



دانشگاه پیام نور

نانو شیمی

(رشته شیمی) فصل چهارم

فصل چهارم

روش‌های بررسی و شناسایی ساختار و اندازه نانومواد

مقدمه

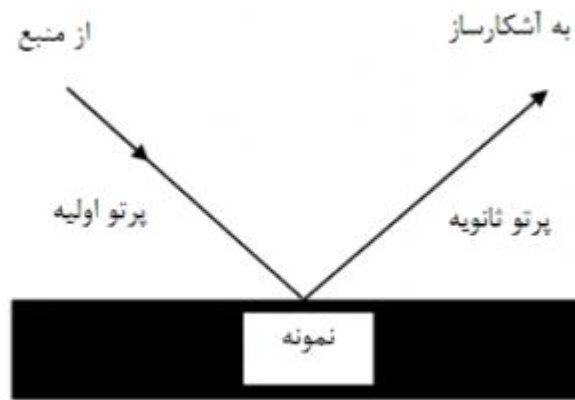
روش‌های تجزیه‌ی مواد، فراوان و متنوع است، به‌طوری‌که هم‌اکنون از بیش از پنجاه روش مختلف برای تعیین مقدار عناصر تشکیل‌دهنده مواد، ساختار بلوری آن‌ها، اندازه و نوع فازها استفاده می‌شود. از آنجایی که مشخصات نانوذرات بر خواص آن‌ها اثر زیادی دارد، معرفی و بررسی روش‌های اصلی اندازه‌گیری و تعیین مشخصات نانومواد بسیار حائز اهمیت است. در دهه‌های اخیر، انواع گوناگونی از روش‌ها برای توصیف سطوح، ساختار و اندازه نانومواد ابداع شده‌است. بی‌تردید پیشرفت‌های اخیر در حوزه نانوفناوری نیز مرهون توانایی‌های موجود در این روش‌ها است.

روش‌های کلاسیک هنوز دارای اهمیت بوده و اطلاعات زیادی در مورد ماهیت فیزیکی نانومواد و اطلاعات کمی درباره ماهیت شیمیایی آنها در اختیار قرار می‌دهند. با استفاده از این روش‌ها می‌توان تصاویر نوری و میکروسکوپی الکترونی از سطوح نانوساختاری مواد به دست آورد و اطلاعات ارزشمندی مانند ریخت‌شناسی، مساحت سطح، اندازه ذرات، ناهمواری سطوح، اندازه منافذ و خاصیت بازتابندگی را استخراج کرد. با توجه به تفاوت ترکیب شیمیایی سطوح ذرات با ترکیب درونی (توده) آنها، استفاده از روش‌های طیف‌بینی سطح که توانایی ارائه اطلاعات شیمیایی کیفی و کمی درباره یک لایه سطحی ذرات می‌دهند، مهم هستند.

برهمن اساس مطالب این فصل به سه بخش تقسیم می‌شود. در بخش اول روش‌های مرتبط با توصیف و بررسی ماهیت شیمیایی، در بخش دوم روش‌های مرتبط با جنبه‌های فیزیکی سطوح نانومواد و در بخش سوم بعضی از روش‌های دیگر مورد استفاده برای مطالعه سطوح نانو ساختارها معرفی می‌شوند.

۴-۱ روش‌های طیف‌بینی سطحی

همان‌طور که در شکل ۴-۱ نشان داده شده‌است، روش‌های طیف‌بینی سطحی، براساس تابش‌دهی و برخورد باریکه‌ای (باریکه اولیه) از فوتون‌ها، الکترون‌ها، پروتون‌ها، ذرات خنثی یا باردار بر سطح یک نمونه‌ی جامد و تشکیل باریکه ثانویه‌ای متشکل از فوتون‌ها، الکترون‌ها، پروتون‌ها، ذرات خنثی یا باردار پایه‌گذاری شده‌است. لازم به ذکر است که نوع ذره سازنده‌ی باریکه اولیه، لزوماً با ذره سازنده‌ی باریکه ثانویه یکسان نیست. سپس باریکه ثانویه که از پراکندگی یا نشر حاصل می‌شود، به وسیله‌ی روش‌های مختلف طیف‌بینی مطالعه می‌شود. در همه روش‌های طیف‌بینی سطحی، نحوه نمونه‌برداری و رفع آلودگی سطح از گونه‌هایی که جذب سطحی شده‌است، حائز اهمیت است.



شکل ۴-۱. شیوه کلی برای طیف‌بینی از سطوح جامدات [۱]

۲-۴ طیف‌بینی نشر الکترون

این نوع طیف‌بینی براساس تجزیه‌ی باریکه‌ی الکترون‌های نشرشده از جسم و اندازه‌گیری شدت آن‌ها برحسب انرژی (یا فرکانس) است. با استفاده از این روش امکان تشخیص اجزای تشکیل‌دهنده و نیز ترکیب شیمیایی ماده میسر می‌شود و از آنجایی که الکترون‌ها تنها از عمق‌های بسیار کم سطحی (به ضخامت چند لایه اتمی، حدود ۲ تا ۵ نانومتری) خارج می‌شوند، جزء روش‌های تجزیه سطحی قرار می‌گیرد. البته این طیف‌بینی علاوه بر جامدات به صورت موفقیت‌آمیزی در بررسی گازها و اخیراً در محلول‌ها و مایعات نیز به کار برده شده است.

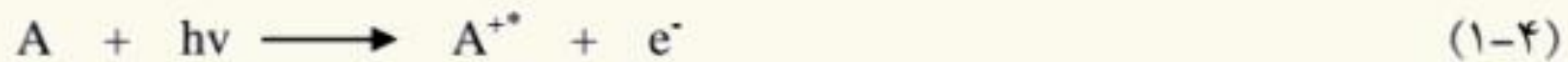
برای مطالعه سطوح، روش‌های

گوناگون طیف‌بینی‌های الکترونی وجود دارد [۲]. متداول‌ترین نوع از این طیف‌بینی الکترونی، طیف‌بینی فوتوالکترون پرتوایکس^۱ (XPS) است که براساس تابش‌دهی نمونه با پرتوایکس است. نوع دوم، طیف‌بینی الکترونی اوزنه^۲ (AES) است که برخلاف XPS مبتنی بر یک فرایند دو مرحله‌ای است. در مرحله اول، یک یون برانگیخته‌ی الکترونی از تاباندن باریکه‌ای از پرتوایکس یا الکترون به نمونه، حاصل می‌شود، سپس در مرحله دوم، این یون برانگیخته، به دو طریق اسایش می‌یابد. نوع سوم، طیف‌بینی فوتوالکترون فرابنفش^۳ (UPS) است که براساس تاباندن باریکه‌ای از پرتو فرابنفش به نمونه است که منجر به خروج الکترون‌ها از آن می‌شود. نوع چهارم، طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه^۴ (SIMS) است که در آن سطح جسم توسط باریکه‌ای از یون‌های پرانرژی، بمباران شده و باعث کنده‌کاری اتمی به صورت ذرات باردار و خنثی می‌شود که با یک آشکارساز مناسب، تجزیه می‌شوند. نوع پنجم، طیف‌سنجی جرمی ریزکاوش‌گر لیزری^۵ (LMMS) است که در آن عمل یونش و تبخیر توسط باریکه‌ای از پرتو لیزر انجام می‌شود. بالاخره نوع آخری، ریزکاوش‌گر الکترونی^۶ است که در آن نشر پرتوایکس ایجاد شده به وسیله باریکه‌ی ذرات، مورد تجزیه قرار می‌گیرد.

۴-۲-۱ طیف‌بینی فوتوالکترون پرتوایکس (XPS)

به طیف‌بینی XPS، طیف‌بینی الکترونی برای تجزیه شیمیایی^v (ESCA) نیز می‌گویند. زیرا نه تنها اطلاعاتی در مورد ترکیب اتمی ماده می‌دهد، بلکه اطلاعاتی در باره ساختار و حالت اکسایش اجزای آن نیز در اختیار قرار می‌دهد. همان‌طوری که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود انرژی الکترون‌های لایه‌های درونی K و L (انرژی‌های بستگی الکترون‌ها) به سه خط پایینی $E_{b(0)}$ و $E_{b(1)}$ و $E_{b(2)}$ مشخص شده‌است.

با برخورد باریکه‌ی تک‌فام از پرتوایکس، با انرژی معین $h\nu$ به جسم A انتقال انرژی صورت گرفته و یک الکترون e^- از اوربیتال K و سطح انرژی $E_{b(0)}$ جدا می‌شود. این فرایند را می‌توان با معادله ۴-۱، نشان داد.



که در آن A می‌تواند اتم، مولکول یا یون باشد و A^{**} یک یون برانگیخته الکترونی با یک واحد بار مثبت است. در طیف‌سنج الکترونی، انرژی جنبشی الکترون نشر شده (E_k) براساس معادله ۲-۴ اندازه‌گیری می‌شود.

$$E_k = E_{b(0)} + w - hv \quad (2-4)$$

که در آن w تابع کار طیف‌سنج و ضریبی برای تصحیح محیط الکتروستاتیکی است که در آن الکترون تشکیل شده با روش‌های مختلف، اندازه‌گیری می‌شود. $E_{b(0)}$ نیز انرژی داخلی الکترون اتمی است که از آن نشر می‌شود.

همان‌طوری که در شکل ۲-۴ مشاهده می‌شود، انرژی الکترون‌های لایه‌های درونی K و L (انرژی‌های بستگی الکترون‌ها) با سه خط پایینی $E_{b(0)}$ ، $E_{b(1)}$ و $E_{b(2)}$ مشخص شده‌است.

از نظر دستگاہوری اجزاء این طیف‌سنج مشابه اجزای مورد استفاده در دستگاہ‌های طیف‌سنجی نوری است. این اجزا عبارتند از:

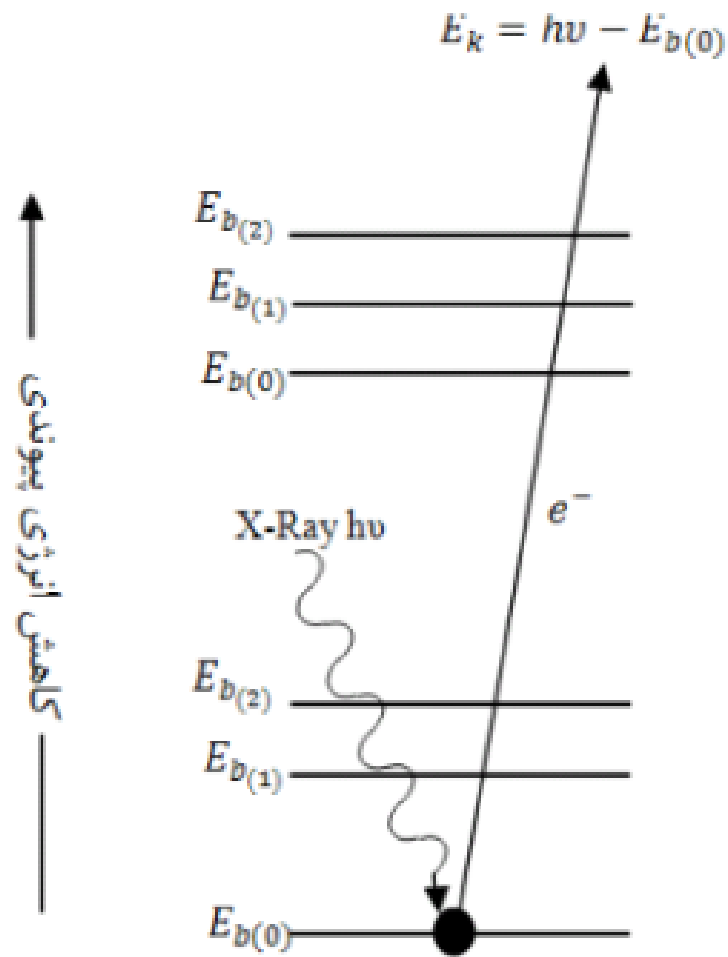
- منبع نوری، که متداول‌ترین و ساده‌ترین آن لوله‌های پرتوایکس مجهز به هدف‌های منیزیم و آلومینیم به همراه صافی‌ها با پهنای نواری حدود 0.8 eV و یا تکفام‌سازهای بلوری با پهنای نواری حدود 0.3 eV برای ایجاد باریکه‌ای از پرتوایکس است.

- نگهدارنده یا ظرف نمونه، که عاری‌بودن این محفظه از آلودگی و گونه‌هایی مانند اکسیژن و آب با ایجاد شرایط خلأ (فشار کمتر از 10^{-5} تور) ضروری است.

- تجزیه‌گر، که همان عمل تکفام‌ساز را انجام می‌دهد و اغلب از نوع نیم‌کروی هستند که در آن باریکه الکترون به وسیله میدان مغناطیسی الکتروستاتیکی منحرف می‌شود (شعاع انحنای به انرژی جنبشی و بزرگی میدان بستگی دارد).

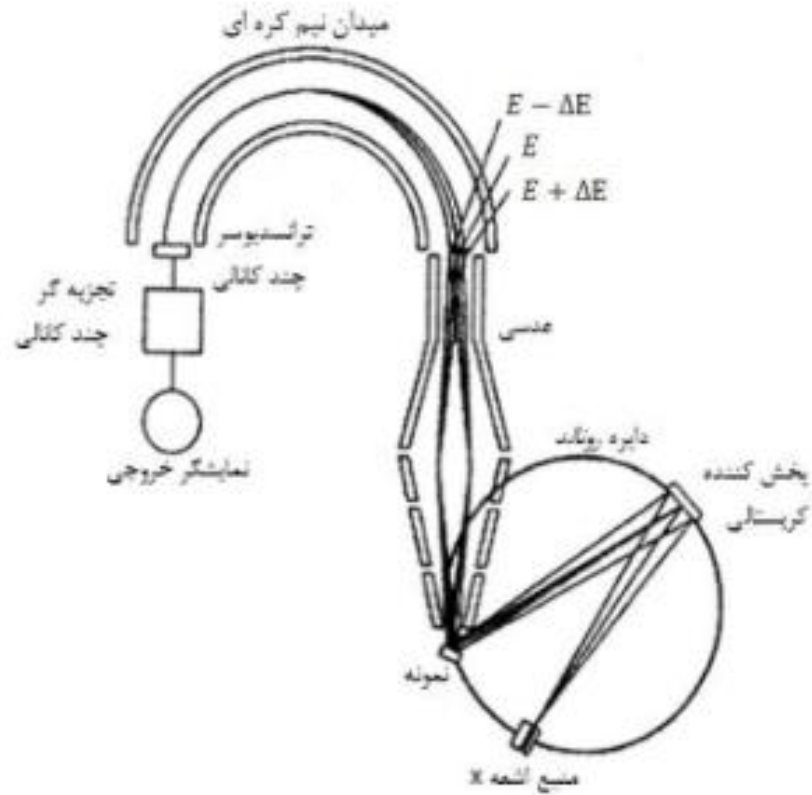
- آشکارساز، که اغلب براساس فوتوتکثیرکننده‌های الکترون کانالی حالت جامد استوار است.

- پردازش‌گر و قرائت‌کننده‌ی علامت.



شکل ۴-۲. طرح‌واره فرایند ESCA: برخورد پرتو ایکس تکفام که منجر به نشر پرتوی متشکل از الکترون‌ها می‌شود [۲].

در شکل ۳-۴ نمونه‌ای از یک دستگاه جدید با استفاده از یک منبع تکفام پرتوایکس و یک طیف‌سنج با میدان کروی نشان داده شده‌است.

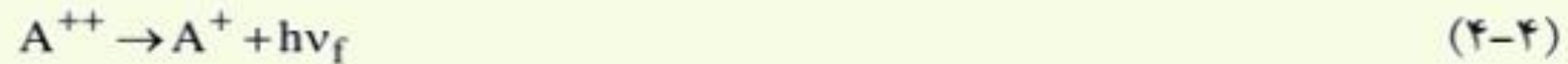
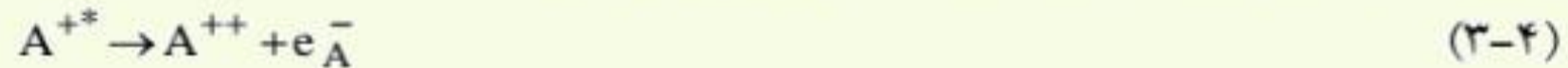


شکل ۳-۴. نمونه‌ای از یک دستگاه ESCA جدید (HP5950A) با استفاده از یک منبع تکفام‌ساز پرتوایکس و یک طیف‌سنج با میدان کروی [۳].

با استفاده از XPS و براساس اندازه‌گیری انرژی الکترون، شدت پیک‌ها و تغییر
در انرژی پیوندهای شیمیایی می‌توان اطلاعات مفیدی را به ترتیب در مورد نوع عنصر
موجود در ماده، غلظت عناصر و حالت شیمیایی ماده به دست آورد. از جمله مزایای این
روش قابلیت تجزیه کمی و تعیین ترکیب شیمیایی مواد مختلف از فلزات تا مواد
زیست‌شناختی است و تنها قدرت تفکیک آن ممکن است ایجاد محدودیت کند.

۲-۲-۴ طیف‌بینی الکترونی اوژه (AES)

همان‌طور که در شکل ۴-۴ مشاهده می‌شود برخلاف XPS ، AES مبتنی بر فرایند دومرحله‌ای است که در مرحله اول یک یون برانگیخته الکترونی حاصل از تابیدن باریکه‌ای از پرتوایکس یا الکترون به نمونه تشکیل شده و در مرحله دوم این یون برانگیخته به دو طریق منجر به فرایند آسایش یون می‌شود.



که $e_{\bar{A}}$ الکترون اوژه و hv_f نشان‌دهنده یک فوتون فلورسانسی است. فرایند آسایش براساس معادله ۴-۴ همان فلورسانسی پرتوایکس است.

نشر انرژی براساس

معادله ۳-۴ فرایندی است که در آن انرژی داده شده در مرحله آسایش باعث اخراج یک الکترون (الکترون انرژی $e\bar{A}$) با انرژی جنبشی E_k می شود. این انرژی جنبشی برابر با اختلاف انرژی آزاد شده در مرحله آسایش یون برانگیخته $(E_{b(0)} - E_{b(1)})$ و انرژی لازم برای گذار الکترون دوم از اوربیتال $(E_{b(1)})$ است، لذا می توان نوشت:

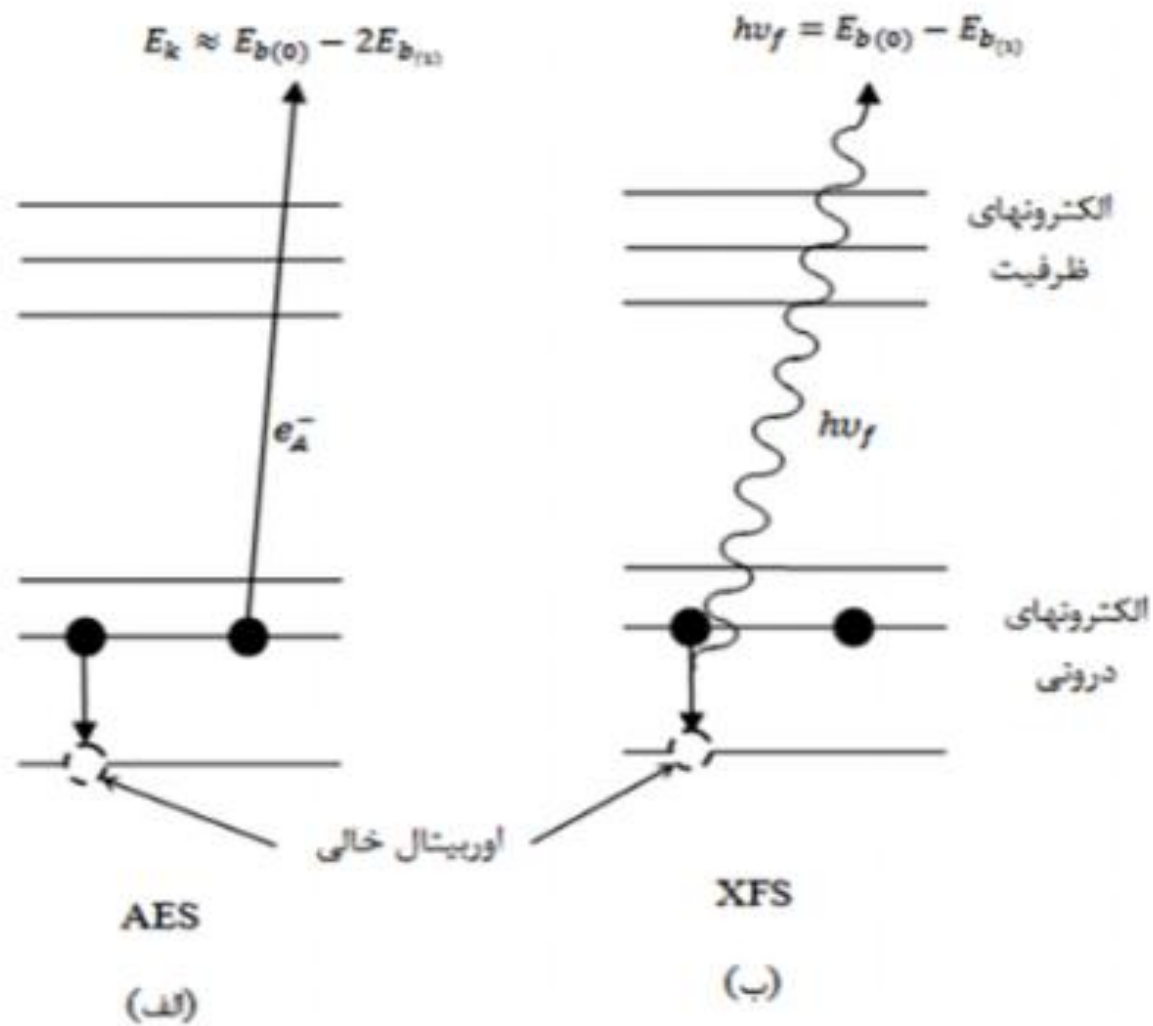
$$E_k = (E_{b(0)} - E_{b(1)}) - E_{b(1)} = 2 E_{b(1)} \quad (5-4)$$

باید توجه داشت که انرژی الکترون انرژی مستقل از انرژی فوتون یا الکترونی است که موجب تهییج در تراز $E_{b(0)}$ شده است.

دستگاهوری AES مشابه XPS است و فقط به جای لوله پرتوایکس به عنوان منبع
از یک تفنگ الکترونی استفاده می شود. با استفاده از این روش و قابلیت پیمایش آن
می توان اطلاعات و نقشه های دقیقی از تغییر ترکیب شیمیایی در سطح به دست آورد.
مزیت عمده این روش در مقایسه با XPS سرعت بالای تجزیه آن است و اما امکان
آسیب دیدگی سطح در اثر تابش الکترون های پرانرژی به ویژه در مواد آلی وجود خواهد
داشت که از ایرادات این روش محسوب می شود.

۴-۲-۳ طیف‌بینی فوتوالکترون فرابنفش (UPS)

اصول عملکرد روش UPS به‌طور کامل مشابه XPS است. تنها تفاوت این است که در این روش از پرتوهای با انرژی کمتر برای تولید فوتوالکترون‌ها استفاده می‌شود [۵]. معمولاً تولید پرتو به‌وسیله لامپ تخلیه الکتریکی هلیم با توان تولید پرتوهای با انرژی $21/2$ تا $40/8$ eV انجام می‌شود. از این روش برای مطالعه ساختار الکترونیکی مواد استفاده می‌شود. ویژگی بارز این روش حساسیت سطحی بیشتر و قدرت تفکیک بهتر آن است.



شکل ۴-۴. طرح واره‌ای از (الف) نشر الکترون اوزّه، (ب) فلونورسانی پرتوایکس، که با فرایند اوزّه رقابت می‌کند [۴]

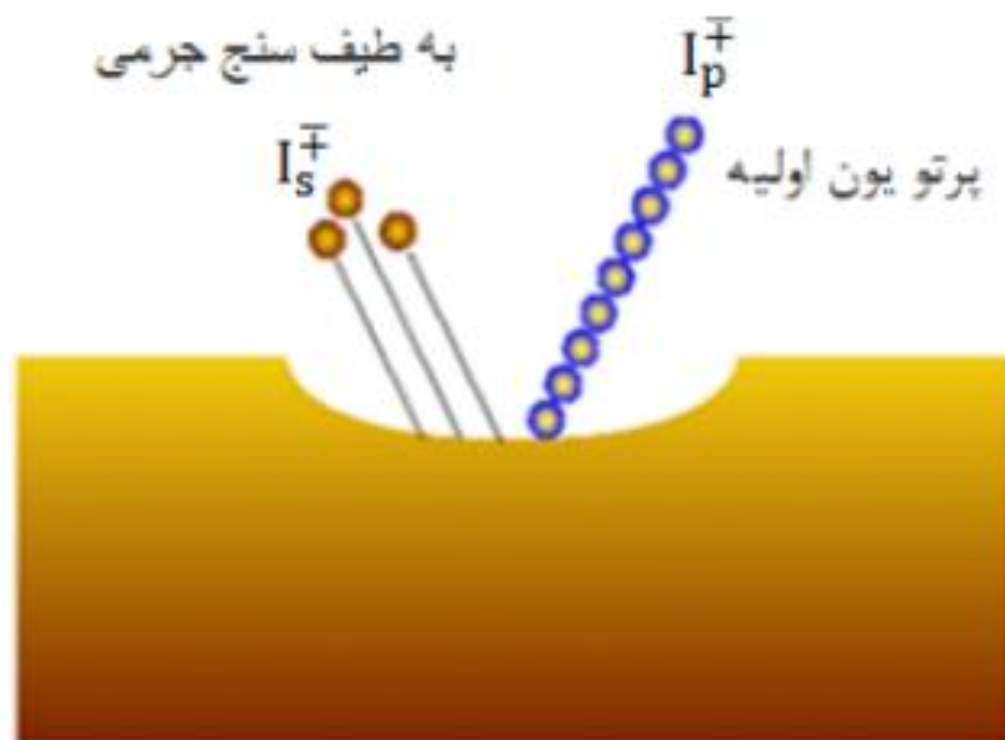
۴-۲-۴ طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS)

در این روش سطح جسم توسط باریکه‌ای از یون‌های پرانرژی (۱ تا ۲۰ keV) بمباران می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود، در اثر برخورد یون‌ها، کنندگی اتمی رخ می‌دهد، ذرات باردار و خنتی (یون‌های اتمی و مولکولی) از سطح پراکنده می‌شوند.

عمق‌کننده‌کاری به نوع و انرژی یون‌های اولیه، زاویه برخورد و ماهیت ماده مورد مطالعه بستگی دارد و معمولاً ۰/۲ تا ۳۰ nm است.

ذرات حاصل از این کننده کاری توسط یک

آشکارساز جرمی جمع آوری شده و بر حسب نسبت جرم به بار آنها دسته بندی و تعیین مقدار می شوند [۴-۷].



شکل ۴-۵. طرح واره ای از بمباران سطح جسم توسط باریکه ای از یون های پراثرژی اولیه (I_p^+) و نشر ذرات باردار و خنثی از سطح (I_s^+).

روش SIMS یکی از حساس‌ترین و دقیق‌ترین روش‌های تجزیه مواد در مقیاس کوچک (عمق ۲ nm و عرض ۵۰ nm) و در غلظت‌های بسیار کم است. از این روش می‌توان برای تشخیص و اندازه‌گیری همه عناصر از هیدروژن تا اورانیم و ایزوتوپ‌های آنها با حد تشخیص 10^{12} تا 10^{16} اتم بر سانتی‌متر مکعب (چند ده برابر روش‌های دیگر) استفاده کرد.

۴-۲-۵ طیف‌سنجی جرمی ریزکاوش گر لیزری (LMMS)

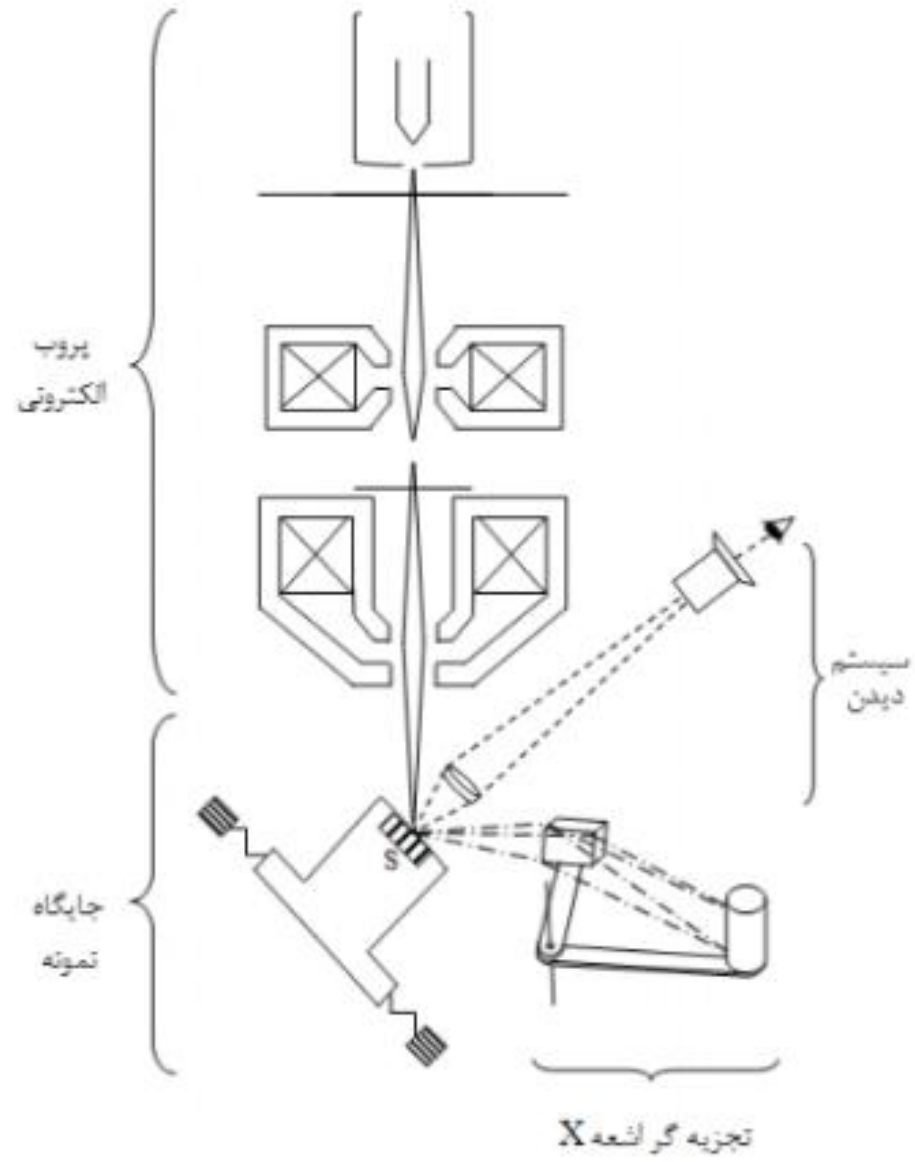
در این طیف‌سنجی عمل یونش و تبخیر توسط باریکه‌ای از یک پرتو لیزری انجام می‌شود [۸]. برای این منظور، معمولاً از لیزر نئودیمیم - یاگ تپی با طول موج تابشی ۲۶۶ nm استفاده می‌شود. به موازات این باریکه یونشی، باریکه‌ای از یک لیزر دوم هلیوم - نئون با طول موج تابشی ۶۳۳ nm و با توان کم برای نوردهی و انتخاب چشمی سطح مورد تجزیه به کار گرفته می‌شود. مزایای عمده این روش حساسیت بسیار زیاد آن ($10^{-2}g$)، قابلیت کاربرد در ترکیبات معدنی و آلی (از جمله زیست‌شناختی)، تفکیک فضایی $1\mu m$ و سرعت بالای تولید اطلاعات است.

۴-۲-۶ ریزردیاب الکترونی (EM)

روش EM ، به عنوان تجزیه کننده‌ی ریزردياب الکترونی شناخته می‌شود [۹]. در این روش از طیف‌سنج پرتوایکس برای شناسایی و اندازه‌گیری عناصر موجود در نمونه‌ها استفاده می‌شود (شکل ۴-۶). در این مجموعه سه باریکه مجتمع از تابش (الکترون، نور و پرتوایکس) به کار می‌رود و نشر پرتوایکس توسط یک باریکه الکترونی (تولیدشده از یک فیلامان تنگستن) متمرکز شده بر روی محدوده کوچکی از سطح نمونه برانگیخته می‌شود. یک سیستم خلأ که قادر است فشار کمتر از 10^{-5} تور را تولید کند نیز در این مجموعه تعبیه شده است. یک کاتد تنگستن و یک شتاب‌دهنده که باریکه الکترون را تولید می‌کنند و همچنین دو عدسی الکترومغناطیسی که باریکه را روی نمونه متمرکز می‌کند نیز در آن به کار رفته است.

در این مجموعه از دو نوع طیف‌سنج متفرق‌کننده

انرژی^۱ (EDS) و طیف‌سنج متفرق‌کننده طول موج^۲ (WDS) برای تجزیه کیفی و کمی استفاده می‌شود و پرتوایکس فلورسانسی تولیدی با پرتو الکترون موازی شده، به وسیله تک‌بلورپاشنده و با مبدل^۳ پُر شده از گاز آشکارسازی می‌شوند. با استفاده از این روش می‌توان تصاویری با بزرگ‌نمایی ۴۰ تا ۳۶۰۰۰۰ برابر را به دست آورد. با استفاده از این روش امکان مطالعه فازها در متالورژی و سرامیک‌ها، اندازه‌گیری سرعت انتشار ناخالصی‌ها در نیمه‌رساناها، تعیین ذرات محبوس در بلورها و مطالعه مکان‌های فعال کاتالیزگرهای ناهمگن میسر می‌شود.



شکل ۴-۶. طرح واره میکروسکوپ الکترونی

• مزایای روش **WDX** در مقایسه با **EDX** عبارتند از:

- جلوگیری از روی هم قرار گرفتن پیک‌های عناصر مختلف که در **EDX** معمول است که به دلیل وجود تمایز بهترین انرژی‌ها (تفکیک انرژی) در **WDX** است.
- نویز موجود در زمینه کمتر است که اجازه آنالیز دقیق‌تر را به ما می‌دهد.
- محدودیت‌های **WDX** نسبت به **EDX** عبارتند از:
 - وقت گیر بودن
 - آسیب بیشتری به نمونه و محفظه وارد می‌شود زیرا نیاز به اشعه‌ای با انرژی بیشتر است.
 - قیمت بالاتر



۳-۴ میکروسکوپ‌های الکترونی

از آنجایی که حد تشخیص میکروسکوپ‌های نوری، به طول موج نور وابسته است و محدوده طول موج نور مرئی بین ۴۰۰ تا ۷۰۰nm است و نانوفناوری با ذرات در اندازه ۱ nm تا ۱۰۰nm سروکار دارد، امکان بازتابش پرتوهای نوری با چنین طول موج‌هایی از روی نانوذرات مقدور نبوده و یا حتی ممکن است از بین ذرات عبور کند.

بنابراین،

برای دستیابی به قدرت تفکیک بالاتر می‌توان از رفتارهای موجی و الکترونی و تابعیت آن‌ها با انرژی در میکروسکوپ‌های الکترونی برای به‌تصویرکشیدن سطوح استفاده کرد. میکروسکوپ‌های الکترونی، انواع مختلفی دارند که انواع مهم آن‌ها میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (TEM)، میکروسکوپ خازنی روبشی^۳ (SCM)، میکروسکوپ تونل‌زنی پویشی^۴ (STM)، میکروسکوپ نیروی اتمی^۵ (AFM)، میکروسکوپ‌های نیروی الکترواستاتیک^۶ (EFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی^۷ (ESEM) و میکروسکوپ پتانسیل سطحی روبشی^۸ (SSPM) هستند.

۴-۳-۱ سیستم تصویرسازی

فرایند تشکیل تصویر در میکروسکوپ الکترونی روبشی، در طی روبش است که به صورت متوالی تشکیل می‌شود. در راستای تجاری سازی SEM، کاربرد تصویرسازی مبتنی بر استفاده از لوله پرتوکاتدی (CRT) مطرح شد. تصویرسازی با استفاده از لوله پرتوکاتدی در کلیه سیستم‌های تصویری مانند انواع تلویزیون‌ها و مانیتورها رایج بود. لوله پرتوکاتدی محفظه استوانه‌ای تحت خلأ است که در آن تصویر با استفاده از تهییج نقاط مختلف یک صفحه با خاصیت فسفرسانس با انرژی مختلف ایجاد می‌شود. یک مشکل اصلی در استفاده‌ی مستقیم از CRT برای تصویرسازی در SEM وجود دارد و آن انرژی کم پرتوهای الکترونی به دست آمده از نمونه (خصوصاً پرتو الکترون‌های ثانویه) نسبت به انرژی مورد نیاز برای تهییج صفحه فسفرسانس است.

انرژی هر یک از فوتونها با انرژی پرتوالکترونی برخورد کرده به آشکارساز، متناسب است. این فوتونها توسط هادی نوری به داخل تقویت کننده نوری که خارج از محفظه خلأ دستگاه قرار دارد، هدایت شده و با شدت زیادی تقویت و بعد از آن وارد بخش تولید علامت الکتریکی شده و مجدداً نور به الکترون تبدیل و با برخورد به صفحه فسفرسانس ایجاد نقاط تصویری قابل مشاهده بر روی صفحه مانیتور دستگاه می شود. ایجاد تصویر بر روی CRT نیاز به تعیین و کنترل (۱) شدت پرتوالکتریکی و (۲) محل برخورد پرتو به صفحه فسفرسانس دارد.

شدت علامت الکتریکی برخوردکننده به صفحه فسفرسانس در آشکارساز و متأثر از شدت پرتوالکترونی ساطع شده از نمونه، تعیین می شود. محل این علامت عیناً منطبق بر محل ساطع شدن الکترون از نمونه در قاب تصویر است. به بیان دیگر متناظر با یک نقطه بر روی نمونه، نقطه‌ای بر CRT ایجاد می شود. اندازه CRT ثابت است و از آنجا که هر نقطه بر روی نمونه، نقطه‌ی نظیری بر روی CRT دارد، با کاهش اندازه تصویر یا همان مساحت روبش بر روی نمونه، می توان بزرگ‌نمایی را افزایش داد و برعکس، با افزایش مساحت روبش در نمونه می توان بزرگ‌نمایی را کاهش داد. هر چه اندازه ذرات پوشش فسفرسانس صفحه CRT ریزتر باشد، قدرت تفکیک بهتر است.

• **مبانی تصویرسازی عمق میدان:** یکی از مهم‌ترین مزایای میکروسکوپ الکترونی رویشی عمق میدان بسیار بزرگ آن است. عمق میدان فاصله‌ای است که می‌توان جسم را روی آن جابه‌جا کرد بدون اینکه چشم تغییری در کیفیت تصویر تشخیص دهد. در نتیجه می‌توان نوشت:

- حداقل فاصله‌ای است که می‌توان جسم را در آن جابه‌جا کرد، طوری که خطای ایجادشده حاصل از این جابه‌جایی در تصویر، کمتر از قدرت تشخیص چشم انسان باشد.

- حداکثر اختلاف ارتفاع دو نقطه بر روی سطح یک نمونه که بتوان به‌طور هم‌زمان از آنها تصویر واضحی تهیه کرد.

• افزایش عمق میدان در میکروسکوپ الکترونی روبشی به دو روش زیر امکان پذیر است:

- کاهش اندازه روزنه نهایی با استفاده از روزنه های ریزتر که نیاز به تغییر سخت افزاری در سیستم دارد.

- افزایش فاصله سطح نمونه با عدسی نهایی، یعنی کارکردن با فاصله کاری بیشتر.

• قدرت تفکیک. قدرت تفکیک SEM را می توان به صورت، حداقل فاصله دو نقطه

غیرمشابه از نمونه که به صورت دو نقطه متفاوت بر روی تصویر، قابل تشخیص است، تعریف کرد.

قدرت تفکیک میکروسکوپ به طور تقریبی از رابطه زیر محاسبه

می شود:

$$r = 0.61\lambda / \mu \sin\alpha \quad (4-6)$$

که در آن λ طول موج پرتو تصویرساز، μ ضریب شکست محیط تصویر و α زاویه تصویرسازی است. با توجه به این رابطه می توان قدرت تفکیک میکروسکوپ نوری و الکترونی را مقایسه کرد. زاویه تصویرسازی در میکروسکوپ الکترونی بسیار کمتر از میکروسکوپ نوری و از طرفی طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتو نوری است. با توجه به اثر بسیار بزرگ تفاوت طول موج پرتوهای نوری و پرتوهای الکترونی، اثر تغییر ضریب شکست ناچیز خواهد بود. بنابراین قدرت تفکیک میکروسکوپ الکترونی بسیار بیشتر از میکروسکوپ نوری است.

- **بزرگ‌نمایی.** نکته بسیار مهم در رابطه با مکانیسم بزرگ‌نمایی در SEM این است که عدسی‌ها تنها مشخصات پرتوالکترونی را تنظیم می‌کنند و بر مشخصات پرتوهای ساطع‌شده از نمونه، تأثیری ندارند. بنابراین می‌توان گفت عدسی‌ها در بزرگ‌نمایی تصاویر SEM تأثیر مستقیم ندارند. بزرگ‌نمایی عبارت از نسبت طول خطی تصویری CRT به طول خط تصویری روی نمونه است. ممکن است به جای بزرگ‌نمایی خطی از بزرگ‌نمایی سطحی استفاده شود، در این صورت به جای استفاده از طول‌ها از مساحت‌ها استفاده می‌شود.

- مکانیسم تصویرسازی در SEM . تهیه هر تصویر وابسته به وجود یک اختلاف در مشخصات تصویرسازی جزء مورد نظر یا به عبارت دیگر تفکیک پذیری آن است. برای مثال، اگر هدف تهیه تصویر از جسم سیاه رنگی باشد، بهترین روش برای نشان دادن مشخصات این جسم قرار دادن آن روی یک صفحه روشن و استفاده از نور کافی است. بنابراین اصلی ترین مشخصه برای تهیه تصویر، قدرت تفکیک تصویر است.

پرتوالکترونی در میکروسکوپ الکترونی روبشی تولید و آماده سازی می شود. پرتو مذکور از عدسی نهایی خارج شده و به سطح نمونه برخورد می کند. در برابر پرتوالکترونی فرودی دو نوع مانع (۱) هسته ای اتم و (۲) الکترون های اطراف هسته ای اتم وجود دارد.

اگر پرتوالکترونی به الکترون اطراف هسته برخورد کند، با انتقال انرژی به آن، می‌تواند امکان خروج الکترون از لایه الکترونی و اتم ماده را فراهم کرده و خود جایگزین الکترون ماده شود. در این صورت پرتوالکترونی ثانویه تولید می‌شود. این پرتو دو ویژگی دارد:

منشأ الکترونی دارد و الکترون‌های همه مواد با هم یکسان است. بنابراین، با تغییر نوع اتم ساطع‌کننده الکترون ثانویه تغییری نخواهد کرد.

انرژی پرتوالکترونی ثانویه بسیار کم است. بنابراین، امکان خروج پرتوهای الکترونی ثانویه از عمق‌های زیاد (بیش از ۲۰ نانومتر) وجود ندارد. یعنی پرتوالکترونی ثانویه از نزدیکی سطح ساطع می‌شود. بنابراین، مقدار پرتوالکترونی ثانویه که به آشکارساز می‌رسد به مورفولوژی وابسته است.

بنابراین قدرت تفکیک نقاط مختلف تصویر، ناشی از پرتوالکترونی ثانویه‌ای است که به آشکارساز می‌رسد. به‌منظور درک بهتر مفهوم قدرت تفکیک در تصویرسازی در شکل ۴-۷، تصویر تهیه‌شده از سطح توسط آشکارساز الکترون ثانویه نشان داده شده‌است.



شکل ۴-۷. تصویر تهیه‌شده از سطح توسط آشکارساز الکترونی ثانویه

در صورت عمودبودن پرتو ورودی بر سطح محل برخورد، امکان خروج کلیه پرتوها از نمونه، به حداقل خود می‌رسد. هرچه این زاویه‌ی برخورد کاهش یابد، امکان خروج پرتوها بیشتر خواهد بود. به همین دلیل ایجاد زبری کنترل‌شده در بسیاری از موارد منجر به بهبود تصاویر تهیه شده با آشکارساز الکترون‌های برگشتی (BSE) می‌شود.

براساس اینکه چه مقدار از پرتوهای ساطع‌شده از سمت نمونه، امکان برخورد به آشکارساز را خواهند داشت، دو ضریب، (۱) ضریب الکترون‌های ثانویه و (۲) ضریب الکترون‌های برگشتی در نظر گرفته می‌شود. در برابر پرتوالکترونی ورودی دو دسته مانع وجود دارد. اگر پرتوالکترونی ورودی، برخوردی الاستیک با هسته اتم داشته‌باشد، بدون ازدست‌دادن انرژی، تغییرجهت داده و امکان بازگشت و خروج آن فراهم می‌شود.

• این پرتو برگشتی دو ویژگی به شرح زیر دارد:

- انرژی آن به دلیل برخورد الاستیک و ازدست‌ندادن انرژی اولیه بسیار بیشتر از انرژی پرتوالکترونی ثانویه است، بنابراین این پرتوها شانس خروج از عمق ۲-۳ میکرون را از سطح دارند.

- امکان خروج این پرتوها و رسیدن به آشکارساز، متأثر از عدد اتمی است. به طوری که هرچه عدد عنصری هسته‌ای که پرتو با آن برخورد می‌کند بیشتر باشد، تغییر جهت پرتوالکترونی بازگشتی و احتمال رسیدن آن به آشکارساز بیشتر خواهد بود. لذا اگر عدد اتمی عنصری فازی بیشتر باشد آن فاز در تصویر روشن‌تر و اگر عدد اتمی فازی کمتر باشد نسبت به فازهای مجاور تیره‌تر خواهد بود.

۲-۳-۴ میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM)

در میکروسکوپ الکترونی روبشی، باریکه‌ای از الکترون‌های پراورژی توسط یک تفنگ الکترونی تولیدشده در شرایط خلأ پس از عبور از میدان‌های مغناطیسی و لنزهای ویژه برای روبش به سطح نمونه جامد تابانده می‌شوند (شکل ۴-۸). طول موج الکترون‌ها از فوتون‌های نور کوتاه‌تر بوده و این طول موج کوتاه‌تر موجب وضوح بهتر، قدرت تفکیک و حصول اطلاعات مناسب‌تر می‌شود.

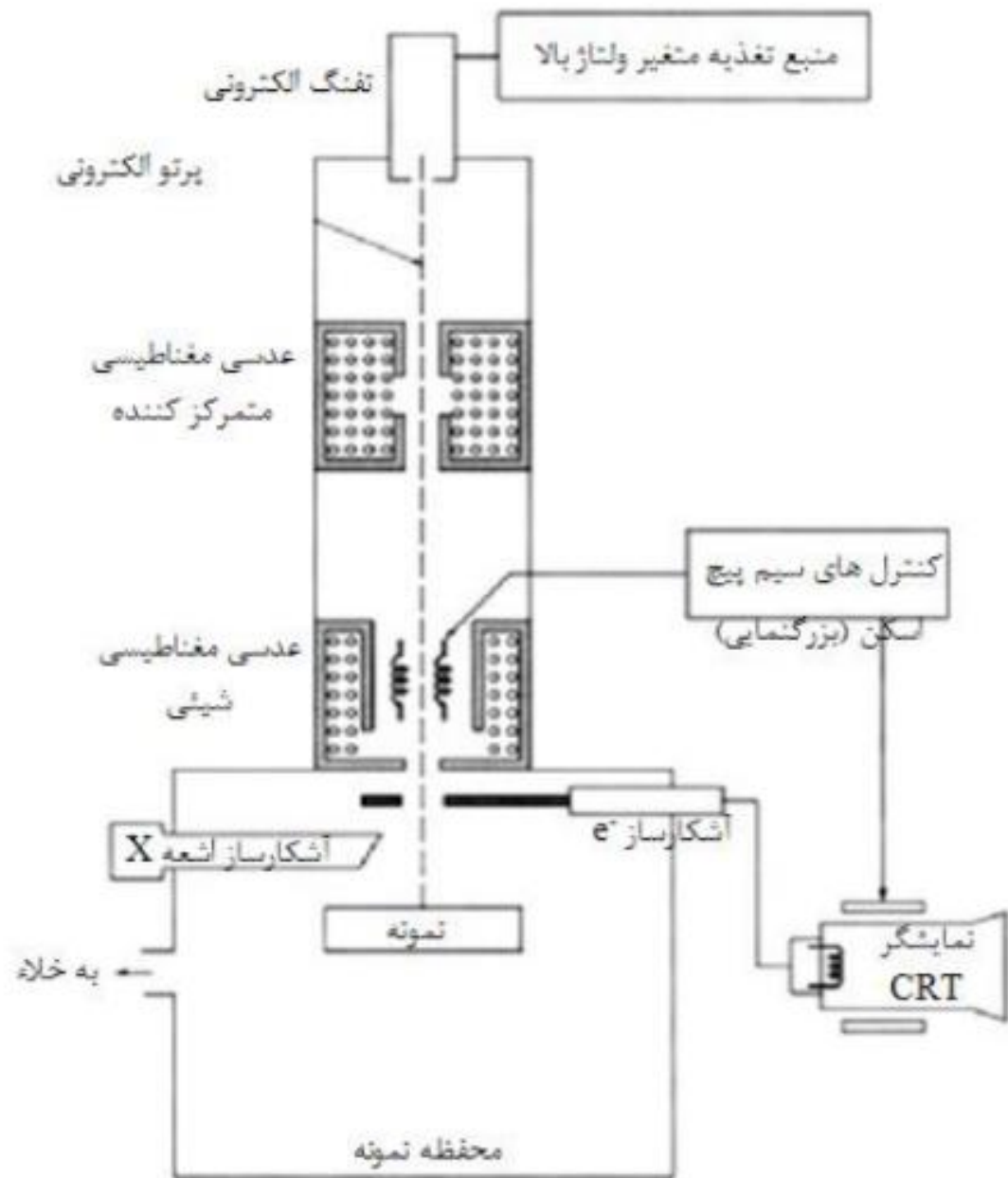
درحقیقت در SEM هیچ‌گونه سیستم نوری - الکترونی برای تشکیل تصویر و بزرگ‌نمایی وجود ندارد، بلکه تصویر از مشاهده نقطه به نقطه پدیده‌های سطحی ناشی از اثر متقابل پرتوالکترونی با سطح نمونه تشکیل می‌شود [۱۰ و ۱۱].

مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم‌کنش پرتوی الکترونی با ماده است. پرتوهای ساطع شده از این برهم‌کنش می‌تواند جهت بررسی‌ها مورد استفاده قرار گیرد. با استفاده از SEM علاوه بر تهیه تصاویر بزرگ‌نمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می‌تواند برای تجزیه‌ی شیمیایی و سایر موارد نیز به‌کار گرفته شود. در این نوع میکروسکوپ، الکترون به سطح نمونه تابیده، منعکس شده و توسط آشکارساز جمع‌آوری و تبدیل به فوتون نوری می‌شود، تا تصویر مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر این میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی تصویر می‌دهد. حداکثر ولتاژی که توسط این میکروسکوپ مورد استفاده قرار می‌گیرد 30 kV است، که برای شتاب‌دادن الکترون استفاده می‌شود.

منابع ایجاد الکترون مختلف است. در ساده‌ترین نوع آن جریان برق از یک فیلمان تنگستنی عبور کرده و آن را داغ می‌کند و منجر به تولید الکترون می‌شود. شعاع الکترونی در داخل لوله چند تکه مسی، از چند دریچه با قطر حدود ۱ mm عبور می‌کند تا ستونی شده و مقطع گرد پیدا کند. شعاع الکترون هم‌زمان از میان یک سیم‌پیچ که با عبور جریان برق میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند، عبور کرده و تحت تأثیر میدان مغناطیسی شتاب و انرژی پیدا می‌کند. تغییر بزرگ‌نمایی، ایجاد همگرایی و واگرایی موردنیاز نیز توسط این میدان‌های مغناطیسی صورت می‌گیرد. منابع دیگر تولید الکترون استفاده از فیلمان‌های دیگری از نوع انتشار میدانی و یا از جنس لانتانیم بوراید است، که به خلاً بسیار بیشتری نیاز دارد، ولی عمر بسیار طولانی‌تری دارد و وضوح تصاویر حاصله از آنها بیشتر است.

این روش، تصاویر سه بعدی از ساختار نمونه به دست می دهد. در این فرایند چندین نوع علامت مانند الکترون های ثانویه، الکترون های اوژه، فوتون های فلورسانسی پرتو ایکس و سایر فوتون های با انرژی متفاوت از سطح تولید می شود. از همه این علائم برای مطالعه سطوح استفاده می شود، اما از بین این علامت ها دو مورد مهم تر هستند، به طوری که از علامت ناشی از الکترون های ثانویه پس پراکنده در SEM و از نشر پرتو ایکس در EM استفاده می شود.

همان طوری که در طرح واره ی شکل ۴-۸ مشاهده می شود، در دستگاه SEM از عدسی های متمرکز کننده و شیء مغناطیسی برای افزایش کارایی باریکه الکترونی و کنترل اندازه آن قبل از برخورد با سطح نمونه استفاده می شود.



شکل ۴-۸. طرحواره میکروسکوپ الکترونی روبشی

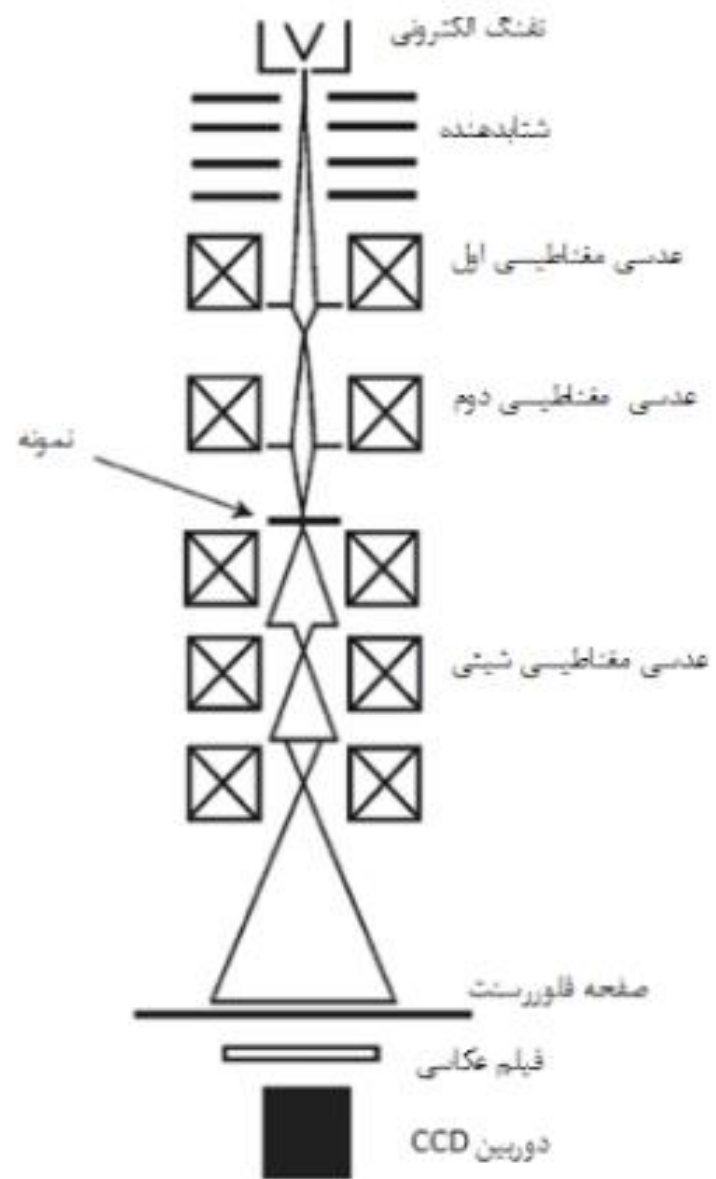
SEM، یکی از مناسب‌ترین ابزارها برای بررسی ریخت‌شناسی^۱ نانوساختارها و شناسایی ترکیبات شیمیایی است که قابلیت عکس‌برداری از سطوح با بزرگ‌نمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نوع نمونه) را دارد.

۳-۳-۴ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌ها برای مطالعه نانوذرات و مواد نانوساختار، TEM است [۱۰ و ۱۱]. در این روش، به کمک پولیش الکتریکی لایه بسیار نازکی از نمونه (معمولاً ضخامتی کمتر از 200nm) تهیه‌شده و تحت بمباران الکترون‌های پرانرژی در خلأ بسیار زیاد قرار می‌گیرد. چون نمونه نازک بوده و انرژی الکترون‌ها بسیار زیاد است، الکترون‌ها از جسم عبور می‌کنند و توسط عدسی‌های الکترومغناطیسی تصویر بسیار بزرگ‌شده‌ای از ساختار می‌سازند. این میکروسکوپ‌ها از دو عدسی متمرکزکننده و ۴ تا ۵ عدسی شیء تشکیل شده‌است.

برای تهیه تصویر در

میکروسکوپ‌های TEM می‌توان از دو حالت میدان تاریک^۲ و میدان روشن^۳ استفاده کرد. در حالت میدان تاریک الکترون‌های انکساریافته (برگشتی) تصویر می‌سازند و در حالت میدان روشن پرتوهای الکترونی متفرق‌نشده برای تهیه تصاویر استفاده می‌شوند (شکل ۴-۹). در این دستگاه‌ها آشکارسازهایی برای پرتوهای تولیدشده وجود دارند که به کمک آن‌ها می‌توان جهت رشد مواد بلورین و صفحات کریستالی، عیوب بلوری و مرزدانه‌ها، مناطق دارای تنش پسماند و ترکیب شیمیایی فازهای غیرآلی را تعیین کرد. امروزه در TEM های پیشرفته امکان دستیابی به بزرگ‌نمایی‌های تا یک میلیون برابر و با قدرت تفکیک حدود ۱nm وجود دارد. عیب عمده این روش زمان‌بری فرایند تهیه نمونه است که بسیار خسته‌کننده است.



شکل ۴-۹. طرح واره میکروسکوپ الکترونی عبوری

۴-۳-۴ میکروسکوپ خازنی پوشی^۱ (SCM)

میکروسکوپ خازنی رویشی، روشی سریع و آسان برای تصویربرداری مستقیم از سیستم‌های زیرمیکرونی و همچنین تصویربرداری از ناخالصی‌های موجود در نمونه است [۱۲]. SCM دارای یک حسگر خازنی ارتعاشی با فرکانس بسیار بالا است که از طریق سیستم‌های انتقالی به یک سوزن باریک وصل شده است. اساس SCM بر پایه مفاهیم خواص نیمه‌هادی موجود در نمونه است و در این روش سوزن باریک به عنوان فلز عمل کرده و یک لایه از اکسید عایق بر روی سطح نمونه نیمه هادی به وجود می‌آید.

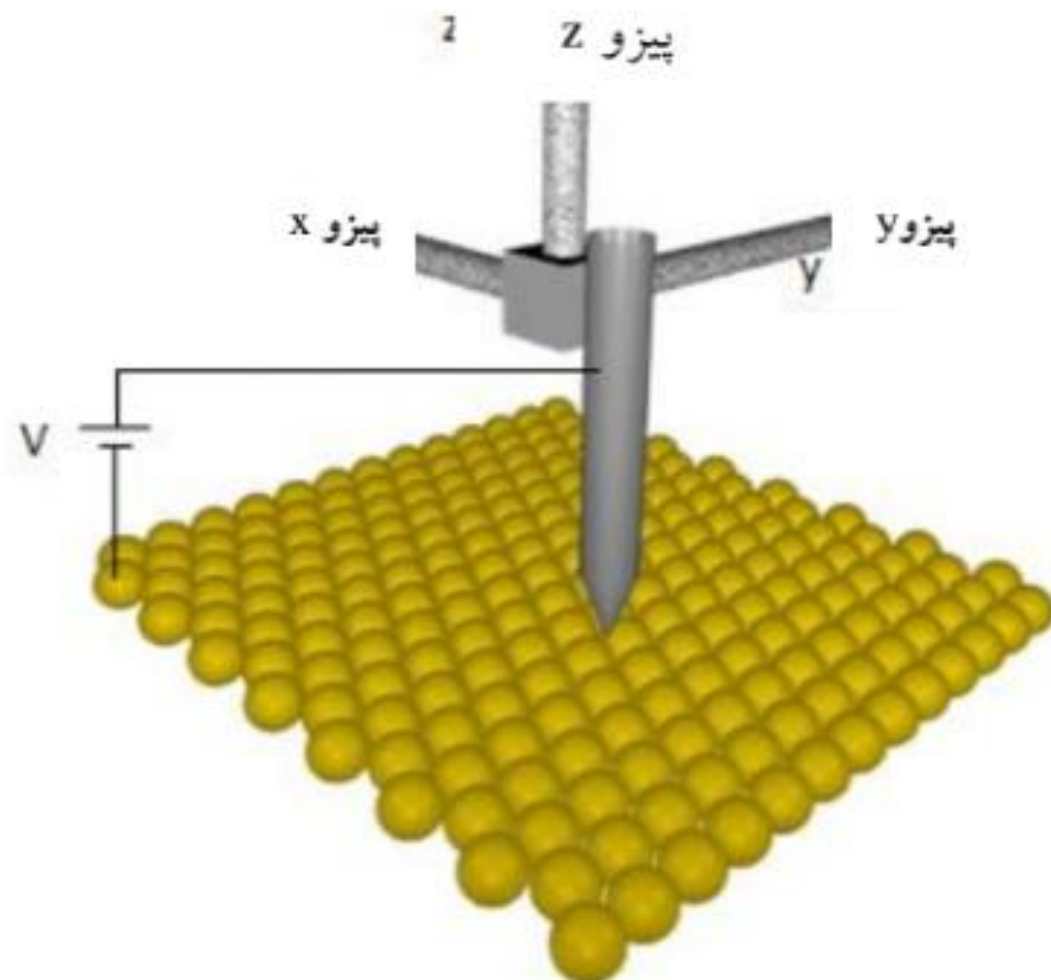
سوزن خازن با انواع ظرفیت‌هایی که می‌تواند داشته باشد، باعث بالا بردن انتهای انتقالی و تغییر فرکانس تشدید سیستم می‌شود. خازن سوزن - نمونه به وسیله انتقال‌دهنده‌ی مدوله‌کننده رویش داده می‌شود. در این فرایند از یک سوکننده که شامل جریان‌های AC و DC است، نیز استفاده می‌شود که نتیجه آن ایجاد علامت dC/dV (ظرفیت خازن C ، اختلاف ولتاژ V) است که نسبت به نویز بالا به دست می‌آید. در این روش، در حین فرایند رویش تفاوت مشخصات ارتعاشی سوزن در گام‌های مختلف ثبت می‌شود و نواحی مختلف نمونه که ساختارهای متفاوتی دارند از یکدیگر متمایز می‌شوند.

۴-۳-۵ میکروسکوپ‌های ردیاب پوشی^۱ (SPMs)

با استفاده از SPM ها می‌توان جزئیات سطح نمونه‌ها را تا حد اتمی تفکیک کرد و برخلاف میکروسکوپ‌های الکترونی و نوری، این میکروسکوپ علاوه بر آشکارسازی جزئیات روی محورهای x و y ، اطلاعات محور z را نیز که بر سطح عمود است آشکار می‌کند. قدرت تفکیک SPM ها در جهت‌های x و y حدود 20 \AA است که با دستگاه‌های پیشرفته کنونی در این جهات و در بعد z به کمتر از 1 \AA می‌رسد. دو نوع SPM، میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی (STM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بیشترین کاربرد را دارند [۱۳]. هر دو میکروسکوپ براساس روبش سطح نمونه در الگوی نمایی x - y با یک نوک بسیار تیز، در طول محور z و جابه‌جایی بر روی سطح، تصویری از نقشه‌برداری در مقیاس اتمی را ارائه می‌کند. با استفاده از این میکروسکوپ‌ها امکان دستیابی به تصاویری با تفکیک بسیار بالا میسر شده و به کمک آن‌ها می‌توان تصاویری از سطوح و نواقص روی آن‌ها، برهم‌کنش‌های آنزیم - پروتئین، قلمروهای مغناطیسی روی مواد مغناطیسی، ویروس‌های غشایی و غیره به دست آورد.

با استفاده از STM، می‌توان اطلاعاتی از سطح جامد رسانا در مقیاس اتمی به دست آورد [۱۳]. در این میکروسکوپ، سطح نمونه به وسیله نوک مخروطی مدور سوزن فلزی (حاصل از بریدن سیم‌های پلاتین - ایریدیم یا حکاکی شیمیایی تنگستن) روبش می‌شود. برای نگه‌داشتن نوک سوزن در فاصله‌ای ثابت از نمونه، یک جریان تونل‌زنی ثابت بین نوک سوزن و سطح نمونه اعمال می‌شود. این سوزن با بارهای مثبت شارژ می‌شود تا نقش یک آشکارساز را ایفا کند. معمولاً، این آشکارساز در فاصله ۱ nm از سطح نمونه قرار داده می‌شود. الکترون‌های اتم‌های سطحی جذب بارهای مثبت سطحی شده و با پرش به سمت آنها جریان الکتریکی ضعیفی را تولید می‌کنند. جریان تونل‌زنی فقط موقعی حائز اهمیت است که دو رسانا در فاصله‌ای چند نانومتری از یکدیگر قرار می‌گیرند.

با ایجاد فاصله و جداسازی بین نوک سوزن و سطح نمونه رسانا جریان تونلی به‌طور نمایی کاهش می‌یابد. این کاهش سریع جریان با افزایش فاصله نوک - نمونه و قابل‌توجه‌بودن جریان تونل‌زنی با نزدیکی آن‌ها امکان نقشه‌برداری در جهت Z را میسر می‌سازد. از این‌رو، با حرکت آشکارساز بر روی سطح نمونه در دو حالت جریان ثابت و ارتفاع ثابت می‌توان نقشه‌ای از توزیع اتم‌های سطحی به‌دست آورد (شکل ۴-۱۱). عیب عمده این روش این است که سطح مورد آزمایش باید رسانای برق باشد.

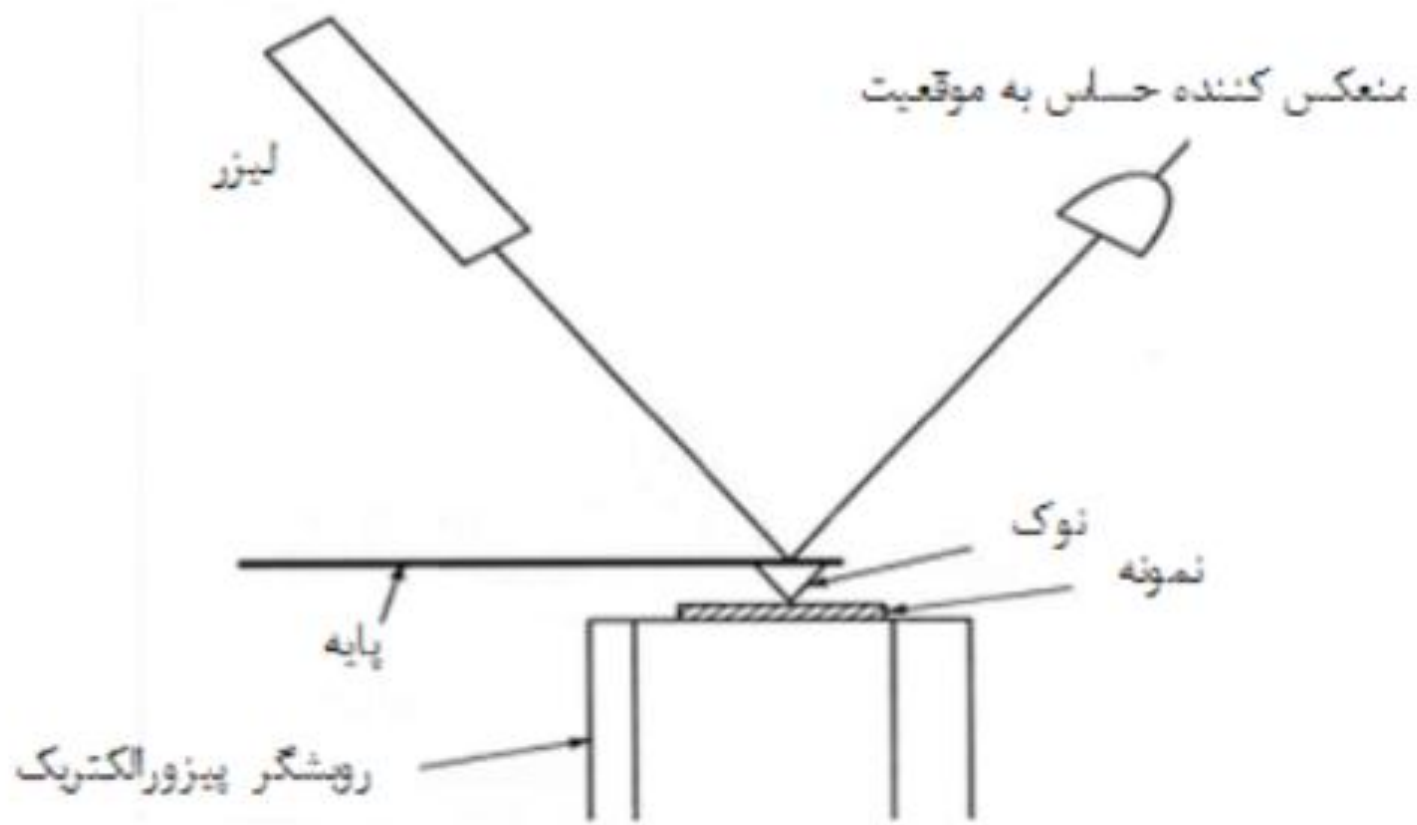


شکل ۴-۱۱. طرح‌واره نحوه روبش سطح نمونه و نقشه‌برداری در روش STM

در روش AFM، یک سوزن بسیار تیز و ظریف به نوک شیء با قابلیت ارتجاعی به نام تیرک ۱ متصل است. انتهای دیگر تیرک به یک بازوی پیزوالکتریک اتصال دارد (شکل ۴-۱۲) [۱۳ و ۱۴]. سطح بالایی این بازو با لایه‌ای از یک فلز پوشیده شده تا با انعکاس باریکه لیزری تابشی بر روی آن جهت‌گیری تیرک قابل پیگیری و ثبت باشد. هنگام روبش سطح نمونه به وسیله سوزن، نیرویی به آن وارد می‌شود که بزرگی و جهت آن به فاصله‌ی نوک سوزن از سطح و همچنین خواص سطحی جسم بستگی دارد. این نیرو موجب خم شدن تیرک می‌شود و باریکه لیزر با جابه‌جایی بر روی سطح، توسط دیودهای نوری مکان انتهایی تیرک و موقعیت فضایی سوزن را تعیین می‌کند.

با تغییر پیوسته ولتاژهای اعمالی به بازوی پیزوالکتریکی، سوزن تمام سطح نمونه را پیمایش کرده و بدین طریق موقعیت تک تک نقاط سطح آشکار می شود. و می توان تصویری سه بُعدی از جسم را ساخت. در این میکروسکوپ از سوزن های مختلفی استفاده می شود. سوزن های الماسی و یا سوزن های پوشش داده شده با الماس تحت چنین شرایطی نیروی زیادی به آنها وارد می شود، کاربرد دارند. برای اندازه گیری خواص مغناطیسی سوزن ها آنها را با مواد فرومغناطیس نظیر آهن، کبالت و نیکل پوشش می دهند. برای محافظت سوزن در برابر شرایط خشن محیطی معمولاً از روکش های طلا - مس و پلاتین استفاده می شود. با استفاده از پوشش های تیتانیم نیتريد نیز می توان از تجمع بارها و یونها جلوگیری کرد.

AFM را می‌توان برحسب نیروی بین نوک و سطح نمونه به صورت‌های مختلفی به کار برد، که شامل روش‌های تماسی (نزدیک‌تر از 5 \AA)، شبه تماسی ($30-4 \text{ \AA}$) و غیرتماسی ($30-150 \text{ \AA}$) هستند. معمولاً روش تماسی برای مطالعه سطوح سخت با دقت و تفکیک بالا، روش شبه تماسی برای بررسی سطوح نرم و محیط‌های مایع و روش غیرتماسی با اعمال کمترین نیرو به سطح و بدون آسیب رسانی به سوزن برای دستیابی به تصاویری با تفکیک پایین به کار می‌روند. در روش AFM، محدودیت شرط رسانابودن سطح نمونه مرتفع شده است. یکی از مزایای عمده AFM این است که امکان تصویربرداری از نمونه‌های زیست‌شناختی در زیر آب را ممکن می‌سازد.



شکل ۴-۱۲. طرح واره نحوه روبش سطح نمونه در روش AFM

۴-۳-۶ میکروسکوپ‌های نیروی الکترواستاتیک (EFM)

میکروسکوپ‌های نیروی الکترواستاتیک (EFM)، نوعی میکروسکوپ AFM اصلاح شده است که در آن تیرک به یک سوکننده قابل کنترل متصل است [۱۵]. یک سوکننده برای تولید میدان الکترواستاتیکی بین سوزن و ماده به کار می‌رود. اندازه و شکل سوزن عامل مهمی برای مشاهده‌ی تصویر به‌شمار می‌آید. EFM برای تشخیص نواحی عایق و رسانا در نمونه استفاده می‌شود. با استفاده از EFM دو نوع تصویر به‌وجود می‌آید که تصویر اول گرادیان میدان الکتریکی روی سطح و دیگری پتانسیل سطح را نشان می‌دهد. روش گرادیان میدان الکتریکی نشان دهنده‌ی تغییر در میدان الکتریکی داخل نمونه به‌وسیله القای نیرو روی سوزن رویش‌کننده است.

در این مورد ولتاژ ثابت روی

سوزن باقی می ماند و به ولتاژ بازخورد نیازی نیست. وقتی سوزن به ناحیه ای می رسد که باعث دفع آن می شود از سطح دور می شود و هنگامی که به ناحیه جذب کننده می رسد به سطح نزدیک می شود. هر دوی این تأثیرات با اندازه گیری انحراف تیرک و به صورت ارتفاع سطح مشخص می شوند. در روش پتانسیل سطح، ولتاژ روی سطح نمونه به وسیله ای اعمال ولتاژ بر روی سوزن اندازه گیری می شود. اعمال ولتاژ باعث می شود تا سوزن انحراف نداشته باشد. در این روش، ولتاژ اعمال شده عاملی برای به دست آوردن تصویر از سطح نمونه است.

۴-۳-۷ میکروسکوپ ولتاژی پویشی^۱ (SVM)

میکروسکوپ ولتاژی روبشی که نانوپتانسیومتری نیز نامیده می‌شود، روشی بر پایه AFM است [۱۶]. در این روش سوزن رسانا که معمولاً چند نانومتر عرض دارد، در تماس کامل با نمونه‌های الکترونیکی و اوتوالکترونیکی است. ارتباط سوزن با یک ولتاژ با مقاومت الکتریکی بالا و به دست آوردن پتانسیل الکتریکی نقاط مختلف سطح، تصویری از سطح نمونه حاصل می‌شود. SVM روشی غیرمخرب است و فقط بعد از مدتی به دلیل اعمال ولتاژ زیاد ممکن است سطح نمونه را تخریب کند. اگر مقاومت داخلی ولت‌متر به اندازه کافی بالا باشد، سوزن باعث آشفستگی و بهم‌ریختن نمونه نمی‌شود. SVM برای تجزیه دستگاه‌های ریزالکترونیک (نظیر ترانزیستور 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 تجزیه می‌شوند. در این حالت توزیع چاه و الکترون در نمونه مشخص می‌شود.

۸-۳-۴ میکروسکوپ نیروی مغناطیسی^۲ (MFMM)

میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFMM) نیز همانند روش SPM است که می‌تواند توزیع فضایی مواد مغناطیسی را با اندازه‌گیری برهم‌کنش مغناطیسی بین نمونه و سوزن نشان دهد [۱۷]. با کوچک‌تر شدن سیستم‌های مغناطیسی، نیاز به روشی برای تفکیک اندازه‌های نانو ضروری به نظر می‌رسد. اساس اندازه‌گیری MFMM بر پایه AFM غیرتماسی (AFM - NC) است و بر خلاف AFM غیرتماسی در روش MFMM 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 می‌شوند شامل برهم‌کنش گشتاور دوقطبی مغناطیسی نمونه و سوزن است. به دلیل تأثیرگذاری متقابل میدان مغناطیسی نمونه و حالت مغناطیسی ایجادشده، در اغلب موارد به دست آوردن اطلاعات کمی در اندازه‌گیری MFM مشکل به نظر می‌رسد. برای تفسیر اطلاعات حاصل به صورت کمی، پیکربندی^۱ بایستی مشخص باشد و در این صورت می‌توان به اندازه‌گیری‌هایی در حدود ۳۰nm دست یافت.

۹-۳-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM)

محدودیت‌های روش مطالعه با SEM به خوبی شناخته شده است. ESEM یا میکروسکوپ الکترونی روشی جوی^۲ (ASEM) نوعی SEM است که مانند تمامی میکروسکوپ‌های الکترونی دارای یک منطقه خلأ برای تولید و متمرکز کردن پرتو الکترونی است که فشاری کمتر از 10^{-9} تور دارد [۱۸]. علاوه بر این، یک منطقه با فشار زیاد (بیش از ۶۰ کیلو پاسکال) نیز مورد نیاز است که البته این دو ناحیه باید به نحو مطلوب و تحت شرایط خاصی از یکدیگر مجزا شوند. این کار توسط فیلم‌های پنجره عبوری الکترون و یا دریچه‌های کوچک محدودکننده فشار گاز انجام می‌شود. در ESEM به دلیل بهره‌گیری از ولتاژهای شتاب‌دهنده پایین، فقط دریچه‌های محدودکننده به کار گرفته می‌شود.

امکان تهیه تصاویر از نمونه‌های مرطوب و بدون پوشش را می‌دهد، همچنین شرایط وجود گاز در محفظه نمونه را از خلأ تا ۱ اتمسفر ممکن می‌سازد. این میکروسکوپ می‌تواند نمونه‌ها را در فشارهای نزدیک فشار اتمسفر نیز تصویربرداری کند، بنابراین برای مشاهده ساختارهای زیستی نیز بسیار مناسب است. با این روش نیازی به پوشش رسانای نمونه و فرایند آماده‌سازی نمونه نبوده و می‌توان تصاویر نمونه‌های خیس، کثیف و آلوده به چربی را نیز به دست آورد. علاوه بر این، پسماندهای آلی، انواع چسب‌ها و ترکیب‌کننده‌ها نظیر روغن، مواد روان‌ساز و دیگر مواد افزودنی که ممکن است در خلأ بالا تبخیر شده و تصویرسازی نمونه را با مشکل مواجه کنند، به کمک این روش قابل تجزیه هستند.

هر میکروسکوپ الکترونی روبشی که بتواند نمونه‌هایی را درون یک محیط گازی مورد بررسی قرار دهد، تحت عنوان میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (شکل ۴-۱۳) نامیده می‌شود. این تعریف کامل نیست، زیرا همه انواع SEM دارای مقداری گاز در داخل محفظه خود هستند، اگرچه مقدار آن ناچیز است. به همین منظور لازم است تا یک میزان مشخص برای فشار گاز که میکروسکوپ الکترونی محیطی (ESEM) در آن کار می‌کند ارائه شود، که این مقدار قطعاً بسیار بالاتر از حد خلاً در SEM‌های معمولی است.

لازم است تا یک میزان مشخص برای فشار گاز که میکروسکوپ الکترونی محیطی (ESEM) در آن کار می‌کند ارائه شود، که این مقدار قطعاً بسیار بالاتر از حد خلاً در SEM های معمولی است. در تعریف دقیق‌تر برای ESEM می‌توان گفت این دستگاه نوعی SEM است که می‌تواند در فشارهایی که آب مقطر به صورت مایع است کار کند، یعنی در فشار بسیار بالاتر از فشار موجود در SEM متداول کار کند.



شکل ۴-۱۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی

میکروسکوپ الکترونی محیطی عموماً ویژگی‌های اساسی SEM نظیر قدرت تفکیک، عمق تمرکز، تنوع علامت و پردازش علامت‌ها را حفظ کرده است. علاوه بر آن در ESEM نیازی به هادی کردن نمونه نیست. ESEM امکان ایجاد یک سیستم تزریق مایع را نیز فراهم کرده، برای این منظور لازم است فاصله مناسب و کافی بین نمونه و دریچه برای تعبیه لوله موئین ایجاد نمود. ESEM می‌تواند در حضور یا غیاب گاز کار کند. بنابراین می‌توان به‌عنوان نوع جامع SEM تلقی شود.

۴-۳-۱۰ میکروسکوپ پتانسیل سطحی پوشی (SSPM)

میکروسکوپ پتانسیل سطحی پوشی (SSPM) که میکروسکوپ نیروی کلوین (KFM) نیز نامیده می‌شود، نوعی میکروسکوپ غیرتماسی AFM است که در آن اختلاف پتانسیل بین سوزن و سطح اندازه‌گیری می‌شود [۱۹]. در روش تابع کار سطح در سطوح اتمی و مولکولی است. نقشه تابع کار که به وسیله SSPM تهیه می‌شود، شامل اطلاعاتی درباره‌ی ترکیب و حالات الکتریکی ساختارهای موضعی روی سطوح جامد است.

در این روش تیرک نقش الکتروود مرجع را بازی می‌کند، که با سطح نمونه خازنی را تشکیل می‌دهد. این تیرک برخلاف AFM معمولی دارای فرکانس تشدید مکانیکی نیست. در این روش پتانسیلی با جریان متناوب (AC) استفاده می‌شود و هنگامی که بین سوزن و سطح اختلاف پتانسیل DC وجود داشته باشد، اختلاف ولتاژ DC/AC باعث ارتعاش تیرک می‌شود. ولتاژ بی‌اثری برای به‌وجود آوردن پتانسیل DC اعمال می‌شود تا ارتعاش را به حداقل برساند و نقشه حاصل از اعمال این ولتاژ باعث تعیین موقعیت و تشکیل تصویر می‌شود. تفاوت این روش با EFM در این است که در EFM به‌طور مستقیم نیروی حاصل از سوزن باردار به‌وسیله میدان الکتریکی ناشی از سطح اندازه‌گیری می‌شود و تصویر را به‌دست می‌دهد. EFM و SSPM نیاز به سوزن رسانا نظیر سیلیکون پوشیده از فلز دارند.

۴-۴ روش پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

روش XRD، رایج ترین روش برای شناسایی مواد بلوری بوده و با تصاویر حاصل از این روش می توان نوع فازها و مقدار نسبی آنها را به دست آورد [۱۱]. در این روش، معمولاً از پرتوهای تک فام با انرژی مشخص استفاده می شود. با استفاده از تفرق پرتو بازتابی تقویت شده و معادله براگ (۴-۷) می توان نوع فازها را مشخص کرد.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (۴-۷)$$

در این معادله، d فاصله سطوح بلور، λ طول موج پرتو، θ زاویه پراش و n عددی صحیح مربوط به ضریب بازتاب است. پیک های به دست آمده حاصل از تفرق، بیانگر مواد مختلف بوده و با استفاده از زاویه پراش می توان نوع فازها را مشخص کرد.

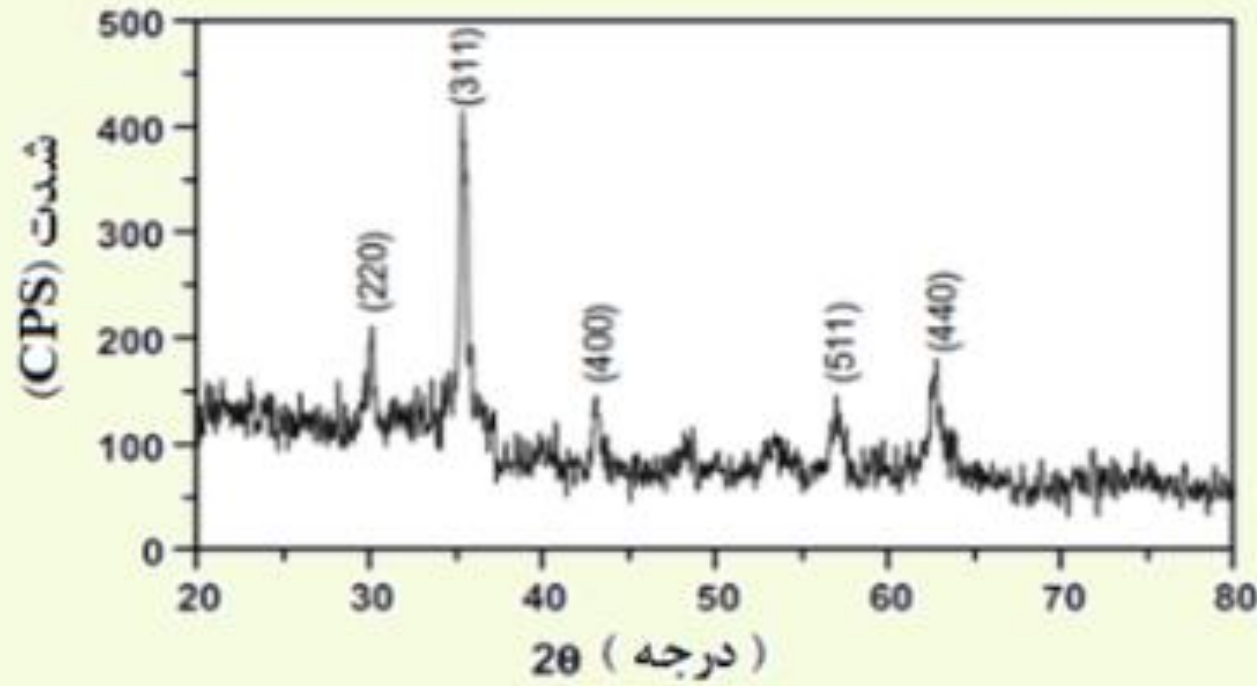
پیک‌های به‌دست آمده حاصل از تفرق، بیان‌گر مواد مختلف بوده و با استفاده از زاویه پراش می‌توان نوع فازها را مشخص کرد. چون پهنای پیک‌های پرتوایکس با اندازه بلورها ارتباط دارد، با به‌کاربردن معادله شرر^۱ (۸-۴) از این روش می‌توان برای تعیین اندازه دانه‌های مواد نانوساختار استفاده کرد.

$$D = K\lambda / B \quad (۸-۴)$$

که در این رابطه، D اندازه دانه‌های بلور، B پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع^۲ (FWHM) و K ثابتی که به نوع پرتو بستگی دارد. به‌عنوان مثال، در شکل ۴-۱۴ طیف XRD نانوذرات Fe₃O₄ آورده شده است [۲۱].

در این شکل اندیس صفحات بلوری

(hkl) بر روی هر پیک نشان داده شده است. اگر مجموع آنها $(h + k + l)$ زوج باشد شبکه جسم مکعب مرکزپر^۳ (BCC) و در صورتی که زوج و فرد باشد شبکه مکعب با وجوه مرکزپر^۴ (FCC) است. از پیک‌های Fe_3O_4 می‌توان دریافت که شبکه آن FCC است، چون هر دو اندیس زوج و فرد در پیک‌های تفرق ظاهر شده است، شبکه آن FCC است.



شکل ۴-۱۴. طیف XRD نانوذرات Fe_3O_4 ، پهن شدن پیک‌های پرتوایکس نشان‌دهنده ریزبودن بلورهای نانوپودر سنتز شده است [۲۰].

- **مزایا و معایب XRD:** پراش پرتو ایکس، به دلیل سادگی اصول فیزیکی، روشی کم هزینه و پرکاربرد است. اطلاعات به دست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه بیشینه‌ی شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر پیک است، وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیت‌های بلورها است. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله مزایای XRD عدم نیاز به خلأ است که باعث کاهش هزینه‌ی ساخت می‌شود و آن را در مکانی برتر نسبت به روش‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین XRD روشی غیرتماسی و غیرمخرب است و نیاز به آماده‌سازی نمونه ندارد.

از معایب XRD می توان به قدرت تفکیک و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی اشاره کرد. شدت اشعه الکترونی پراشیده شده بزرگ تر از اشعه XRD است. در نتیجه، نیاز به استفاده از نمونه بزرگ تر و لذا تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD است.

شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی است. برای عناصر سبک تر این شدت کمتر بوده و کار را مشکل می کند. برای مثال، هنگامی که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. هر چند برای عناصر سنگین تر کارایی بهتری دارد، اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است. پراش اشعه ایکس، سریع و پُرکاربرد است. پیکربندی و تجهیزات نه چندان پیچیده، سرعت بالای ثبت اطلاعات را در آن باعث می شود. همچنین روابط ساده ولی عام، امکان استفاده از XRD را در موارد متفاوتی می دهد.

این روش برای تعیین ساختار عمومی بلورها، از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی موادناشناس، تعیین فاز و اندازه بلورها، جهت‌گیری تک‌بلور، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره قابل استفاده است. در پراش اشعه ایکس، توسط بلورها مشاهده می‌شود که شدت اشعه ایکس بازتابیده از بلور (بدون تغییر طول موج) در زوایای خاصی ماکسیمم است، در بقیه زاویا، شدت اشعه پراشیده شده، چندان زیاد نیست.

۴-۵ روش پراش فوتوالکترون پرتوایکس^۱ (XPD)

روش XPD، برای تجزیه‌ی تک‌بلورها و چندبلورهای با بافت ساختاری مشخص به کار می‌رود. در این روش که در واقع نوع خاصی از XPS است، از پرتوایکسی با طول موج و انرژی معین استفاده می‌شود. در اثر برخورد پرتوایکس به نمونه‌ی موردنظر، الکترون‌ها از اتم‌ها جدا می‌شوند که با تجزیه انرژی جنبشی این الکترون‌ها می‌توان مشخصات اتمی و شیمیایی نمونه را به دست آورد. از طرف دیگر، با توجه به اینکه فوتوالکترون‌های تولیدشده با اتم‌های اطراف، پراش حاصل می‌کنند، تفاوت در شدت انرژی آنها امکان تعیین حالت ردیف‌های اتمی را میسر می‌سازد و می‌توان اطلاعات بلورشناسی نمونه را استخراج کرد.

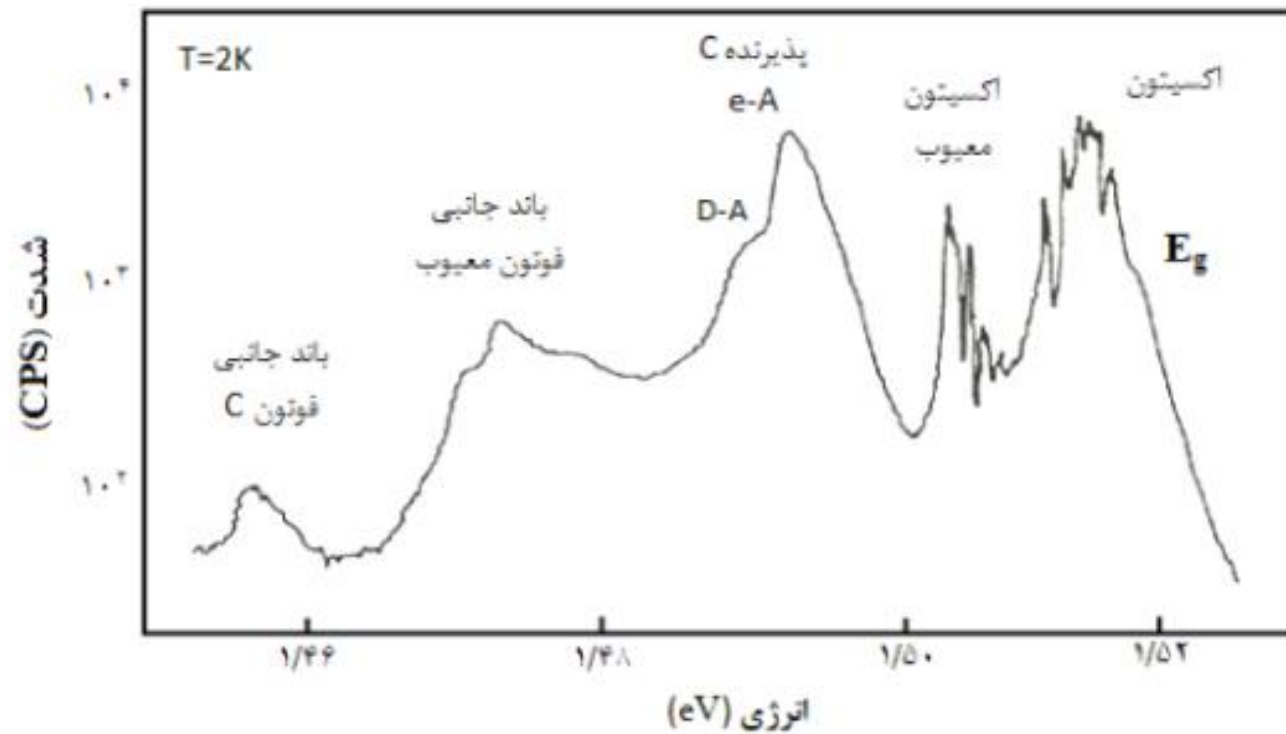
۴-۶ روش فوتولومینسانس^۲ (PL)

با توجه به اصول و ماهیت پرتوهای PL، این روش برای مطالعه‌ی خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح جامدات کدر و در صورت شفاف بودن نمونه خواص عمقی (حجمی) آن‌ها به کار می‌رود. البته اگر مواد مورد مطالعه شفاف باشند، امکان بررسی خواص حجمی آن‌ها نیز میسر خواهد بود. در اجسام مختلف و بر حسب شدت پرتو برخوردی می‌توان عمقی در محدوده بین ۵۰ تا ۱۰۰۰nm را تجزیه کرد. در این روش با استفاده از تجزیه‌ی نور نشری حاصل از تحریک نوری مواد آلی و معدنی و با بررسی شدت، پهنا، تعداد و انرژی پیک‌های PL حاصل از آن، اطلاعات بسیار مفیدی در مورد ترکیب شیمیایی، ساختار، ناخالصی‌ها و بسیاری از خواص دیگر آن‌ها به‌طور ساده، سریع و ارزان به‌دست می‌آید. به‌عنوان مثال، در مورد نیمه‌هادی‌ها با استفاده از طیف PL و پیک‌های موجود در آن می‌توان به حضور ناخالصی‌ها پی برد.

همان طوری که در شکل ۴-۱۵ مشاهده می شود، در این روش ماده نیمه هادی تحت تابش نور قرار گرفته و برخورد فوتون ها با الکترون های تراز ظرفیت، موجب تحریک و انتقال آن ها به تراز هدایت می شود. بعد از مدت زمان بسیار کوتاهی (بسته به نوع ماده)، الکترون ها به تراز اولیه برمی گردد و انرژی خود را به صورت تابش های با طول موج کمتر آزاد می کنند. پیک های مربوط به مقادیر مختلف ناخالصی کربن دوپه در نیمه هادی GaAs به وضوح قابل مشاهده است (شکل ۴-۱۵).

برطبق این طیف، در

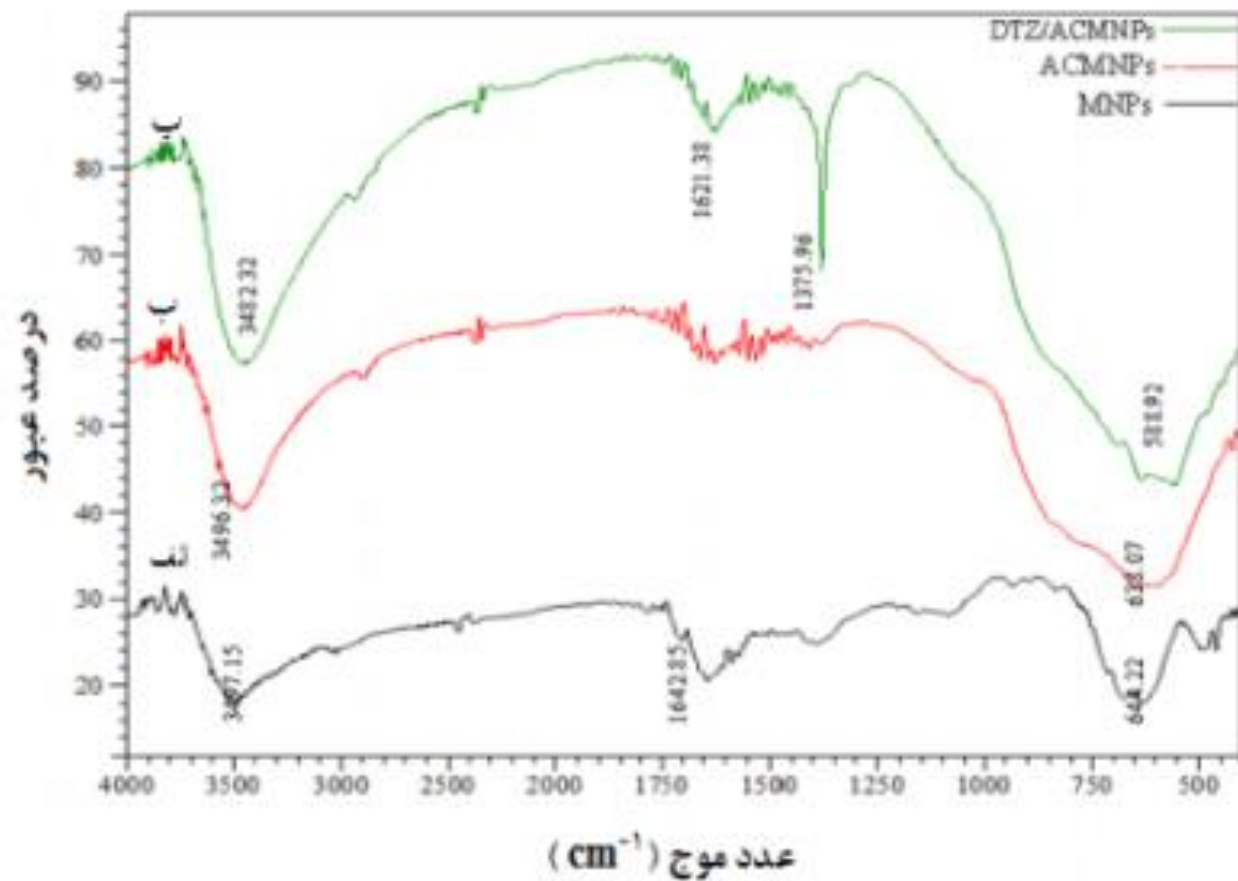
غلظت 10^{15}Cm^{-3} از $6/39$ از کربن، طیف ویژگی‌های معمول برای نیمه‌هادی GaAs خالص را دارد. اما با افزایش غلظت کربن (بیش از 10^{18}Cm^{-3}) پهن‌شدگی و جابه‌جایی پیک رخ می‌دهد [۱۱].



شکل ۴-۱۵. طیف فوتولومینسانس نیمه‌هادی GaAs که به روش MBE رشد داده شده است [۱۱].

۷-۴ روش طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه^۱ (FT-IR)

برهم‌کنش نور با ماده در ناحیه زیرقرمز می‌تواند به دو صورت جذب و پراکندگی انجام شود، که به ترتیب اساس شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات با دو روش طیف نورسنجی زیرقرمز و پراکندگی رامان^۲ را تشکیل می‌دهند. در دو دهه گذشته، یکی از متداول‌ترین و ارزان‌ترین روش‌ها برای تجزیه شیمیایی اجزای موجود در مواد جامد، روش FT-IR است. در این روش، ماده مورد مطالعه در معرض پرتویی از زیرقرمز قرار می‌گیرد و بخشی از فوتون‌ها جذب می‌شوند و بخشی از فوتون‌ها از آن عبور می‌کنند.



شکل ۴-۱۶. طیف‌های FT-IR مربوط به الف) Fe_3O_4 و ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ و ج) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DTZ}$ [۲۱].

در طیف الف)، نوار پهن حوالی $644/22 \text{ Cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Fe-O-Fe
نانوذرات Fe_3O_4 و پیک حوالی $1642/85 \text{ Cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی N_2
جذب شده بر روی سطح MNPs در مرحله تهیه است. پیک ارتعاش کششی
هیدروکسیل ناشی از آب جذب شده را نیز می توان در $3497/15 \text{ Cm}^{-1}$ مشاهده کرد.

مقایسه طیف‌های الف) MNPs و ب) ACMNPs پهن شدگی پیک در $638/07 \text{ Cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد که مربوط به پیوند Al-O است که با نوار Fe - O - Fe همپوشانی دارد. پیک تیز $1375/96 \text{ Cm}^{-1}$ در طیف DTZ-SDS/ACMNPs نیز مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N در DTZ است. مقایسه این طیف‌ها و نوارهای مشخص ذکر شده مؤید سنتز و پوشش موفق نانوذرات با جاذب جدید است.

۴-۸ روش طیف‌بینی رامان^۱

همان‌طور که اشاره شد، برهم‌کنش نور با ماده در ناحیه زیرقرمز که منجر به پراکندگی می‌شود، اساس طیف‌سنجی پراکندگی رامان است. طیف‌سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است

با این روش تعیین فرکانس‌های چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی شکل هندسی و حتی تقارن مولکول‌ها امکان‌پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می‌توان با تکیه بر فرکانس‌های ثبت‌شده، نحوه‌ی قرارگرفتن اتم‌ها در مولکول را بررسی کرد.

با استفاده از طیف رامان می‌توان اطلاعات بالارزشی را در زمینه شناسایی، جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی، تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات، تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح، تجزیه ذرات نانومقیاس برخی از مولکول‌های آلی و نانوبلورهای DNA و نانولوله‌های کربن، تعیین قطر کربن و عدم تقارن آن و تعیین قطر نانوذرات معدنی به دست آورد [۲۲].

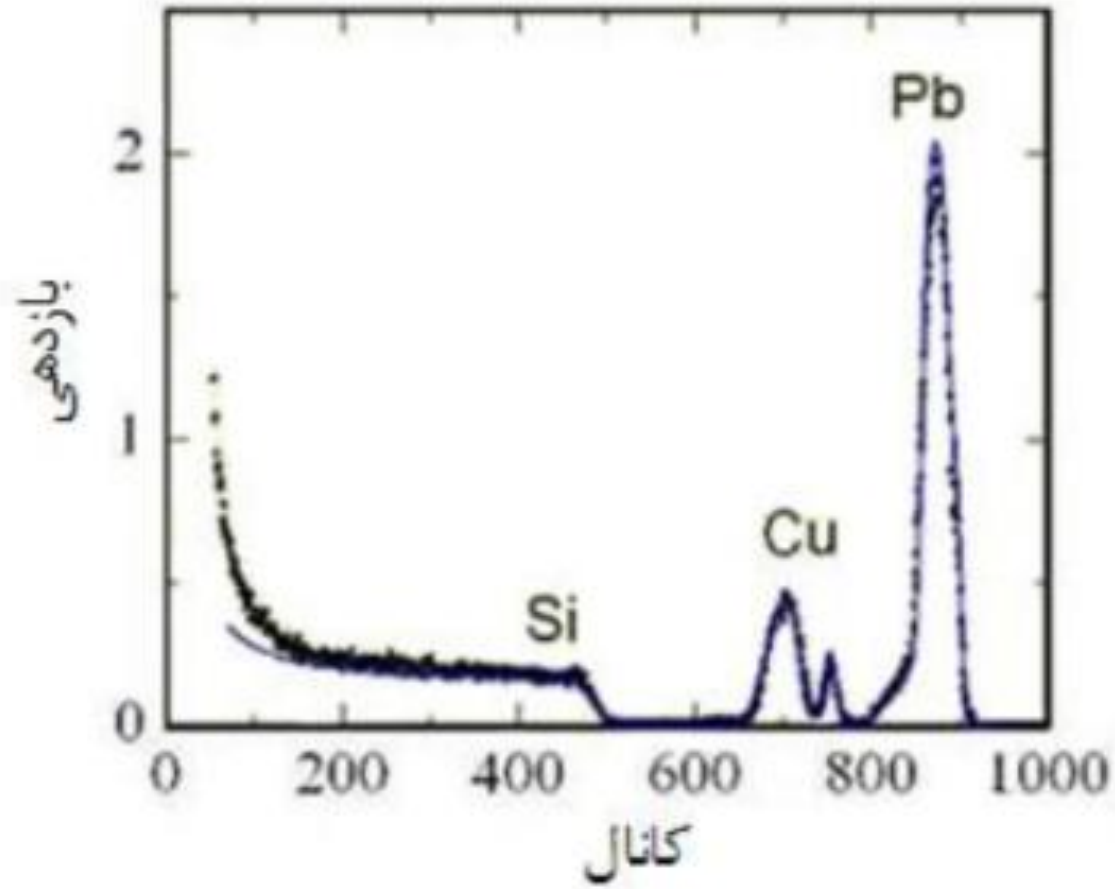
۴-۹ روش‌های طیف‌سنجی پراش یونی

دو روش طیف‌سنجی پراکندگی برگشتی رادرفورد^۲ (RBS) و طیف‌سنجی پراش یونی^۳ (ISS) برای تجزیه سطح مواد جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۳]. در روش RBS سطح نمونه‌ی مورد مطالعه توسط باریکه‌ای از ذرات یون‌های هلیم پراورزی (۱-۱۳/۲ MeV) شتاب داده شده، بمباران می‌شود.

RBS در روش

سطح نمونه‌ی مورد مطالعه توسط باریکه‌ای از ذرات یون‌های هلیم پرانرژی ($1-13/2 \text{ MeV}$) شتاب داده شده، بمباران می‌شود. بخشی از این یون‌های تابیده شده توسط لایه سطح جسم (تا ضخامت‌های حدود 30 nm) پراکنده می‌شود که تعداد یون‌های برگشتی و انرژی آن‌ها به عمق، جرم و غلظت اتم‌های هدف بستگی دارد. در طیف RBS، مساحت زیر پیک نشان‌دهنده‌ی تعداد اتم‌های مربوط به عنصر در لایه سطح و ارتفاع پیک نیز به‌طور مستقیم متناسب با غلظت اتمی است.

با توجه به دقت بالای این روش می‌توان با استفاده از طیف به‌دست‌آمده ضخامت لایه را تعیین کرد. در شکل ۴-۱۷ نمونه‌ای از طیف مربوط به PbCu/Si نشان داده شده‌است که به کمک شبیه‌سازی رایانه‌ای و تغییر پارامترهای ورودی برنامه، از جمله ضخامت به‌دست آمده است.



شکل ۴-۱۷. طیف RBS از نمونه PbCu/Si

از روش RBS می‌توان در ضخامت‌سنجی فیلم‌ها، پوشش‌های سطح، آشکارسازی
آلودگی‌های سطحی، تعیین فازها در آلیاژها، تعیین ناخالصی‌ها در نیمه‌هادی‌ها و سایر
مطالعات سطحی استفاده کرد. در روش ISS پرتویی از یون‌های هلیم و آرگون با انرژی
کمتر ($0.8-5 \text{ MeV}$) را به سطح جسم تابیده و پراش فقط در چند لایه اتمی سطح
(ضخامت حدود 10 nm) صورت می‌گیرد و اطلاعات مشابه روش RBS به دست
می‌آید.

۴-۱۰ روش پراش نوترونی^۱

استفاده از پرتوهای نوترونی پراش نوترونی تولید شده با راکتورهای هسته‌ای به جای باریکه‌های الکترونی یا ایکس، نفوذ تا اعماق اجسام بزرگ و تجزیه حجمی آنها را ممکن می‌سازد. روش تجزیه توسط این پرتوها مشابه پراش پرتو ایکس است ولی با این تفاوت که در XRD پراش توسط برخورد پرتو با الکترون‌ها رخ می‌دهد در حالی که پراش نوترونی توسط هسته‌ی اتم‌ها انجام می‌شود [۲۴].

از این رو، دقت روش پراش نوترونی برای عناصر سبک، مانند اکسیژن در نیمه‌هادی‌های اکسیدی و ابرهادی‌ها به مراتب بهتر از روش XRD است. از روش پراش نوترونی می‌توان در مطالعه‌ی فیلم‌ها و پوشش‌های نازک مغناطیسی استفاده کرد.

۴-۱۱ روش طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای بتا^۲

هسته‌ی برخی از اتم‌ها همانند الکترون، به دور محور خود حرکت چرخشی داشته و لذا دارای گشتاور مغناطیسی اسپین هستند. در حضور میدان مغناطیسی خارجی، هسته در حال چرخش تنها تعداد محدودی جهت‌گیری پایدار دارد. NMR هنگامی ایجاد می‌شود که هسته اسپین‌دار با جذب کافی پرتو الکترومغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی از جهت‌گیری با انرژی پایین‌تر به یک جهت‌گیری با انرژی بالاتر برانگیخته شود. از آنجا که هسته‌های اسپین‌دار در میدان مغناطیسی در فرکانس‌های مختلف تغییر جهت می‌دهند، فرکانس متفاوتی از تابش جذبی برای عوض کردن جهت‌گیری هسته‌های اسپین‌دار نیاز است. فرکانسی که در آن جذب اتفاق می‌افتد برای تجزیه و طیف‌سنجی به کار برده می‌شود.

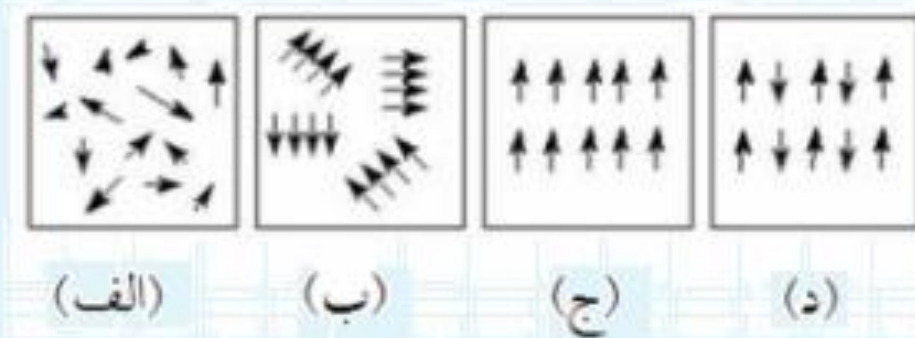
معمولاً بیشتر اندازه‌گیری‌های NMR برای ^1H انجام می‌شود و اندازه‌گیری سایر هسته‌ها نیز اغلب با استفاده از روش‌های افزایش علامت به منظور مشاهده طیف انجام می‌شود. از میان هسته‌هایی با فراوانی نسبی کم، رزونانس مغناطیسی هسته را نشان می‌دهند ^{13}C ، ^{15}N و ^{17}O بیشتر مورد توجه شیمیدان‌ها است.

روش‌های NMR معمولی قادر به تعیین مشخصات ساختارها در مقیاس نانو نیستند، زیرا که اندازه‌های نانویی نیاز به 10^{18} اسپین هسته‌ای برای تولید علامت‌های قابل ملاحظه دارد.

از این رو، با توسعه بعدی روش‌های NMR و معرفی روش BetaNMR که علامت‌های دریافتی آن بسیار حساس‌تر و در حدود ۱۰ برابر روش‌های معمولی است، تعیین خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی لایه‌ها و سطوح بسیار نازک در مقیاس نانو امکان‌پذیر شده است

۴-۱۱-۱ مروری بر خواص مغناطیسی مواد

مواد از نظر مغناطیسی به چهار گروه، دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس تقسیم می‌شوند (شکل ۴-۱۸). همچنین مواد فرومغناطیس خود به دو دسته‌ی کوچک‌تر، فرومغناطیس و فری مغناطیس تقسیم می‌شوند.



شکل ۴-۱۸. الف) پارامغناطیس، ب) دیامغناطیس، ج) فرومغناطیس و د) آنتی فرومغناطیس

هنگامی که گشتاورهای مغناطیسی به طور تصادفی نسبت به هم قرار گرفته باشد، گشتاور مغناطیسی خالص بلور صفر است و این حالت پارامگناطیس نامیده می شود. اما بلور فرومگناطیس، گشتاور مغناطیسی خالصی دارد. بلور فری مغناطیس نیز دارای گشتاور خالص مغناطیسی است با این تفاوت که حوزه های مغناطیسی در جهت مخالف یکدیگر است. یکی از حوزه ها از دیگری بزرگ تر است و در نتیجه گشتاور مغناطیسی خالصی در نهایت وجود خواهد داشت. اما در بلور آنتی فرومگناطیس حوزه های مغناطیسی کاملاً هم اندازه و مخالف جهت هم هستند.

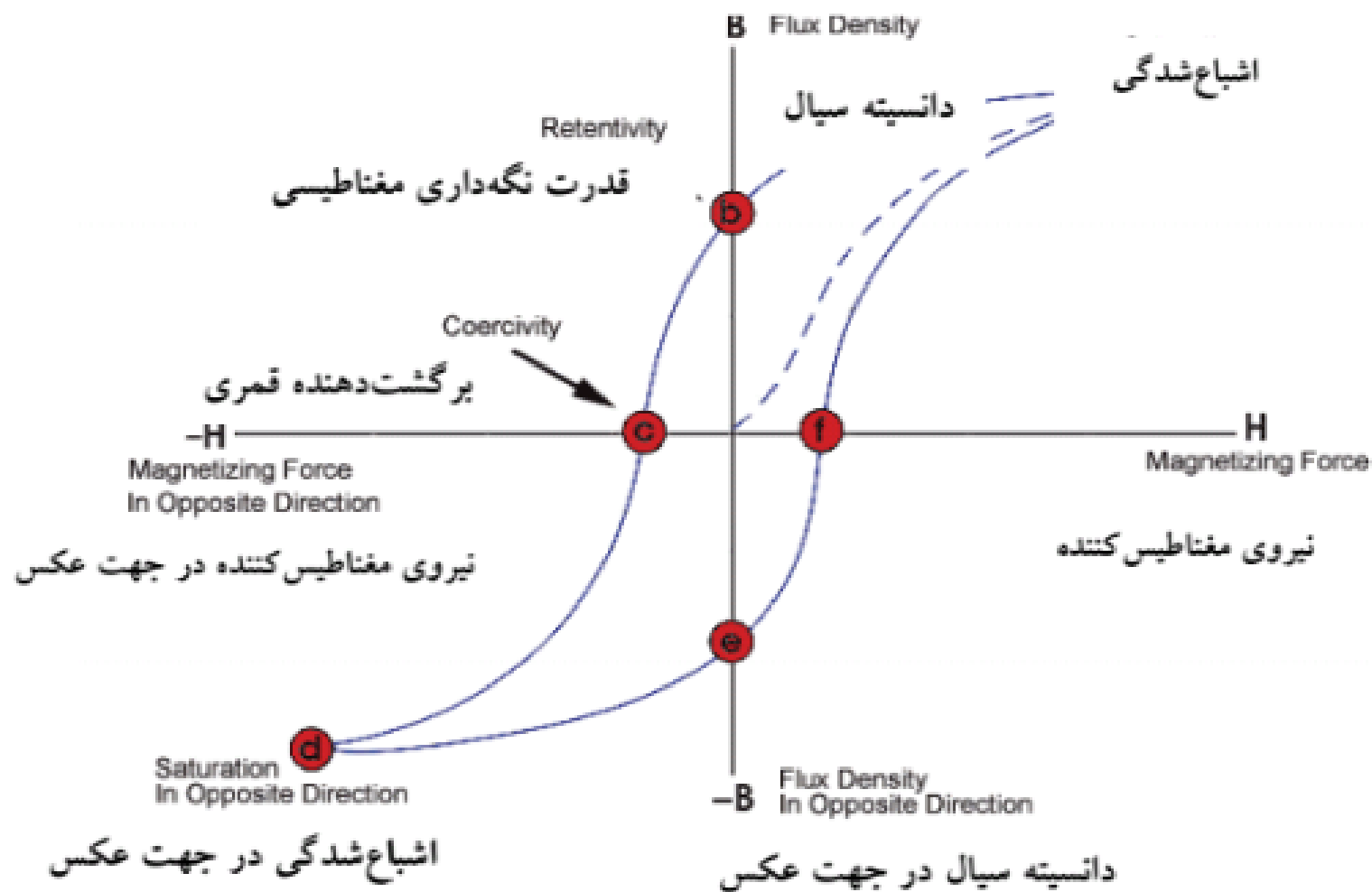
۴-۱۱-۲ دمای کوری (T_c) و هیستروزیس مغناطیسی

دو خاصیت مهم و کلیدی مواد مغناطیسی، دمای کوری (T_c) و هیستروزیس مغناطیسی است. جفت‌شدگی و انرژی تبادل هیسبرگ مستقیماً با دمای کوری مواد فرو و فری‌مغناطیس در ارتباط است. در کمتر از دمای T_c ، ممان مغناطیسی، همان جهت بلورنگاری، ویژه‌ی محور صفر این مواد است. ترجیح داده می‌شود که این محور، محور آسان بلور مغناطیسی نامیده شود. این محور در نتیجه‌ی جفت‌شدگی اسپین الکترون و ممنتوم زاویه‌ای اوربیتال الکترون ایجاد می‌شود. به دلیل وجود محور آسان، با به‌کاربردن میدان مغناطیسی خارجی، تشکیل مواد بلوری را می‌توان کنترل کرد. هنگامی که میدان مغناطیسی با محور آسان بلور برسد انرژی بین حوزه‌های مغناطیسی ماده غلبه کند، در آن صورت جهت آن‌ها را به سمت میدان مغناطیسی تغییر می‌دهد. این سد انرژی به آنیزوتروپی بلور مغناطیسی (EA) معروف است و منطقه‌ی اتمی رفتار هیستروزیس مغناطیسی مواد مغناطیسی است. EA یکی از اصول مهم خواص مغناطیسی مواد است و پایداری مواد را برای کاربردهای ویژه تعیین می‌کند.

از آنجایی که مواد فرومغناطیسی کاربردهای جالبی دارند، خواص آنها باید به طور کمی براساس حلقه هسترزیس اندازه گیری شود. حلقه‌ی هسترزیس را می توان با قراردادن نمونه در یک مغناطیس سنج و پاسخ ماده به میدان مغناطیسی اعمالی (H) اندازه گیری کرد.

- حلقه هیستریزیس. کمیت‌های مختلفی، مانند اشباع مغناطیسی، مغناطیس باقی مانده و نیروی بازدارندگی، از حلقه هیستریزیس به دست می‌آید. اشباع مغناطیسی (M_S) مقدار مغناطیس‌شدگی را وقتی که همه دو قطبی‌ها در جهت میدان مغناطیسی اعمالی مرتب شده‌است، نشان می‌دهد. مغناطیس باقیمانده (M_r)، مغناطیس‌شدگی نمونه در میدان مغناطیسی صفر و نیروی بازدارندگی (H_c)، نیروی از میدان مغناطیسی است که برای تغییر مغناطیس‌شدگی باقیمانده نیاز است. انحراف میدان (H_E) مقدار جابه‌جایی از مرکز حلقه هیستریزیس را نشان می‌دهد.

در شکل ۴-۱۹، منحنی هیستروزیس یک ماده‌ی فرومغناطیس نشان داده شده‌است. در این شکل، تغییرات مغناطیس کل نمونه M بر حسب شدت میدان DC اعمالی (H) نشان داده شده‌است. ابتدا با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی، M هم افزایش می‌یابد تا جایی که به نقطه‌ی اشباع M_s برسد. با کاهش میدان اعمالی از نقطه‌ی اشباع، M به همان مقدار اولیه‌ی خود نمی‌رسد بلکه در نقطه‌ی بالاتری از میدان کاهش یافته قرار می‌گیرد. این وضعیت «پسمانده» نامیده می‌شود.



شکل ۴-۱۹. منحنی هیستروزیس یک ماده فرومغناطیس

جایی که به نقطه‌ی اشباع M_s برسد. با کاهش میدان اعمالی از نقطه‌ی اشباع، M به همان مقدار اولیه‌ی خود نمی‌رسد بلکه در نقطه‌ی بالاتری از میدان کاهش یافته قرار می‌گیرد. این وضعیت «پسمانده» نامیده می‌شود. علت این موضوع، به این است که حوزه‌هایی که با افزایش میدان همسو شده‌است، با کاهش آن به جهت‌گیری اصلی خود باز نمی‌گردد. وقتی که میدان مغناطیسی اعمالی (H) به صفر می‌رسد، آهنربا هنوز مغناطیسی دارد که مغناطیس پسماند (M_r) نام دارد. همان‌طور که شکل (۴-۱۹) نشان می‌دهد به‌منظور از بین بردن مغناطیس پسماند باید میدان H_c در خلاف جهت میدان اولیه اعمال شود. این میدان، میدان وادارنده نامیده می‌شود و موجب چرخش حوزه‌ها و برگشت آن‌ها به موقعیت‌های اصلی خود می‌شود. خواص منحنی مغناطیسی یک ماده‌ی فرومغناطیس، نقطه اتکایی قوی برای به‌کارگیری مواد مغناطیسی است.

در نمودار B-H مربوط به ماده فرومغناطیس از منحنی مربوط تا انتهای مرحله اشباع نقطه a در شکل به وجود می آید. اگر مقدار H به طور تدریجی کاهش یابد و به صفر برسد، نقطه b به دست می آید. وقتی که H صفر شود، چگالی شار در هسته صفر نشده و با وجود اینکه نیروی محرکه مغناطیسی از هسته برداشته می شود، هسته مقداری از خاصیت مغناطیسی خود را حفظ می کند. به این خاصیت مغناطیسی پدیدار شده پس از حذف H، پسماند مغناطیسی گویند.

. اگر جهت جریان عوض شود و

در جهت منفی افزایش یابد، چگالی شار در هسته کاهش می یابد، تا اینکه در مقدار خاصی از H چگالی شار در هسته صفر می شود. به آن مقدار از H که مورد نیاز است تا چگالی شار در هسته صفر شود نیروی خشی کننده یا برگشت دهنده قهری گویند.

از ویژگی‌های حلقه هیستریزیس این است که حلقه نسبت به مرکز مختصات H-B متقارن است. جهت غیرمغناطیس ماده فرومغناطیس که خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است، باید در حلقه‌ی مغناطیس‌شوندگی قرار داده شود. حداکثر چگالی شار ایجادشده در یک ماده فرومغناطیس تابع درجه حرارت است، هرچه درجه حرارت بیشتر شود، حداکثر چگالی شار کاهش می‌یابد. به‌طوری که مواد فرومغناطیس در دمای خاصی، خاصیت فرومغناطیسی خود را از دست می‌دهد. این نقطه به دمای کوری معروف است. شکل منحنی هیستریزیس بیان‌کننده نوع کاربرد ماده است. مساحت حلقه، انرژی مصرف‌شده یا ذخیره‌شده در هسته را مشخص می‌کند. در مدارهای مغناطیسی که میدان مغناطیسی متناوب بوده و مرتباً محو می‌شود انرژی ذخیره‌شده به‌صورت گرما تلف می‌شود. این موضوع به‌عنوان افت هیستریزیس نامیده می‌شود. در کاربردهای صنعتی و محاسبات مربوط به مدارهای مغناطیسی از منحنی مغناطیس‌شوندگی استفاده می‌شود.

در اصل خواص مغناطیسی مواد می‌تواند از طریق جفت‌شدگی‌های مغناطیسی درک و کنترل شود. چنین جفت‌شدگی‌هایی رابطه‌ی نزدیکی با نوع ترکیب شیمیایی و ساختار مغناطیسی مواد دارد. ولی هنوز رابطه‌ی دقیق بین خواص مغناطیسی مواد، ترکیب شیمیایی آنها و ساختارهای بلورین آنها در سطح اتمی مشخص نیست. فاکتورهای مختلفی بر درک صحیح چگونگی تغییر حوزه‌های مغناطیسی در سطح اتمی توسط میدان‌های خارجی اعمالی و نیز خواص مغناطیسی و جفت‌شدگی مغناطیسی در سطح اتمی وجود دارد.

ساختار نانوذرات مغناطیسی، شامل حوزه‌های مغناطیسی یکتایی است. ساختارهای چند حوزه‌ای به دلیل اندازه‌ی کوچک آن‌ها از نظر انرژی غیرمطلوب است. بدون حضور دیوارهای حوزه‌ها، جفت‌شدگی مغناطیسی تراز اتمی مستقیماً با خواص مغناطیسی نانوذرات (مخصوصاً آنیزوتروپی بلورمغناطیسی) در ارتباط است. مطمئناً درک و کنترل خواص مغناطیسی نانوذرات، مکانیسم خواص مغناطیسی مواد، طراحی و کنترل آن را روشن خواهد ساخت. نانوذرات مغناطیسی، به دلیل کاهش حوزه‌های مغناطیسی و در نتیجه ایجاد خاصیت ابرپارامغناطیس آینده‌ی درخشانی دارد. خواص ابرپارامغناطیس نانوذرات مستقیماً تحت تأثیر آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات است.

خواص

آبرپارامغناطیس نانوذرات مستقیماً تحت تأثیر آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات است. هنگامی که خاصیت مغناطیسی نانوذرات در جهت محور آسان بلور است، مقدار انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی کمینه می‌شود. با استفاده از تئوری استونر-ولفارت، EA یک ذره‌ی تک حوزوی به صورت رابطه‌ی ۴-۹ است:

$$EA = KV \sin \theta \quad (۴-۹)$$

$$EA = KVSin\theta$$

(۹-۴)

که در آن، K دانسیته انرژی آنیزوتروپی، V حجم نانوذرات و θ زاویه‌ی بین جهت مغناطیسی و محور آسان نانوذرات است. در نانوذرات مغناطیسی کروی، آنیزوتروپی بلور مغناطیسی برابر با آنیزوتروپی مغناطیسی کل است. این آنیزوتروپی به‌عنوان سدی برای تغییر جهت مغناطیسی است. هنگامی که اندازه نانوذرات و یا فری مغناطیسی تا حد آستانه کاهش یابد، EA برابر با انرژی فعال‌سازی گرمایی (KBT) می‌شود. با وجود سد انرژی آنیزوتروپی کوچک، جهت مغناطیسی نانوذرات به راحتی توسط انرژی فعال‌سازی گرمایی و یا میدان مغناطیسی خارجی تغییر می‌کند. اگر انرژی گرمایی بیشتر از EA باشد، تمام جهات و ممنتوم مغناطیسی در جهات کاتوره‌ایی قرار می‌گیرند.

اساساً رفتار کلی نانوذرات مغناطیسی مانند اتم‌های اَبَرپارامغناطیس است. اگرچه نانوذرات هنوز خاصیت مغناطیسی کمی دارند هر ذره مانند یک اتم پارامغناطیس عمل می‌کند اما گشتاور مغناطیسی بزرگی دارد. چنین رفتاری، اَبَرپارامغناطیس نامیده می‌شود. در موادی با خاصیت اَبَرپارامغناطیسی، جهت مغناطیسی نانوذرات دائماً در حال تغییر است. دمایی که سد انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات بر انرژی فعال‌سازی گرمایی غلبه کند، دمای بلوکه نامیده می‌شود.

روش‌های فیزیکی بسیاری برای مطالعه‌ی نانوذرات مغناطیسی استفاده می‌شود. برای مثال، مغناطیس‌سنج تداخل کوانتومی ابرپارامغناطیس (SQUID)، اسپکتروسکوپی موزوایور، پراش نوترونی و میکروسکوپی لورنتز (هنگامی که اندازه‌ی بلور تا حد چند نانومتر کاهش می‌یابد). سه فاکتور مهم در این زمینه، اثر حجمی، اتم‌های سطحی و اثر آنیزوتروپی،

است. به دلیل تغییرات حجم، دو گذار بحرانی شامل، الف) گذار ذرات تک‌حوزوی به ذرات چندحوزوی، ب) گذار از فرومغناطیس به ابرمغناطیس، در نانوبلورهای مغناطیسی رخ می‌دهد.

که هر دو بر روی وادارندگی ذرات تأثیرگذار است. هنگامی که اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانو باشد، درصد اتم‌های سطحی افزایش می‌یابد. تقارن اتم‌های سطحی متفاوت از اتم‌های درون بلور است. به این ترتیب تمام خواص مغناطیسی نانومواد تحت اندازه‌ی آنها قرار می‌گیرد. آنیزوتروپی شکل، به راحتی در مقیاس نانومتری قابل درک است. برای مثال، نانوسیم‌های $10\text{nm} \times 1\text{nm}$ ، نسبت طول به قطرشان در حدود ۱۰۰ است. در نتیجه هنگامی که قطر سیم کمتر از حجم بحرانی باشد، سیم‌ها بدون حضور میدان خارجی، در طول محور سیم مغناطیس می‌شوند.

- **وادرندگی میدان:** در بین خواص مغناطیسی، وادرندگی، بیشترین تأثیر را از تغییر اندازه‌ی ذرات می‌پذیرد. برای ذرات کروی با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها، وادرندگی تا رسیدن به یک بیشینه افزایش می‌یابد و بعد از آن با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها، وادرندگی نیز کاهش می‌یابد. اندازه‌ی ذره (R_m) با بیشینه‌ی وادرندگی مرتبط است که با تغییر سیستم نانومواد، وادرندگی نیز تغییر می‌کند. در اکثر آلیاژها، R_m از چند ده تا چندصد نانومتر متغیر است. بیشینه وادرندگی به اندازه‌ی دانه‌ها در جایی که نانوذرات تک‌حوزه شود، وابسته است. بیشترین وادرندگی در نانوسیم‌هایی با قطر ۱۰ تا ۳۰nm و طول تقریباً یک میکرومتر مشاهده شده است.