستند. در این میان نیروی واندروالس در تمام

<sup>23</sup> - Electrostatic Force Microscopy

<sup>24</sup> - doped

آزمایش‌ها وجود دارد. نیروی واندروالس برهم‌کنش جاذبه دو قطبی‌های القایی است و به صورت  $\Gamma^{-6}$  تغییر می‌کند. نیروهای کوتاه برد عبارتند از چسبندگی، کشسانی و نیروی کوانتومی (ناشی از عدم تمایل تطابق کامل ابرالکترونی مولکول‌ها) و نیروهای کووالانسی.

بر حسب ناحیه عملکرد سوزن، مدهای AFM به سه دسته کلی تماسی<sup>۲۵</sup> (تقریباً نزدیکتر از ۵ آنگستروم) شبه تماسی<sup>۲۶</sup> (بین ۴ آنگستروم تا ۳۰ آنگستروم) و غیرتماسی<sup>۲۷</sup> (بین ۳۰ تا ۱۵۰ آنگستروم) تقسیم می‌شوند.

مدهای تماسی و شبه‌تماسی هر کدام بر حسب ارتعاش یا عدم ارتعاش تیرک به دو دسته A.C و D.C طبقه‌بندی می‌شوند. در ناحیه غیرتماسی به دلیل ناچیز بودن سیگنال نیرو معمولاً فقط از مد A.C استفاده می‌شوند. لازم به ذکر است که برای تنظیم بهینه پارامتریهای AFM در هر مد، ابتدا در یک مکان نمودار نیرو بر حسب فاصله از سطح اندازه‌گیری می‌شود و با توجه به این نمودار پارامترها انتخاب می‌شوند. البته بسیاری از دستگاه‌های AFM به طور خودکار این پارامترها را تعیین می‌کنند.

در مدهای تماسی نیروی بین سوزن و سطح از نوع دافعه می‌باشد. 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 می‌شود که موجب آسیب دیدگی سطوح حساس و کند شدن سوزن می‌گردد.

بر این اساس مطالعه سطوح حساس و نرم با مدهای تماسی قدرت تفکیک اندازه‌گیری را کاهش می‌دهد و بعضاً باعث بروز خطای سیستماتیک در نتایج می‌شود. در عین حال بیشترین قدرت تفکیک و دقت اندازه‌گیری با AFM مربوط به بررسی سطوح سخت با سوزن‌های نازک و فوق تیز و سخت در مد تماسی می‌باشد.

در مد نیرو ثابت حین فرآیند روبش نیروی سوزن به سطح (فاصله سوزن از سطح) توسط مدار فیدبک ثابت نگه داشته می‌شود. در نتیجه حین فرآیند روبش، مسیر طی شده توسط پیزو الکتریک با مسیر سوزن و با توپوگرافی سطح یکسان می‌باشد و نمودار سطح با دقت بسیار بالایی تعیین می‌شود. در واقع در هر گام روبش، آن قدر مدار کنترلی فیدبک به پیزو فرمان تغییر ارتفاع می‌دهد 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 می‌دهد تا این که 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

<sup>25</sup> - Contact Mode

<sup>26</sup> - Semicontact Mode

<sup>27</sup> - Noncontact Mode

تناسب سرعت روبش کمتر می‌شود. بر این اساس طراحی بهینه مدار فیدبک اهمیت پیدا می‌کند. برای رسیدن به سرعت‌های قابل قبول باید مدار فیدبک فرکانس تکرار حدود ۱۰ KHz داشته باشد.

از مهمترین مزیت‌های این روش یکی دقت بسیار بالای تعیین توپوگرافی سطوح سخت است. دیگر این که حین روبش سطح، علاوه بر مشخص شدن توپوگرافی هندسی، کمیت‌های دیگری از سطح، مانند اصطکاک، توزیع مقاومت الکتریکی و غیره به طور همزمان تعیین می‌شوند. یکی از محدودیت‌های این روش، تعیین مشخصات سطوح نرم است چرا که توپوگرافی حین روبش توسط سوزن، به دلیل لزوم تماس آن با سطح، تغییر می‌کند و در نتیجه دقت و تفکیک‌پذیری اندازه‌گیری کاهش پیدا می‌کند.

در مد ارتفاع ثابت، ارتفاع پیزوالکتریک حین فرآیند روبش تغییر نمی‌کند و حرکت آن در یک سطح کاملاً افقی صورت می‌گیرد. در نتیجه وابسته به فاصله پیزو از سطح نمونه مورد بررسی، نیرویی به سوزن وارد می‌شود. با ثبت انحرافات لرزانک حین فرآیند اندازه‌گیری، نمودار نیروی وارد بر سوزن حین فرآیند روبش مشخص می‌شود و با توجه به تابعیت نیروی وارد بر سوزن از فاصله آن تا سطح، اختلاف ارتفاع نقاط مختلف سطح از ارتفاع پیزو معلوم می‌شود، که همان توپوگرافی سطح می‌باشد. 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 عکس‌العمل 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 می‌تواند بررسی کند. از طرفی به دلیل عدم کنترل ارتفاع ممکن است سوزن در نقاطی به سطح فشار وارد کند که سطح نمونه‌های نرم در این مورد تغییر می‌کند و منجر به کاهش قدرت تفکیک نتایج می‌شود.

از مد شبه تماسی در ادبیات فعلی نانو با واژه‌های مختلفی نام برده می‌شود 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 می‌شود.

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 نوسان کاهش می‌یابد و از روی اندازه کاهش دامنه فاصله پیزوالکتریک از سطح تعیین می‌شود.

اختلاف فاز ارتعاشات تیرک با منبع القا کننده ارتعاش وابسته به مشخصات مکانیکی سطح، از قبیل مدول یانگ و سختی است. بنابراین با اندازه‌گیری اختلاف فاز، مشخصات مکانیکی سطح معلوم می‌شوند. همچنین ثابت شده است که فرکانس تشدید تیرک در حال ارتعاش بر اثر حرکت در گرادیان نیرو تغییر

می‌کند. در نتیجه اندازه‌گیری تغییرات فرکانس تشدید، ما را از جزئیات نمودار نیرو بر حسب فاصله سوزن از سطح آگاه می‌کند.

بر خلاف روش غیرتماسی که سیگنال نیرو به دلیل دوری از سطح کوچک است و منجر به کاهش دقت اندازه‌گیری می‌شود سیگنال نیرو در روش شبه تماسی مناسب است. دقت اندازه‌گیری مدهای شبه تماسی با دقیق‌ترین روش‌های تماسی برابری می‌کند، در عین حال با توجه به ماهیت این روش نیروهای عرضی، که بیشترین آسیب را به نمونه‌ها در مد تماسی وارد می‌کند، وجود ندارد. به دلیل مدت زمان بسیار کمتری که سوزن در تماس مؤثر با سطح است (به سطح نیروی دافعه وارد می‌کند) فشار مؤثر سوزن در این روش از مدهای تماسی کمتر است. همچنین با استفاده از القاگرهای غیرمکانیکی، مانند اعمال میدان مغناطیسی متناوب به تیرکی که یک لایه فرومغناطیس در پشت آن لایه‌نشانی شده است، نویز بسیار کمتر می‌شود و در نتیجه سیگنال به نویز افزایش می‌یابد. در نتیجه با دامنه‌هایی کوچکتر از قبل می‌توان سیگنال قابل قبولی به دست آورد. استفاده از دامنه‌های کمتر به معنی کاهش نیروی عمودی سوزن به سطح است. بر این اساس امکان مطالعه سطوح نرم و حساس با دقت‌های بالا میسر می‌شود در حالی که این مسئله در مدهای تماسی ممکن نیست.

استفاده از این روش در محیط مایع نیز ممکن است. چرا که اولاً نیروهای مویین که باعث تضعیف شدید تفکیک‌پذیری اندازه‌گیری می‌شوند، حذف می‌شوند و ثانیاً در محیط مایع با تغییر PH و غلظت یون‌ها و ... می‌توانیم شرایطی را ایجاد کنیم که نیروی سوزن به سطح به مقدار کمینه خود برسد. نتیجه آن امکان بررسی سطوح حساس‌تر با دقت اندازه‌گیری بیشتر می‌باشد.

در مد دامنه ثابت 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 به وسیله مدار کنترلی، می‌توان هندسه سطح را تعیین کرد.

مزیت این روش توانایی تهیه نقشه‌هایی با تفکیک‌پذیری بالا از سطوح نرم و آسیب‌پذیر می‌باشد. 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 می‌کند (به منظور ثابت نگه داشتن دامنه نوسان).

در مد تصویربرداری از اختلاف فاز وابسته به جنس سطح (مثلاً چسبندگی و مدول یانگ سطح) نمودار نیرو بر حسب فاصله پیزو از سطح در هر گام روبش، 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 به عنوان عاملی برای تمایز جنس نقاط مختلف سطح استفاده می‌شود.

همچنین از این نقشه برای افزایش تفکیک‌پذیری و بهبود سایر نقشه‌های سطحی از قبیل نقشه نیروی عرضی

و اصطکاک، توزیع مقاومت الکتریکی و در حالت کلی انواع مدهای تعیین مشخصات مکانیکی سطح استفاده می‌شود.

دقت بالا، عدم محدودیت در بررسی اغلب سطوح در شرایط محیطی مختلف، عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه در اغلب موارد، سرعت بالای اندازه‌گیری، تهیه تصاویر سه بعدی و توانایی بررسی انواع خواص سطحی موجب توجه ویژه و روبه رشد به AFM در حوزه‌های مختلف تکنولوژی کاربردی اعم از الکترونیک، هوافضا، خودروسازی، علم مواد، بیولوژی، ارتباطات از راه دور، انرژی، داروسازی، لوازم آرایشی، پتروشیمی و ... شده است.

به طور کلی دلیل استفاده از AFM در حوزه‌های 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 پیگیری این اهداف، آگاهی از اصول بهینه‌سازی روش‌های ساخت و پارامترهای این روش‌ها، افزایش کارایی مجموعه و زیاده‌تر شدن طول عمر ادوات است.

### میکروسکوپ نیروی الکترواستاتیکی (EFM)

میکروسکوپ نیروی الکترواستاتیکی یک نوع میکروسکوپ AFM اصلاح شده است که در آن تیرک به یکسو کننده قابل کنترل متصل است. یکسو کننده برای تولید یک میدان الکترواستاتیکی بین سوزن و ماده به کار می‌رود. اندازه و شکل سوزن عامل مهمی برای مشاهده تصویر است.

EFM برای تشخیص نواحی عایق و رسانا در نمونه استفاده می‌شود. با استفاده از EFM دو نوع تصویر به وجود می‌آید که تصویر اول گرادیان میدان الکتریکی روی سطح و دیگری پتانسیل سطح را نشان می‌دهد.

روش گرادیان میدان الکتریکی نشان دهنده تغییر در میدان الکتریکی داخل نمونه به وسیله القای نیرو روی سوزن روبش کننده است. در این مورد ولتاژ ثابت روی سوزن باقی می‌ماند و به ولتاژ بازخور نیازی نیست. وقتی سوزن به ناحیه‌ای می‌رسد که باعث دفع آن می‌شود. از سطح دور می‌گردد و هنگامی که به ناحیه جذب کننده می‌رسد به سطح نزدیک می‌شود، هر دوی این تأثیرات با اندازه‌گیری انحراف تیرک و به صورت ارتفاع سطح مشخص می‌شود. در روش پتانسیل سطح، ولتاژی سطح نمونه به وسیله اعمال ولتاژ روی سوزن اندازه‌گیری می‌شود، اعمال ولتاژ باعث می‌شود تا سوزن انحراف نداشته باشد، ولتاژ اعمال شده پارامتری برای بدست آوردن تصویر از سطح نمونه است.

### میکروسکوپ ولتاژی روبشی (SVM)

میکروسکوپ ولتاژی روبشی که نانوپتانسیومتری نیز نامیده می‌شود، یک روش بر پایه AFM است. در این

روش سوزن رسانا که معمولاً چند نانومتر عرض دارد، در تماس کامل با نمونه‌های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی است. با ارتباط سوزن به یک ولتاژ با مقاومت الکتریکی بالا و به دست آوردن پتانسیل الکتریکی نقاط مختلف سطح، تصویری از سطح نمونه حاصل می‌شود. SVM یک روش غیرمخرب است، هر چند گاهی اوقات با اعمال ولتاژ زیاد، سطح نمونه تخریب می‌شود. چنانچه مقاومت داخلی ولتاژ به اندازه کافی بالا باشد، سوزن باعث آشفته‌گی و به هم ریختن نمونه نمی‌شود.

SVM برای آنالیز دستگاه‌های میکروالکترونیک (نظیر ترانزیستورها و دیودها) و دستگاه‌های الکترونیکی (نظیر لیزرهای دیودی چاه کوانتومی) مناسب است و همچنین برای بازبینی طراحی دستگاه‌های الکترونیکی پیچیده کاربرد دارد. برای مثال، با استفاده از این روش برش عرضی پتانسیل ساختار نانولایه‌های کوانتومی در لیزرهای دیودی، آنالیز می‌شوند. در این حالت توزیع چاه و الکترون در نمونه مشخص می‌گردد.

### میکروسکوپ نیروی پروب کلون (KPFM)

میکروسکوپ نیروی پروب کلون (KPFM) که میکروسکوپ پتانسیل سطح نیز نامیده می‌شود، از نوع میکروسکوپ غیرتماسی AFM است که در سال ۱۹۹۱ اختراع شده است. KPFM یک روش پروب روبشی است که در آن اختلاف پتانسیل بین سوزن و سطح اندازه‌گیری می‌شود.

در این روش تابع کار سطح در سطوح اتمی و مولکولی مشاهده می‌شود.

نقشه تابع کار که به وسیله KPFM تهیه می‌شود. شامل اطلاعاتی درباره ترکیب و حالات الکتریکی ساختارهای موضعی روی سطوح جامد است. در این روش تیرک نقش الکترود مرجع را بازی می‌کند که با سطح یک خازن را تشکیل می‌دهد، تیرک در این حالت برخلاف AFM معمولی دارای فرکانس تشدید مکانیکی نیست. در این روش یک ولتاژ با جریان متناوب (AC) استفاده می‌شود و هنگامی که یک اختلاف پتانسیل DC بین سوزن و سطح وجود داشته باشد اختلاف ولتاژ DC/AC باعث می‌گردد که تیرک ارتعاش پیدا کند. یک ولتاژ بی‌اثر برای به وجود آوردن پتانسیل DC اعمال می‌شود تا ارتعاش را به حد مینیمم برساند، نقشه حاصل از اعمال این ولتاژ باعث تعیین موقعیت و تشکیل تصویر می‌گردد.

تفاوت این روش با EFM در این است که در EFM به طور مستقیم نیروی حاصله از سوزن باردار به وسیله میدان الکتریکی ناشی از سطح اندازه‌گیری می‌شود و تصویر را بدست می‌دهد. EFM و KPFM نیاز به سوزن رسانا نظیر سیلیکون پوشیده از فلز دارند.



### میکروسکوپ مدولاسیون نیرو (FMM)

FMM یکی از مدهای AFM است که در آن سوزن در تماس با نمونه است و لوپ بازخورد  $Z$ ، تیرک را در حالت انحرافی ثابتی نگه می‌دارد، دامنه مدولاسیون تیرک که نتیجه استفاده از سیگنالی ثابت بر روی سوزن یا نمونه است با توجه به خواص الاستیکی نمونه تغییر می‌کند. به همین دلیل این روش برای بررسی خواص مکانیکی نمونه قابل استفاده است.

### میکروسکوپ گرمایی پیمایشی (SThM)

در این روش از یک مقاومت مینیاتوری به عنوان پروب استفاده می‌شود که نتیجه آن بدست آوردن خواص گرمایی در عرض نمونه است.

سوزن می‌تواند به عنوان ترمومتر و منبع حرارتی عمل کند.

در حالت اول تنوع دمایی در نمونه مشخص می‌گردد و نقاط داغ و یا نقص‌هایی که نقاط داغ را در مدارات مجتمع و یا دستگاه‌های نیمه‌هادی بوجود می‌آورند، مشخص می‌گردد. و در حالتی که منبع حرارتی DC است تنوع رسانایی در نمونه مشخص می‌شود.

### میکروسکوپ نوری پیمایشی میدان نزدیک (SNOM)

اساس کار دستگاه‌های میکروسکوپی نوری میدان نزدیک روبشی<sup>۲۸</sup> 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. سوزن دستگاه AFM از سیلیکون ساخته شده است. در حالی که سوزن دستگاه SNOM از یک فیبر نوری تشکیل شده است. بر خلاف دستگاه AFM سوزن دستگاه SNOM علاوه بر تعیین توپوگرافی سطح برای روشن کردن نمونه نیز به کار می‌رود.

بر خلاف دستگاه AFM، دستگاه SNOM فقط در حالت غیرتماسی کار می‌کند. در SNOM فاصله بین سوزن تا سطح نمونه با میزان میرایی نوسان پروب اندازه‌گیری می‌شود.

روش عملکرد SNOM بدین صورت است که توسط فیبر نوری، به نمونه نور تابیده می‌شود. نور بازگشت

شده از نمونه توسط یک فیبر دیگر جمع می‌شود. با استفاده از این ساختار می‌توان قابلیت بازتاب و یا فوتولومینسانس نمونه‌ها را علاوه بر توپوگرافی نمونه بدست آورد. کاربرد دیگر دستگاه SNOM اندازه‌گیری انتشار نور از کریستال‌های فوتونیک و یا هدایت امواج در ساختارهای لیزری می‌باشد.

موارد اصلی کاربرد SNOM عبارتند از:

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

۵- اسپکتروسکوپی تک مولکول‌ها

### میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM)

میکروسکوپ نیروی مغناطیسی نیز یک روش SPM است که می‌تواند توزیع فضایی مواد مغناطیسی را با اندازه‌گیری برهم‌کنش مغناطیسی بین نمونه و سوزن نشان دهد، با کوچکتر شدن سیستم‌های مغناطیسی، نیاز به روشی برای تفکیک اندازه‌های نانو ضروری به نظر می‌رسد. اساس اندازه‌گیری MFM بر پایه AFM غیرتماسی (NC-AFM) است، برخلاف AFM غیرتماسی در روش MFM مواد مغناطیسی در نمونه و سوزن استفاده می‌شوند. بر همین اساس نه تنها از نیروی اتمی استفاده نمی‌شود بلکه فقط برهم‌کنش مغناطیسی اندازه‌گیری می‌شود. برهم‌کنش‌هایی که در MFM اندازه‌گیری می‌شود شامل برهم‌کنش دی‌پل ممان مغناطیسی نمونه و سوزن است.

به دلیل این که میدان مغناطیسی نمونه و حالت مغناطیسی ایجادشده بر یکدیگر تأثیر می‌گذارند در اغلب موارد بدست آوردن اطلاعات کمی در اندازه‌گیری MFM مشکل به نظر می‌رسد. برای تفسیر اطلاعات حاصله به صورت کمی، کنفیگوراسیون سوزن بایستی مشخص باشد. در این صورت می‌توان به اندازه‌گیری‌هایی در حد ۳۰ nm دست یافت.

### آنالیز ساختاری

منظور از آنالیز ساختاری یک ماده مشخص نمودن جایگاه اتم‌ها در کنار یکدیگر و بدست آوردن ساختار شیمیایی ماده مورد نظر است، در همین راستا روش‌های گوناگونی برای آنالیز ساختاری استفاده می‌شوند که بر اساس عامل محرک تقسیم‌بندی شده‌اند.

### روش‌های مبتنی بر امواج الکترومغناطیسی

روش‌هایی که عامل تحریک آنها امواج الکترومغناطیسی (با طول موج‌های متفاوت) هستند، در این بخش قرار می‌گیرند.

### پراش اشعه ایکس (XRD)

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو  $\gamma$  و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر اطلاعاتی بدست آورد. از این روش‌های پرتو X در شیمی تجزیه کاربرد زیادی دارند.

در پراش پرتو X از تک بلورهای با ساختار هندسی مشخص می‌توان به عنوان تکفام‌ساز در طیف‌سنج‌های پرتو X استفاده نمود. همچنین طرح پراش ایجاد شده توسط یک جسم بلوری برای شناسایی آن جسم به کار می‌رود.

در بلورشناسی، طرح‌های حاصل از تعداد زیادی اتم در جهت‌های مختلف، می‌توان جزئیات طرح ساختمانی اتم‌ها در بلور را نشان دهد و بنابر این می‌توان اطلاعات دقیقی در مورد شکل ساختمانی ترکیب بدست آورد.

کاربردها XRD عبارتند از:

- ۱- اندازه‌گیری میانگین فواصل بین لایه‌ها 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 می‌توان در شرایط خاص اندازه دانه‌های نانومتری را تعیین کرد.
- ۶- تشخیص فازهای کریستالی و موقعیت آنها.
- ۷- اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چندلایه.

### طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR)

مهم‌ترین کاربرد طیف‌های NMR بدست آوردن اطلاعاتی در مورد ساختار شیمیایی ترکیبات می‌باشد، برای بدست آوردن طیف NMR یک ترکیب، آن را در میدان مغناطیسی همگن قرار داده، هسته‌هایی که

دارای اسپین می‌باشند در میدان مذکور در سطوح انرژی متفاوت قرار می‌گیرند. با استفاده از امواج رادیویی هسته‌هایی که در تراز پایین‌تر قرار دارند به تراز بالاتر انتقال داده می‌شوند، نتیجه ایجاد طیفی است که مکان هر یک از پیک‌های موجود در آن وابسته به نوع عنصر و خواص شیمیایی آن می‌باشد، همچنین شکافتگی هر کدام از پیک‌ها وابسته به عناصر مجاور عنصر مورد نظر می‌باشد.

### طیف‌سنجی موزبائر

اساس طیف‌سنجی موزبائر بر پایه اثر موزبائر است که در معمول‌ترین شکل خود، یک نمونه جامد در معرض اشعه گاما قرار می‌گیرد. سپس دتکتور شدت اشعه گامای عبور کرده از نمونه را اندازه‌گیری می‌کند. انرژی اشعه گاما با سرعت بخشیدن منبع گاما تغییر می‌کند. حرکت نسبی بین منبع و نمونه به دلیل اثر دوپلر باعث جابه‌جایی انرژی می‌گردد.

در طیف‌نهایی، سرعت منبع به عنوان شدت اشعه گاما در نظر گرفته می‌شود. در سرعت‌هایی که قابل مقایسه با انرژی ارتعاشی نمونه است، برخی از اشعه‌های گاما جذب می‌شود که باعث کاهش شدت اشعه اندازه‌گیری شده و ایجاد پیک در طیف است، تعداد، موقعیت و شدت پیک‌ها اطلاعاتی در مورد محیط شیمیایی جذب هسته‌ای را نشان می‌دهد.

در جذب اشعه گاما، می‌بایست اشعه گاما دارای انرژی مناسب برای انتقالات هسته‌ای و همچنین افزایش در طیف حاصله گردد.

### روش‌های مبتنی بر الکترون

عامل تحریک یا ذره ورودی در این روش‌ها الکترون است.

### انکسار الکترون‌های پرنرژی انتقالی (THEED)

این روش بر پایه انکسار الکترون‌های پرنرژی ( $E_D=10-200\text{keV}$ ) در مواد کریستالی و ارزیابی زوایایی انکسار الکترون‌های عبوری است.

الگوی انکسار تصویری از شبکه ماده را نشان می‌دهد که حاوی اطلاعاتی در مورد ساختار کریستالی است. این روش انکسار الکترون ناحیه‌ای (SAED) نیز نامیده می‌شود.

### پراش الکترون‌های کم انرژی (LEED)

روش LEED برای بررسی عمقی از نمونه که اطلاعات پراش آن قابل جمع‌آوری باشد، به کار می‌رود. پرتوالکترونی با انرژی قابل تنظیم، توسط تفنگ الکترونی تولید می‌گردد و روی سطح نمونه تابانده می‌شود. الکترون‌های تابیده شده، از سطح نمونه بر روی شبکه‌های احاطه کننده تفنگ الکترونی بازتاب

می کنند.

پرتوهای الکترونی باز تاییده شده دو نوعند: نوع اول الکترونهايي با تفرق الاستيكي هستند. اين الکترونها مجموعه‌اي از پرتوهای پراشیده شده را بوجود می آورند که الگوی LEED هستند، الکترونها ديگر تفرق غيرالاستيكي دارند و در LEED کاربرد ندارند. الگوهای مشاهده شده در LEED را فقط می توان با در نظر گرفتن تقارن در سطح نمونه کاملاً درک کرد.

اطلاعات ساختاری بسیار دقیقی را می توان از الگوهای LEED بدست آورد ولی تفسیر آنها چندان ساده نیست.

### پراش الکترونهايي پراثری انعکاسی (RHEED)

اصول کلی RHEED مشابه LEED است، اما در RHEED باريکه الکترون در زاويه کوچک تری نسبت به نونه با آن برخورد می کند. بنابر این نفوذ پرتو در سطوح زیرین نمونه کم است.

RHEED ابزار بسیار مفید برای بررسی رشد اپیتکسیال لایه‌های اتمی و مولکولی در فرایند لایه‌نشانی پرتو مولکولی می باشد.

### روش های تعیین اندازه و سطح ویژه ذرات

در روش های تعیین اندازه ذرات از خواص ذاتی ذرات بهره گرفته می شود تا سطح ویژه و ابعاد آنها محاسبه گردد، در این روش ها خواصی همچون جذب سطحی از اهمیت خاصی برخوردارند.

#### روش های مبتنی بر نوترون

#### روش پخش نوترون با زاویه کوچک (SANS)

روش پخش با زاویه کوچک (SAS) شامل چند زیر روش است که مشابه یکدیگر هستند، SANS که یک از شاخه های SAS می باشد روشی ایده‌ال برای بررسی خواص میکروساختاری ماده است. شکل و ابعاد نمونه با فوتون هایی که به صورت الاستیک پخش می شوند مورد مطالعه قرار می گیرد.

این روش اطلاعات با ارزشی در چندین زمینه شامل تراکم شیمیایی، نقص در مواد سورفکانت، کلئیدها و تفکیک آلیاژها، پلیمرها، پروتئین ها و غشاهای بیولوژیک و ... ارائه می دهد.

#### روش های مبتنی بر امواج الکترومغناطیسی

#### پخش نور با زاویه کوچک (SALS)

در روش SALS، لیزر از میان نمونه عبور می‌کند. توزیع، پخش و شدت نور عبوری مجموعه‌ای از اطلاعات را در مورد نمونه مورد آزمایش نشان می‌دهد. در این روش از نمونه‌های مات و یا شیری رنگ نمی‌توان استفاده کرد.

روش SALS برای اندازه‌گیری حرکت فیرها در بافت‌های بیولوژیکی نیز کاربرد دارد.

### پخش اشعه ایکس با زاویه کوچک (SAXS)

در این روش از پراکندگی اشعه ایکس برای تعیین اندازه و شکل ماکرومولکول‌ها بهره می‌گیرند. انحراف اشعه X (با طول موج 0.2-1-0 nm) به وسیله نمونه‌ای که در اندازه‌های نانو هموزئیده نیستند ایجاد می‌گردد. کاربرد دیگر SAXS برای اندازه‌گیری حفرات و فواصل تا 50 nm است، با روش USAXS (پخش اشعه ایکس با زاویه خیلی کوچک) می‌توان فواصل بزرگتر را نیز اندازه گرفت.

تغییر شکل در ماکرومولکول‌ها و انعطاف‌پذیری پلیمرها در محلول نیز از این طریق قابل بررسی است.

### طیف‌سنجی ارتباط فوتونی (PCS)

روش PCS بر پایه پراکندگی دینامیکی نور (DLS) می‌باشد، زمان جابه‌جایی ذره که با حرکت برونی انجام می‌شود برای بدست آوردن اندازه ذره (از طریق نسبت استوک-انشتین) قابل استفاده است. این روش در دمای ثابت و با آگاهی از ویسکوزیته محلول انجام می‌شود.

تئوری PCS وقتی مناسب است که از یک آزمایش پخش نور نیز بهره بگیریم، نتایج چند باره باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری می‌شود. برای اجتناب از نتایج غیر واقعی سوسپانسیون رقیق نمونه مورد نیاز است. البته در غلظت‌های پایین، حساسیت PCS نسبت به ناخالصی افزایش می‌یابد. بنابراین نیاز به مایعات خالص و محیطی تمیز برای ایجاد محلول داریم.

### روش‌های مبتنی بر جذب سطحی

در این روش‌ها، از خاصیت جذب سطحی ذره که وابسته به اندازه و سطح ویژه ذرات است، بهره می‌گیرند.

### روش اپی‌فانیومتر

در روش اپی‌فانیومتر ذرات آئروسول از فضایی که دارای رادیوایزوتوپ‌های حاصل از تجزیه آکتنیوم هست، عبور نموده و ذرات رادیواکتیو را جذب می‌کنند، سپس این ذرات از میان لوله‌های موئین عبور کرده و به فیلتر جمع کننده می‌رسند. مقدار رادیواکتیویته محاسبه شده اندازه سطح ذرات را نشان می‌دهد.

### آنالیز BET

این روش توسط برونر، رامت و تلر ابداع و بسط داده شده است، اساس کار آن جذب گاز توسط ذرات و تعیین سطح آنها است، ذرات در محفظه‌ای که از گاز خنثی نظیر نیتروژن و یا مونوکسید کربن با فشار پر شده است، قرار می‌گیرند، با جذب گاز، فشار آن تغییر می‌کند. اختلاف فشار متناسب با جذب گاز توسط نانوذرات است. در این روش از گازهای دیگر نظیر آرگون نیز استفاده می‌کنند. نتیجه آزمایش به نوع گاز نیز بستگی دارد.

### محاسبه تراکم ذرات (CPC)

در روش CPC ذرات خیلی ریز به عنوان هسته نمونه در نظر گرفته می‌شوند، تراکم بخار یک ماده نظیر الکل روی هر یک از ذرات مذکور باعث رشد آنها شده، نهایتاً به اندازه‌ای می‌رسند که توسط شناساگر نوری ابعاد آن مشخص می‌گردد.

### جداسازی جریان میدانی (FFF)

جداسازی جریان میدانی (FFF)، یک روش جداسازی ماکرومولکول‌ها و ذرات و تعیین اندازه آنهاست. FFF قادر به شناسایی اندازه ذرات و مولکول‌ها در ابعاد نانو و میکرو است، جداسازی به وسیله اختلاف ماندگاری در بخار یک مایع که در کانال نازک جریان دارد انجام می‌شود، سپس مواد جدا شده یکی یکی به داخل دتکتور وارد شده و شناسایی می‌شوند.

در کروماتوگرافی کلاسیک، ترکیبات نمونه در یک زمان ماندگاری مشخص شسته می‌شوند، در این روش زمان ماندگاری به خواص فیزیکی و شیمیایی گونه مورد آزمایش وابسته است.

فرق اساسی بین FFF و کروماتوگرافی کلاسیک این است که زمان بازداری در FFF برای هر گونه به طور مستقیم قابل پیش‌بینی نیست و نمی‌توان اطلاعات شیمیایی را از پارامتر مذکور بدست آورد.

در روش FFF پارمترهای کاربردی در کروماتوگرافی، الکتروفورز و سانتریفوژ با سرعت بالا با یکدیگر ترکیب می‌شوند، در این روش به یک نوع میدان با گرادیان مشخص نیاز است. میدان FFF نسبت به جریان نمونه یک زاویه قائمه داشته و عامل مهمی در جلو بردن ترکیبات در لایه‌های مختلف بخار در لوله موئین است. در این حالت اختلاف سرعت در لایه‌های مختلف سیال در عرض لوله موئین افزایش یافته و جداسازی بهتر صورت می‌گیرد.

### روش‌های مبتنی بر بارالکتریکی

#### اندازه‌گیری تحرک ذرات (SMPS)

در روش SMPS ذرات را باردار نموده، سپس آنها را بین دو الکترود اسپری می‌کنند با اندازه‌گیری حرکت

و مسیر ذرات، اطلاعاتی در مورد توزیع اندازه ذرات و تعداد آنها بدست می‌آید، در این روش اندازه ذرات بین ۳ تا ۸۰۰ nm مشخص می‌شود.

### آنالیز حرکت دیفرانسیل (DMA)

ابزار DMA شامل دو سیلندر متحدالمرکز با شیار ورودی و شیار نمونه‌گیری هستند، در این روش ذرات تحت تأثیر میدان الکتریکی از یکدیگر جدا می‌شوند. ذرات آئروسول از طریق شیار ورودی وارد محیط حلقه‌ای که دارای میدان الکتریکی است بین دو سیلندر تزریق می‌شوند و سپس توسط جریان هوای تمیز حمل می‌شوند ذرات با قابلیت حرکت‌های متفاوت به شکاف نمونه‌گیری رسیده و جدا می‌شوند، یک محاسبه معکوس برای بدست آوردن توزیع اندازه ذرات انجام می‌شود، نتیجه اندازه‌گیری وابسته به پارامترهای قابل تنظیم نظیر ولتاژ، سرعت جریان و غیره می‌باشد.

حرکات براونی در این روش نیز مهم هستند.

### آنالیز پیوندی

آنالیز پیوندی بیانگر روش‌هایی است که وجود پیوندهای شیمیایی مختلف را اثبات می‌کنند در این روش‌ها انرژی پیوندی مهمترین عامل برای شناسایی انواع پیوندهای شیمیایی است.

### روش‌های مبتنی بر امواج الکترومغناطیسی

با جذب امواج الکترومغناطیسی توسط هر نمونه طیف آن بدست می‌آید. پیک‌های موجود در طیف، پیوندها با خواص متفاوت، نظیر قطبی یا غیرقطبی بودن، یگانه یا چندگانه بودن و غیره را نشان می‌دهند.

### طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR, NiR)

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 عمده‌تاً 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 مقایسه‌ای به کار گرفته شوند.

برای مطالعه طیف FT-IR بررسی انواع ارتعاشات مولکولی لازم به نظر می‌رسد. در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاشات کششی و خمشی نامیده می‌شوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و غیرمتقارن تقسیم‌بندی می‌شود. هرگاه یک نیم تناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاورد دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاورد دو قطبی در جهت مخالف جابه‌جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاورد 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 می‌گیرد).

برهم‌کنش 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  $400-800 \mu m$  مربوط به ناحیه مادون قرمز است ولی ناحیه‌ایی که جهت تجزیه شیمیائی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بین  $50-800 \mu m$  است.

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 بدست آمده 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.

برخی اطلاعاتی که می‌توان از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT=IR) به دست آورد، شناسائی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن همچنین برای آنالیز برخی داروهای حاوی نانو ذرات می‌باشد.

### طیف‌سنجی رامان

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

پدیده پراکندگی رامان، دارای علامت ضعیفی است. به همین دلیل تا سال ۱۹۸۲ این پدیده شناخته شده

بود. البته باید خاطر نشان گردد 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 با 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. البته اغلب لیزرهای رنگینه‌ای قابل تنظیم در پراکندگی رامان به کار برده می‌شوند.

طیف‌سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است با این روش تعیین فرکانس‌های چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکول‌ها امکان‌پذیر 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 بدست می‌آید، بسیار مشابه هستند. به تازگی ساختار پیچیده مولکول‌های زیستی با طیف‌سنجی رامان تعیین شده است. طیف رامان اطلاعات با ارزشی را در زمینه فیزیک حالت جامد نیز ارائه می‌دهد. چون طیف‌سنجی رامان را می‌توان به راحتی برای مطالعه اجزاء و گروه‌های شیمیایی در محیط آب به کار برد استفاده از این تکنیک در مطالعه موجودات زنده از اهمیت خاصی برخوردار است.

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

- ۱- شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی
- ۲- تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات
- ۳- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح
- ۴- با استفاده از طیف‌سنج رامان برای آنالیز ذرات نانومقیاس برخی از مولکول‌های آلی و نانو کریستال‌های DNA و نانوتیوپ کربن می‌توان استفاده نمود.
- ۵- برای تعیین قطر کربن و کایرالته کربن (کربن کایرال، کربنی است که چهار گروه اتم متصل به آن متفاوت باشد) و تعیین قطر نانوذرات معدنی می‌توان از طیف‌سنجی رامان استفاده نمود.

### طیف‌سنجی الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA)

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 فوتوالکترون، به نام آنالیز سطح با طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه X (XPS) و طیف‌نگاری فوتوالکترون ماورای بنفش (UPS) و یا کلاً طیف‌نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA) نیز نامیده می‌شوند. از آنجا که فوتوالکترون‌ها فقط می‌توانند از نزدیکی سطح نمونه فرار کنند، اطلاعات شیمیایی که فراهم می‌کنند فقط مربوط به چندلایه اتمی سطح نمونه است. علاوه بر این انرژی‌های فوتوالکترون‌ها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده‌اند، حساس هستند. برای مثال آهن فلزی از آهن در فرمولاسیون اکسیدی، قابل تشخیص است.

### طیف‌سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)

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. بنابراین طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه X برای آنالیز عنصری نمونه، مفید است. از این روش تنها ترکیب شیمیایی نمونه شناسایی می‌شود بلکه آنالیز شیمیایی را به صورت کمی انجام می‌گردد. توسعه سیستم‌های جدید طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه X تا حد زیادی مدیون Siegbahn و همکارانش می‌باشد. Siegbahn در سال ۱۹۸۱ جایزه نوبل را به همین دلیل دریافت نمود.

طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه X برای تعیین ترکیبات شیمیایی و حالت پیوند در لایه‌های نزدیک یک سطح نمونه، کاملاً مناسب است ولی قدرت تفکیک جانبی خود ندارد زیرا پرتو X تهییج کننده منطقه وسیعی را می‌پوشاند و نمی‌تواند به راحتی متمرکز شود.

روش XPS در موارد ذیل کاربرد دارد:

- ۱- آنالیز عنصری سطوح برای تمام عناصر به جز 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 روش‌های پرتوالکترونی، ضروری است.
- ۵- تعیین حالت‌های اکسیداسیون اتم‌های فلزی در لایه‌های سطحی اکسید فلزی
- ۶- شناسایی کربن سطحی به عنوان گرافیت یا کاربید

محدودیت‌های روش XPS نیز به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- جمع‌آوری داده، نسبت به سایر روش‌های آنالیز سطح کند است، ولی اگر نیازی به قدرت تفکیک بالا یا شناسایی حالت شیمیایی نباشد، زمان آنالیز کوتاه‌تر می‌شود.
- ۲- قدرت تفکیک جانبی ضعیف است.
- ۳- شارژ نمونه ممکن است برای نمونه‌های عایق مشکل ایجاد کند. برخی از این دستگاه‌ها به ابزارهای خنثی‌کننده شارژ مجهز هستند.
- ۴- صحت آنالیز کمی، محدود است.

### طیف‌سنجی فوتوالکترونی ماورای بنفش (UPS)

روش UPS مشابه روش XPS بوده با این تفاوت که به جای اشعه X از امواج ماورای بنفش استفاده می‌کنند. در این روش الکترون‌های پیوندی نسبت به الکترون‌های داخلی بیشتر درگیر بوده، و اطلاعات مفیدی در مورد انواع پیوندهای نمونه بدست می‌دهند.

### آنالیز عنصری

آنالیز عنصری اولین گام برای شناخت یک ساختار شیمیایی است البته روش‌هایی که برای آنالیز پیوندی و ساختاری مورد استفاده قرار می‌گیرند عنصرهای موجود در ترکیبات مورد نظر را نیز شناسایی می‌کنند. مشابه آنالیزهای قبل این روش نیز بر اساس عامل تحریک تقسیم‌بندی می‌شود.

### روش‌های مبتنی بر یون

#### طیف‌سنجی تخلیه نورانی (GDS)

عامل تحریک در GDS پلاسمای آرگون حاصل از تخلیه الکتریکی است، وقتی گاز آرگون در محیطی قرار می‌گیرد (که تخلیه الکتریکی صورت می‌گیرد) پلاسمای آرگون به وجود می‌آید.

پلاسمای ایجادشده به سمت کاتد (که نمونه مورد آزمایش است) جذب می‌شود. با برخورد یون‌های و اتم‌های آرگون سطح کاتد اتم‌های سطحی از نمونه جدا شده و یا برانگیخته می‌شوند. از اتم‌های برانگیخته شده طیف نشری بدست می‌آید و از یون‌های جدا شده از سطح می‌توان طیف جرمی گرفت و مورد بررسی قرار داد.

#### طیف سنجی نوری تخلیه نورانی (GDOED)

در روش GDOES اتم‌های برانگیخته شده سطح نمونه بررسی می‌شود. با بدست آوردن طیف نشری این اتم‌ها آنالیز عنصری سطح به صورت کمی انجام می‌شود.

### طیف‌سنجی جرمی تخلیه نورانی (GDMS)

همانطور که در بخش GDS گفته شد با برخورد پلاسما به سطح نمونه علاوه بر، تهییج کردن اتم‌های سطح باعث کنده شدن آنها نیز می‌گردد، با طیف‌سنجی جرمی عناصر کنده شده، آنالیز عنصری سطح انجام می‌شود.

### آنالیز پرتویونی (IBA)

آنالیز پرتویونی خانواده مهمی از روش‌های تجزیه عنصری است، در این روش از باریکه الکترونی چند مگاالکترون‌ولتی برای روبش نمونه استفاده می‌شود. در این روش پروفایل عمقی عنصری فراهم می‌آید، همچنین پروفایل عمقی نقص‌های کریستال‌های مجزا مشخص می‌شود.

IBA به چندین روش تقسیم می‌شود که عبارتند از:

۱- انعکاس برگشتی رادرفورد (RBS)

۲- آنالیز برگشتی الاستیک (ERD)

۳- انتشار اشعه ایکس القایی ذره‌ای (PIXE)

۴- آنالیز واکنش هسته‌ای (NRA)

### انعکاس برگشتی رادرفورد (RBS)

این روش رایج مشخص‌سازی لایه‌های نازک، با استفاده از پرتوهای یونی سبک و پرنرژی (چندصد مگا الکترون‌ولت) انجام می‌شود. چنین پرتوهایی می‌توانند هزاران آنگسترم یا حتی چند میکرون به عمق لایه و یا ترکیب لایه / زیر لایه نفوذ کنند. این پرتوها باعث کندوپاش جزئی اتم‌های سطح شده و در عوض یونهای فرودی انرژی خود را از طریق یونیزاسیون و تحریک الکترونها اتم‌های هدف از دست می‌دهند. این برخوردهای الکترونی آنقدر زیاد است که می‌توان گفت افت انرژی حاصله همواره با عمق ماده مناسب است. از تحلیل افت انرژی یون‌های بازگشتی می‌توان اطلاعاتی راجع به ضخامت لایه و نوع عناصر بدست آورد.

در دستگاه RBS یونهای مورد بررسی مثلاً  $^4\text{He}^+$ ،  $^{12}\text{C}^+$ ،  $^{14}\text{N}^+$  توسط یک شتابدهنده واندوگراف  $^{29}$  با ولتاژ

بالا شتاب داده می‌شوند. پس از ورود به محفظه خلاء به صورت موازی در آمده و متمرکز می‌شوند و در نهایت پدیده انتخاب جرم یونی<sup>۳۰</sup> صورت می‌پذیرد. یونهای بازپراکنده هم بر اساس انرژی خود توسط آشکارساز مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. این آشکارساز قادر است یونهایی تا انرژی ۱۵KeV را از هم تفکیک نماید. با استفاده از چنین دستگاهی پالس‌های الکترونی تقویت شده و بر حسب انرژی توسط یک آنالیزکننده در چند کانال ذخیره می‌شوند که در نهایت طیف RBS را نتیجه می‌دهند.

در طیف RBS سطح زیر قله طیفی، نشان دهنده تعداد اتم‌های مربوط به عنصر داده شده در ناحیه یا لایه مورد بررسی است و ارتفاع قله مستقیماً متناسب با غلظت اتمی است اطلاعاتی که به این ترتیب به دست می‌آیند از درجه دقت بالایی برخوردار خواهند بود، در نتیجه RBS را می‌توان راهی برای تعیین ضخامت لایه دانست.

در حالت کلی ضخامت با دقت ۵٪ قابل تعیین است برای این منظور معمولاً طیف بدست آمده را به کمک نرم‌افزارهای رایانه‌ای بازسازی می‌کنند و با توجه به نوع عناصر ضخامت هر کدام از لایه‌ها قابل تعیین است. به دلیل کاربرد وسیع RBS بررسی مزایا و معایب این روش ضروری به نظر می‌رسد، اصولاً تمامی عناصر و ایزوتوپ‌های گروه Li و عناصر بالایی 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 آشکارساز دارد. به طور کلی با استفاده از پرتوهای یونی  $^4\text{He}^+$  که انرژی ۲MeV دارند تنها می‌توان ایزوتوپ‌هایی با  $M=1$   $\Delta$  آن هم 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 آشکارسازی آن را می‌توان با اندازه ۲ نانومتر کاهش داد. استفاده از RBS به طور ضمنی بیانگر مسطح بودن سطح نمونه و ساختارهای لایه زیرین است و سطوح هموار، قله‌های RBS پهن‌تری هم دارند.

حداکثر عمقی که می‌توان به بررسی آن پرداخت به مواردی از قبیل نوع پرتو یونی به کار رفته، انرژی آن، ماهیت شبکه بستگی دارد و برای پرتوهای  $^4\text{He}^+$  با انرژی ۲MeV حداکثر ۱m $\mu$  است. در مقابل پرتوهای  $^3\text{He}^+$  ۲MeV تا عمق ۵m $\mu$  می‌توانند در ماده نفوذ کنند.

<sup>30</sup>) Ion mass selection

علیرغم تمام محدودیت‌هایی که بیان شد RBS روشی است که هر جا ممکن باشد استفاده از آن نسبت به روش‌های دیگر 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 به طور همزمان اطلاعاتی از ضخامت و عمق لایه به ما می‌دهد.

کاربردهای RBS عبارتند از:

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

### آنالیز برگشتی الاستیک (ERD)

ERD یکی دیگر از روش‌های IBA است که برای آنالیز عناصر سبک در جامدات استفاده می‌شود در این روش نمونه تحت تابش باریکه یونی از جنس هلیوم، کربن و یا اکسیژن با انرژی چند مگاالکترون ولت قرار می‌گیرد، طی این فرآیند عناصر سبک نظیر دوتریم و هیدروژن از نمونه پراکنده و پخش می‌شوند و به وسیلهٔ دکتور شناسایی می‌شوند همچنین پروفیل عمقی غلظت عناصر نیز مشخص می‌گردد. روش ERD غلظت دقیق عناصر را بدون اینکه تحت تأثیری شبکه نمونه قرار گیرد، فراهم می‌کند و باعث تخریب نمونه در ابعاد ماکرو نمی‌گردد.

### انتشار اشعه ایکس القایی ذره‌ای (PIXE)

مشابه روش‌های قبل این روش نیز برای آنالیز عنصری مواد مختلف کاربرد دارد. هنگامی که نمونه تحت تابش باریکه یونی قرار می‌گیرد، برهمکنش‌های اتمی اتفاق می‌افتد که باعث انتشار امواج الکترومغناطیس، با طول موجی در محدودهٔ اشعهٔ X می‌گردد، اشعهٔ X حاصله هر عنصر خاص آن عنصر بوده و باعث شناسایی آن می‌گردد. روش PIXE کاربرد زیادی در زمین‌شناسی و باستان‌شناسی دارد. با اندازه‌گیری شدت اشعه حاصله به مقدار کمی عناصر نیز پی می‌بریم.

## آنالیز واکنش هسته‌ای (NRA)

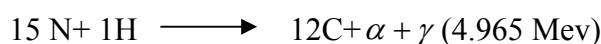
آنالیز واکنش هسته‌ای برای بدست آوردن غلظت و توزیع عمقی عناصری معین مشخص در فیلم‌های نازک جامد می‌باشد.

چنانچه عناصر تحت تابش هسته‌های شتاب گرفته با انرژی جنبشی مشخص قرار گیرند، واکنش‌های هسته‌ای تحت شرایط تشدید با انرژی رزونانس مشخص انجام می‌شوند.

هسته برانگیخته شده بلافاصله تغییر ماهیت داده و آغازگر واکنش‌های یونیزه کننده است.

برای فراهم کردن اطلاعات عمقی نمونه انرژی جنبشی هسته‌های پرتابی و نیروی متوقف کننده آنها در نمونه باید مشخص باشد. برای ایجاد واکنش هسته‌ای، هسته پرتاب شده می‌بایست به عمق نمونه نفوذ کرده تا به انرژی رزونانس مناسب برسد. انرژی اولیه تعیین کننده عمق نفوذ و واکنش عمیق تر می‌گردد.

یکی از واکنش‌های رایج در این روش به صورت زیر است:



اشعه گامای ساطع شده مشخص کننده واکنش مذکور و انرژی حاصله نشاندهنده غلظت نسبی هیدروژن در عمق مشخص شده است، پروفایل غلظت هیدروژن با پیش‌بینی انرژی باریکه  $^{15}\text{N}$  محاسبه می‌گردد.

به دلیل جرم کم هیدروژن، شناسایی آن توسط RBS را غیر ممکن است ولی با روش ERD قابل شناسایی است.

## روش پرتو یونی متمرکز (FIB)

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. در سیستم FIB 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.

از سیگنال‌های ناشی از یون‌های خارج شده از سطح و یا الکترون‌های ثانویه برای تصویر برداری 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 نمونه‌های نارسا از یک تفنگ الکترونی کم انرژی برای خنثی سازی استفاده می‌شود. در این حالت همچنین می‌توان نمونه‌های نارسا را بدون پوشش دهی و رسا کردن تصویربرداری و یا ماشین کاری کرد.



قابلیت‌های دستگاه FIB عبارتند از:

- 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 (این تصاویر می‌توانند با تصاویر SEM رقابت داشته باشند).
- ۵- تصویرگیری از کنتراست دانه‌ها بدون اچ کردن ماده
- ۶- بررسی وضعیت شیمیایی سطوح به خصوص در مطالعات خوردگی
- ۷- مقطع زنی و تصویر برداری از سطوح

### طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (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 لایه اتم‌های 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 است، طیف‌نگاری 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.

کاربردها SIMS عبارتند از:

- 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 (PPm 1000) (dopants) که به صورت نفوذی یا کاشته شده (implanted) به مواد نیمه‌هادی افزوده شده است
  - ۷- تعیین غلظت هیدروژن و پروفیل‌های عمقی در آلیاژهای فلزی ترد شده (embrittled) لایه‌های نازک تهیه شده از نشاندن بخار (Vapor-deposited)، شیشه‌های هیدراته و مواد معدنی
  - ۸- آنالیز کمی غلظت بسیار کم عناصر در جامدها
  - ۹- فراوانی ایزوتوپ‌ها در نمونه‌های زمین‌شناسی
  - ۱۰- مطالعات غلظت‌های بسیار کم (برای مثال نفوذ و اکسیداسیون)
  - ۱۱- توزیع فلزی در مواد معدنی زمین‌شناسی، سرامیک‌های چندفازی و فلزها
  - ۱۲- توزیع فاز ثانویه ناشی از جدایش مرزدانه‌ها، اکسیداسیون داخلی یا رسوب
- محدودیت‌های SIMS نیز به شرح زیر می‌باشند:

- ۱- آنالیز به صورت مخرب است.
- ۲- آنالیز کیفی و کمی به دلیل تغییرات وسیع حساسیت آشکارسازی از عنصری به عنصر دیگر و از زمینه یک نمونه به زمینه نمونه دیگر، پیچیده است.
- ۳- کیفیت آنالیز (دقت، صحت، حساسیت و غیره) از طراحی دستگاه و پارامترهای عملیاتی هر آنالیز شدیداً تأثیر می‌پذیرد.

## روش‌های کلاسیک

در روش‌های کلاسیک از واکنش‌های شیمیایی برای شناسایی عناصر مختلف در ترکیب استفاده می‌شود.

## آنالیز کلاسیک عناصر

با انجام واکنش‌های مختلف روی نمونه می‌توان به وجود عناصر گوناگون در نمونه پی برد در اغلب موارد نتیجه هر واکنش با علائمی همچون تغییر رنگ، تشکیل رسوب، ایجاد گاز و یا بوی ایجادشده از انجام واکنش، مشخص می‌شود.

## روش‌های مبتنی بر الکترون

### طیف سنجی الکترون اوژه (AES)

طیف سنجی الکترون اوژه<sup>۳۱</sup> یک روش آنالیز استاندارد در فیزیک سطح و فصل‌های مشترک سطوح است. تمیز بودن سطح نمونه مورد مطالعه و خلأ فوق بالا<sup>۳۲</sup> از ضروریات این روش می‌باشد. خلأ 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. زمینه‌های مهم استفاده از این روش عبارتند 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.

در فرآیند طیف سنجی AES تحریک الکترون‌ها توسط باریکه‌ای از الکترون 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<sup>۳۳</sup> است که در اکثر موارد به کار می‌رود. به دلیل محدودیت نفوذ در عمق الکترون‌های اوژه، این روش، یک روش آنالیز حساس به سطح است. به عنوان مثال مشاهده الکترون اوژه‌ای با انرژی ۱۰۰۰ eV به معنی مشاهده عمقی به طول ۱۵ Å است.

در حالت کلی توسط AES می‌توان عمقی در حدود ۱۰-۳۰ Å را مطالعه کرد. اصول فرآیند اوژه به صورتی است که باریکه الکترون فرودی اولیه که انرژی بین ۵-۲ KeV دارد با یونیزاسیون تراز الکترونی (K یا L) و بیرون انداختن یک الکترون، یک حفره در آن تراز ایجاد می‌کند. الکترون فرودی و الکترون تراز هسته‌ای، اتم را با انرژی نامعلومی ترک می‌کنند. در نتیجه ساختار الکترونی اتم یونیزه شده بازآرایی می‌شود و در این بازآرایی یک الکترون از ترازهایی با انرژی بالاتر این حفره را پر می‌کند. این گذار با مقداری انرژی همراه است که می‌تواند 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 می‌تواند در همان تراز انرژی یا تراز انرژی بالاتر باشد. در نتیجه این الکترون انرژی کاملاً مشخصی موسوم به انرژی اوژه دارد که باعث خروج آن می‌گردد.

در فرآیند اوژه همواره دو حفره نهایی بر جای می‌مانند، وقتی اتم در یک جامد قرار داشته باشد، این دو حفره می‌توانند در نوار ظرفیت ایجاد شوند.

<sup>۳۱</sup> Auger Electron Spectroscopy (AES)

<sup>۳۲</sup> Ultra High Vacuum (UHV)

<sup>۳۳</sup> Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

در حالت کلی بیشترین شدت که در فرآیند اوژه مشاهده می‌شود مربوط به وضعیتی است که دو حفره نهایی در ناحیه‌ای با بیشترین چگالی حالت در نوار ظرفیت به وجود آمده باشند.

برای هر عنصری با عدد اتمی خاص یکی از فرایندهای اوژه با بیشترین احتمال به وقوع می‌پیوندد یا به عبارتی بیشترین شدت خروجی را دارد. بر همین اساس در این روش هر عنصر یک انرژی اوژه اصلی و انرژی‌های اوژه فرعی دارد که همگی مانند اثر انگشت به شناسایی اتم کمک می‌کنند.

یک طیف الکترون اوژه اطلاعات متنوعی در مورد سطح لایه مورد مطالعه به دست می‌دهد. اما اولین اطلاعاتی که می‌توان به دست آورد نوع عنصر و غلظت نسبی آن عنصر است

روش AES مطابق روش‌های دیگر محدودیت‌هایی دارد که مهم‌ترین آنها نیاز به سیستم UHV برای استفاده از این نوع طیف سنجی باعث شده است تا کاربردهای آن در برخی آزمایشگاه‌ها محدود شود. زیرا تجهیزات گران قیمتی برای چیدمان آن مورد نیاز است. علاوه بر این، روش AES نمی‌تواند نمونه را تا بیش از عمق ۳۰ nm تحلیل کند در حالی که روش‌هایی مانند XPS و XRD عمق بیشتری را آنالیز می‌کنند.

### طیف‌سنجی کاهش انرژی الکترون (EELS)

در روش EELS نمونه در معرض باریکه الکترونی با انرژی جنبشی مشخص قرار می‌گیرد، بعضی از الکترون‌ها با پخش غیر الاستیک انرژی خود را از دست می‌دهند. این پدیده، از برهمکنش باریکه الکترون به الکترون‌های موجود در نمونه ایجاد می‌شود، نتیجه پخش غیر الاستیک کاهش انرژی و تغییر در اندازه حرکت است. که نتیجه آن تحریک فونونی، پلاسمونی و یونیزاسیون لایه‌های داخلی می‌باشد از این پدیده‌ها برای شناسایی عناصر ترکیبات مختلف استفاده می‌کنند.

### میکرون آنالیز پروب الکترونی (EPMA)

روش EPMA برای آنالیز اشعه X، که با تابیدن باریکه الکترون به نمونه ساطع می‌شود طراحی شده است. الکترون‌ها باعث یونیزاسیون اتم‌ها و آزادسازی اشعه X از نمونه می‌گردند. در این فرآیند الکترون اوژه نیز حاصل می‌شود.

اشعه X حاصل شده به دو صورت آنالیز می‌گردد:

۱- طیف سنجی توزیع انرژی (EDS یا EDX)

۲- طیف سنجی توزیع طول موج (WDS یا WDX)

### طیف سنجی توزیع انرژی (EDS یا EDX)

EDX یک روش استاندارد برای شناسایی و مقایسه نسبت عناصر در نمونه است، تعیین عناصر در ابعاد خیلی کوچک که توسط اپراتور مشخص می گردد انجام می شود. اندازه گیری انرژی هر پرتو X منتشر شده امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه ای انجام آنالیز کیفی را میسر می سازد. اندازه گیری شدت پرتو X تعیین مقدار حضور عنصر در نمونه یا انجام آ کمی عنصر را امکان پذیر می سازد شرایط لازم برای نمونه و دستگاه جهت آنالیز کمی بگونه ای است که گذر از مرحله آنالیز کیفی به کمی، به آسانی میسر نخواهد بود.

### طیف سنجی توزیع طول موج (WDS)

در روش WDS امواج اشعه X با توزیع طول موج از یکدیگر تفکیک شده و پیک های خیلی باریک را ایجاد می کنند، این پدیده WDS را در قیاس با EDS به ابزار آنالیز خیلی حساس و دقیق تر تبدیل می کند.

## روش های جداسازی

تجهیزاتی را که برای جداسازی ترکیبات مختلف استفاده می شوند، مختص نانو مواد نبود و از قبل کاربردهای زیادی داشتند اساس جداسازی مواد بر پایه برهم کنش آن با سطوح جدا کننده و همچنین حلالیت است.

### روش های مبتنی بر جذب سطحی

#### 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 می رود. به عنوان مثال جدا کردن بنزن (نقطه جوش  $^{\circ}\text{C} 80/1$ ) از سیلکوهگزان (نقطه جوش  $^{\circ}\text{C} 80/18$ ) به وسیله تقطیر جزء به جزء غیر ممکن است. در صورتی که آنها را در چند دقیقه می توان به کمک کروماتوگرافی گازی جدا نمود و شناسایی کرد. همچنین حدود ۲۰۰ جزء مختلف نفت خام را به آسانی می توان تشخیص داد. این روش سریع و ساده است و برای تشخیص ناخالصی های موجود در یک ماده فرار یا مقادیر کم مواد ضد آفت در پوست میوه جات و اندازه گیری گازها و آلودگی مواد به کار می رود.

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 (CSC) و اگر فاز ساکن مایع باشد، روش را کروماتوگرافی گاز - مایع (GLC) می نامند. هر چند هر دو روش در تجزیه به کار می روند ولی GLC بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد.

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. در کروماتوگراف گازی گاز حاصل 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  $5-10 \mu L$  از نمونه مایع به وسیله یک سرنگ مخصوص وارد قسمت تزریق نمونه می شوند. 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  $400^\circ C$  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 موئین به طول حدود  $100-10 \text{ cm}$  و قطر داخلی  $0.32-0.25 \text{ cm}$  استفاده نمود که داخل آنها از سیلیس پوشیده شده است و فیلم نازکی از مایع دیرجوش بر روی پوشش سیلیسی قرار دارد.

جدا شدن مواد در ستون، نظیر فرآیند 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 می شوند و به ترتیبی که متناسب با عکس تمایل نگهداری ستون برای آنها است، از انتهای ستون خارج شده، وارد آشکار ساز می گردند. در آشکار ساز اجزاء جدا شده موجود در گاز حامل مورد شناسایی و اندازه گیری قرار می گیرند.

دمای ستون GC را می توان 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 نمی شوند، برای جداسازی بهتر از روش برنامه ریزی دمایی استفاده می شود. در این روش دمای ستون را طبق برنامه ای از پیش تعیین شده و با سرعتی مناسب افزایش می دهند تا مواد به تدریج از یکدیگر جدا شوند.

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

۱- جداسازی و شناسایی برخی از ترکیبات آلی

۲- تعیین ساختار ترکیبات آلی در لاستیک

۳- آنالیز برخی داروهای نانو ذرات

### کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

کروماتوگرافی مایع یکی از انواع کروماتوگرافی است که فاز متحرک آن مایع است.

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 نمونه 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 قطییت حلال و ترکیب از یکدیگر جدا می‌شوند.

HPLC در موارد زیر کاربرد دارد:

- جداسازی، خالص سازی و شناسایی پروتئین‌ها و ترکیبات آلی به ویژه ترکیبات دارویی. همچنین در برخی از آزمایش‌های مربوط به تعیین غلظت داروها مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- در تحقیقات پروتومیک (تحقیقاتی که بر روی پروتئین‌ها انجام می‌شود)، آنالیز و هضم پروتئین
- تعیین ساختار پلیمرها
- مقایسه ساختارهای پروتئین‌های مختلف