

روشهای آنالیز و شناسایی ترکیبات نانو

- روشهای آنالیز میکروسکوپی

- روشهای آنالیز غیر میکروسکوپی

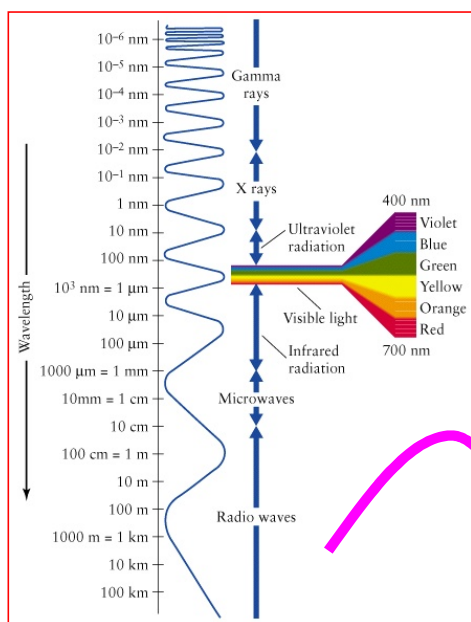
روشهای آنالیز میکروسکوپی

- انواع میکروسکوپ از نظر نوع آشکارساز
- ۱- میکروسکوپ های الکترونی
 - میکروسکوپ الکترونی روبشی
 - میکروسکوپ الکترونی عبوری
- ۲- میکروسکوپ نوری
 - میکروسکوپ نوری عبوری
 - میکروسکوپ نوری بازتابی (صنعتی)
- ۳- میکروسکوپ های پراب پوشی
- ۴- میکروسکوپ نیروی جانبی
- ۵- میکروسکوپ نیروی اتمی
- ۶- میکروسکوپ نیروی مغناطیسی
- ۷- میکروسکوپ تونلی پوشی
- ۸- میکروسکوپ میدان نزدیک نوری
- ۹- میکروسکوپ ولتاژ پوشی

ابزار مشاهده ای براساس قدرت بزرگنمایی

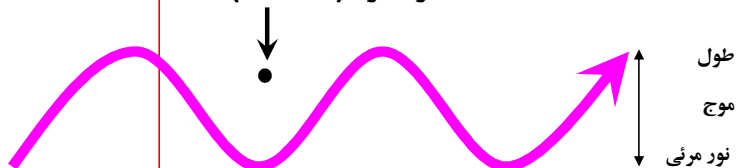
- چشم غیر مسلح می تواند تا حدود ۲۰ میکرون- را ببیند. برای درک بیشتر این اندازه در نظر داشته باشید که قطر مو ۵۰-۱۰۰ میکرون است.
- بزرگنمایی ذره بین عادی (۱۰۰ برابر)
- بزرگنمایی میکروسکوپ نوری کلاسیک (۱۰۰۰ برابر)
- بزرگنمایی میکروسکوپ الکترونی (۱,۰۰۰,۰۰۰ برابر)

استفاده از نور برای دیدن



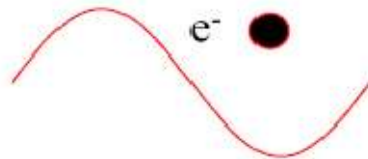
طول موج نور مرئی بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است. از آنجا که در فناوری نانو با ذرات در اندازه ۱ تا چند نانومتر و اتمها مواجهیم این طول موج نمی تواند بازتابشی از روی این ذرات داشته باشد و یا حتی ممکن است از بین ذرات عبور کند.

اندازه ذره (~20 nm)



استفاده از الکترون برای دیدن

- از رفتارهای موجی و الکترونی و تابعیت آنها با انرژی می توان در میکروسکوپهای الکترونی برای به تصویر کشیدن سطوح استفاده نمود.



تاریخچه میکروسکوپ الکترونی

- در سال ۱۹۲۵ دانشمندی به نام لویی دوبروی به الکترون که ذره‌ای بودن آن قبلاً به اثبات رسیده بود، طول موجی نسبت داد. این طول موج مقدار بسیار کمتری از طول موج نور مرئی دارد. در سال ۱۹۲۷ دانشمندانی از دو گروه تحقیقاتی به تجربیاتی از پدیده‌ای مشهور به تفرق الکترونی دست یافتند. این پدیده رفتار موجی الکترون‌ها را تأیید کرد. دیری نگذشت که ایده طراحی یک میکروسکوپ الکترونی شکل گرفت. اصطلاح میکروسکوپ الکترونی برای اولین بار در مقاله‌ای که آقایان نول و روشکا در سال ۱۹۳۲ به چاپ رساندند، به کار رفت. در این مقاله ایشان موفقیت خود را در زمینه لنزهای الکترونی توضیح دادند و همچنین تصاویری را که توسط میکروسکوپ ابداعی خود تهیه کرده بودند، نمایش دادند. این کار قدم بزرگی بود که منجر شد روشکا دو سال قبل از وفات، به دریافت جایزه نوبل در سال ۱۹۸۶ مفتخر گردد. پس از آن، اولین نمونه تجاری این دستگاه در سال ۱۹۳۶ به بازار ارائه شد. این دستگاه ایرادات بسیاری داشت و اولین نمونه مورد قبول از TEM در سال ۱۹۳۹ عرضه شد. در اواسط دهه ۱۹۵۰ دانشمندانی به نام بولمن در سوئیس و هیرش در انگلستان به روش‌هایی برای نازک کردن نمونه‌های فلزی دست یافتند.

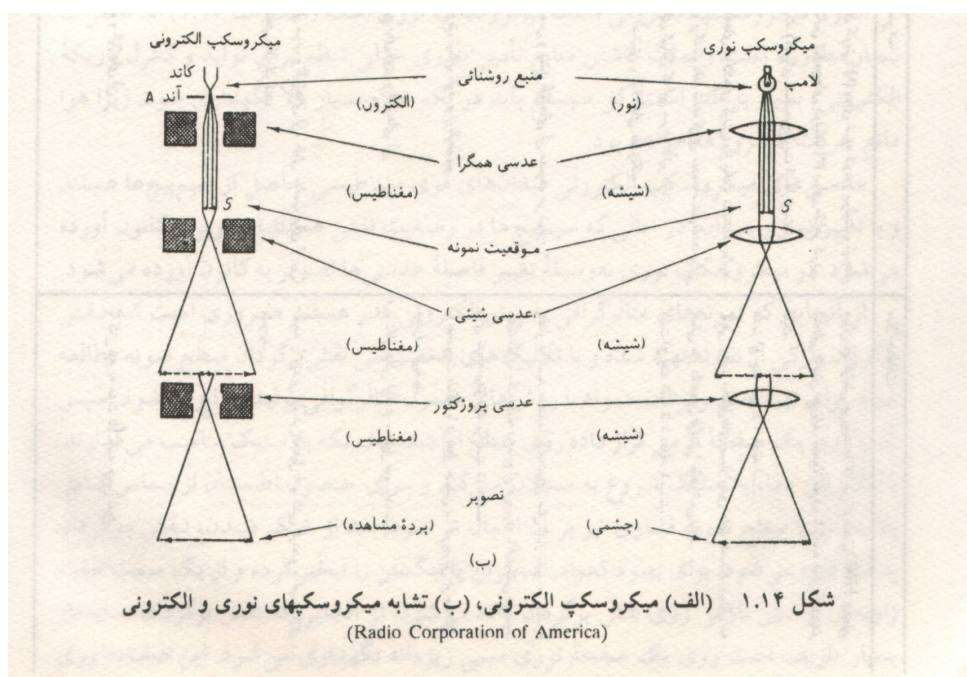
میکروسکوپ های نوری و الکترونی

- اصول میکروسکوپ های الکترونی مشابه میکروسکوپ نوری است . اما ظاهر آن بسیار متفاوت است و میکروسکوپ الکترونی بعلت داشتن منابع تامین نیروی خیلی منظم برای تولید و کنترل، بسیار بزرگتر است همچنین کل سیستم باید در یک خلا بسیار بالا نگهداری شود زیرا هوا مانع حرکت الکترونها خواهد شد.
- عدسی های میکروسکوپ الکترونی میدان های قوی مغناطیسی حاصل از سیم پیچ ها هستند و با تغییر نیروی میدان در حالی که سیم پیچ ها در وضعیت ثابتی هستند تصویر به کانون آورده می شود .
- در میکروسکوپ های نوری به وسیله تغییر فاصله عدسی تصویر به کانون آورده می شود.
- نکته: از آنجایی که نمونه های متالوگرافی به پر تو الکترونی کدر هستند ضروری است که نقش برگردان نازکی از نمونه تهیه شده و با تکنیک های مخصوصی نقش برگردان سطح نمونه مطالعه شود.

میکروسکوپ های نوری و الکترونی

- - در واقع میکروسکوپ الکترونی بر اساس قوانین نوری کار میکند و مانند تمام میکروسکوپها از دو عدسی شی و چشمی تشکیل شده ولی در این دستگاه به جای نور از شار الکترون (پرتوهای الکترونی پر انرژی) استفاده میگردد. از آنجاییکه طول موج تابش الکترون بسیار کوتاهتر است تصاویر بدست آمده دارای بزرگنمایی بیشتری نسبت به میکروسکوپهای نوری می باشند.
- در قسمت بالای لوله یک قطب منفی الکتریکی فلزی از جنس تنگستن نصب شده و این فلز با عبور جریان الکتریکی آنقدر داغ میشود که الکترون میتواند آزادانه از آن عبور و شارش کند.
- پرتوهای الکترونی در مسیر خود از روزنه های تعبیه شده در یک فلز عبور کرده و با عبور از لنزهای مغناطیسی بر روی شی مورد نظر تابانده شده و در نتیجه بازتاب نور تصویر شی دیده خواهد شد که میتوان آن را در کامپیوتر بوضوح ثبت نمود.

میکروسکوپ نوری و الکترونی



تفاوت میکروسکوپ نوری و الکترونی

میکروسکوپ‌های الکترونی	میکروسکوپ‌های نوری
عدسی‌ها از مواد فرو مغناطیسی و یک سیم پیچ مسی ساخته شده‌اند و با تغییر جریان در سیم پیچ، فاصله کانونی آنها تغییر می‌کند.	عدسی‌ها از شیشه ساخته شده‌اند و فاصله کانونی آنها ثابت است.
بزرگنمایی با تغییر فاصله کانونی عدسی‌ها انجام می‌شود.	بزرگنمایی با تغییر نوع عدسی که بر صفحه گردان نصب شده، انجام می‌شود.
منبع تشعشع روی آنها قرار دارد.	منبع تابش زیر آنها قرار دارد.
برای تصویرسازی از الکترون استفاده می‌کنند.	برای تصویرسازی از نور مرئی استفاده می‌کنند.
در خلاء کار می‌کنند (چرا که مسیر آزاد الکترون‌ها در هوا بسیار کم است)	در هر سیالی عمل می‌کنند.
به خاطر وجود خلاء موجودات زیستی در زیر میکروسکوپ می‌میرند.	انتخاب شی مورد آزمایش آزاد است.

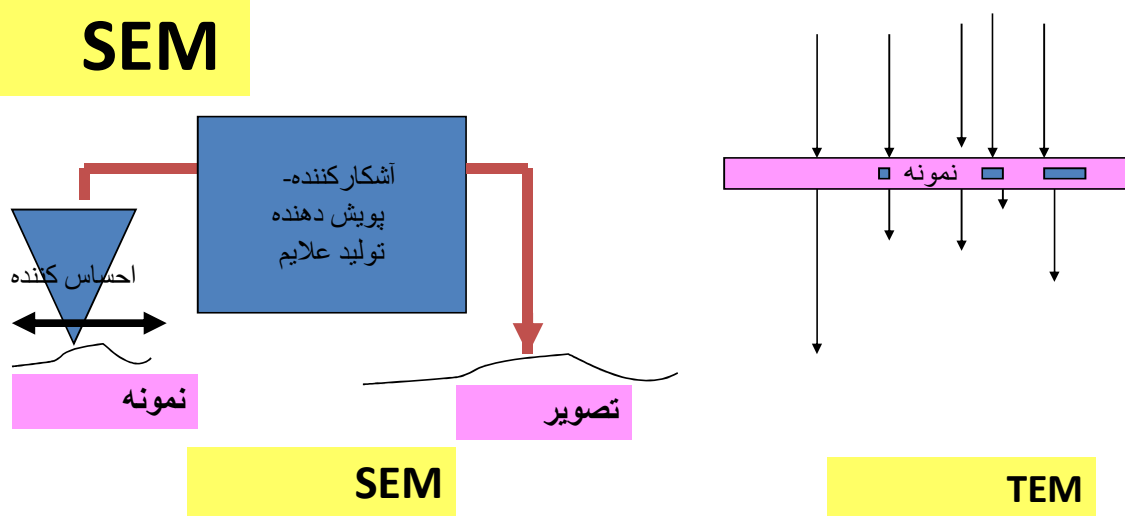
انواع میکروسکوپهای الکترونی

- میکروسکوپ الکترونی عبوری Transmission Electron Microscope

TEM

- میکروسکوپ الکترونی پویشی Scanning Electron Microscope

SEM



۱- میکروسکوپ پیمایشگر الکترونی: SEM

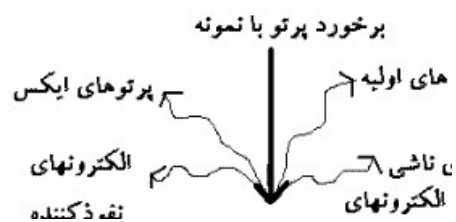
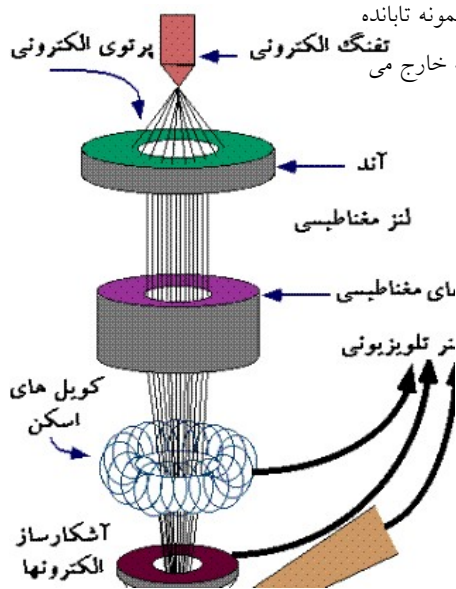
- میکروسکوپ پیمایشگر الکترونی که به آن Scanning Electron Microscope یا به اختصار SEM گویند یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می کند. ساخت SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه های بزرگتر را به سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه سبب می شود تا از نمونه الکترونیایی به سمت صفحه دارای بار مثبت رها شود که این الکترون ها در آنجا تبدیل به سیگنال می شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه ای از سیگنال ها را فراهم می کند که بر این اساس میکروسکوپ می تواند تصویری از سطح نمونه را بر صفحه کامپیوتر نمایش دهد. SEM اطلاعات زیر را در خصوص نمونه در اختیار میگذارد:
 - توپوگرافی نمونه: خصوصیات سطوح
 - مورفولوژی: شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم
 - ترکیب: اجزایی که نمونه را می سازند (این قابلیت در نوع FESEM امکان پذیر است که ترکیب SEM و XRD است).
- در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، یک پرتو الکترونی به نمونه می تابد.

SEM وسیله ای است که به کمک آن می توان تصویر بزرگتر از نمونه را با کمک الکترون های (به جای نور) خلق کرد. پرتویی از الکترون ها با کمک تفنگ الکترونی میکروسکوپ تولید می شود.

پرتوی الکترونی در خلاء به صورت عمودی از میکروسکوپ عبور می کند.

سپس با عبور از میدان های الکترومغناطیسی و لنزهای ویژه به صورت متمرکز به نمونه تابانده می شوند. به محض برخورد پرتو با نمونه، الکترون ها و اشعه های ایکس از نمونه خارج می شوند.

سپس آشکارسازها پرتوهای ایکس، الکترونهای اولیه و الکترونهای ناشی از برخورد الکترونهای اولیه با جسم را جمع آوری می کنند و آنها را به سیگنال مبدل کرده و به صفحه نمایش (مانند صفحه تلویزیون) منتقل می کنند و به این طریق تصویر نهایی تهیه می شود.



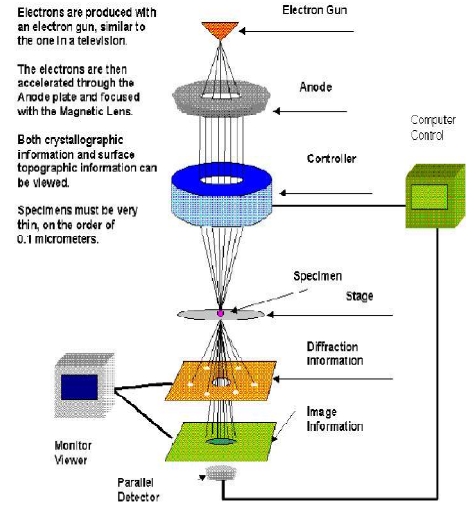
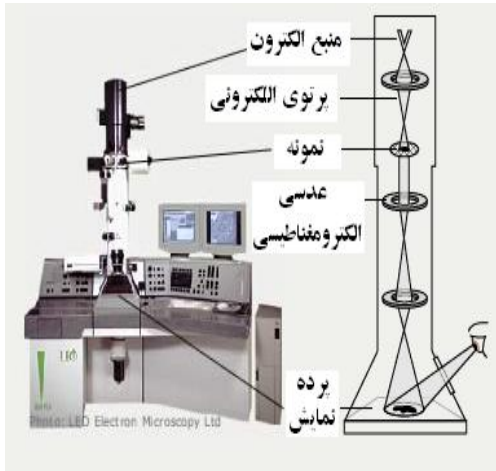
۲- میکروسکوپ انتقال الکترونی : TEM

در میکروسکوپ SEM الکترون اولیه پس از شلیک به سطح نمونه برخورد می‌کند و الکترون ثانویه از همان سطح نمونه خارج می‌شود و به سمت صفحه مثبت می‌رود و تبدیل به سیگنال می‌شود. در واقع در آن میکروسکوپ، نمونه مانند یک آینه عمل می‌کند که الکترون‌های ثانویه از همان سطحی خارج می‌شود که الکترون‌های اولیه وارد شده بودند (فقط با زاویه متفاوت).

میکروسکوپیهای TEM نیز همانند SEM از تکنیک شلیک الکترون‌ها به نمونه بهره می‌برند با این تفاوت که در میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM) پروتو الکترون‌هایی که به نمونه شلیک می‌شوند، از نمونه عبور می‌کنند و به یک پرده فسفری آشکارساز می‌خورند تا یک طرح از ساختار نمونه به ما ارائه دهند. به عبارت ساده‌تر TEM یک نوع پروژکتور نمایش اسلاید در مقیاس نانو است.

وضوح و دقت تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ انتقال الکترونی از پیمایشگر الکترونی بهتر است اما به سبب گران بودن آن و همچنین سخت‌تر بودن مراحل آماده‌سازی نمونه برای قرار گرفتن در زیر میکروسکوپ انتقال الکترونی، بیشتر از SEM استفاده می‌شود.

میکروسکوپ TEM



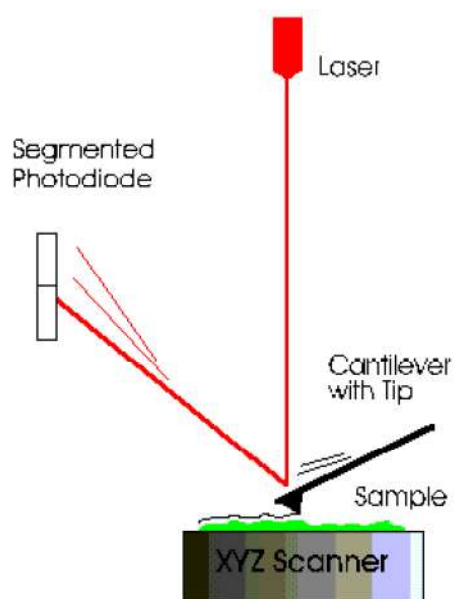
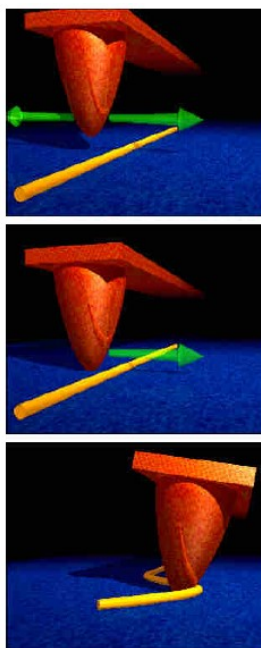
قوی ترین میکروسکوپ الکترونی

- قوی ترین میکروسکوپ الکترونی دنیا با نام پیکو در سال ۲۰۰۹ در مدرسه عالی فنی آخن در آلمان ساخته شده و توان نمایش ذراتی به اندازه ۵۰ پیکومتر (پنج صدم نانومتر) و تصاویری از اجزای اتم و حرکت اتم‌ها را دارد. این میکروسکوپ دو برابر دقیق تر از میکروسکوپی است که سال قبل در دانشگاه برکلی ساخته شده بود.

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

- اصول کلی کار AFM بدین صورت است که یک سوزن بسیار تیز و ظریف به نوک یک شیء با قابلیت ارتجاع به نام تیرک وصل شده و سر دیگر تیرک به یک بازوی پیزوالکتریک متصل شده است.
- از طرفی به هنگام مجاورت سوزن با سطح نمونه، نیرویی به سوزن وارد می شود که بزرگی و جهت آن وابسته به فاصله نوک سوزن از سطح و همچنین نوع سطح است. نیروی ناشی از سطح باعث خم شدن تیرک می شود و باریکه لیزر در صفحه عمود بر افق جابه جا می شود. در نتیجه با آگاهی از میزان خمیدگی تیرک توسط دیودهای نوری و از طرفی معلوم بودن مکان انتهایی تیرک، موقعیت فضایی سوزن مشخص می شود. از سوی دیگر میزان خمیدگی تیرک بیانگر فاصله سوزن از سطح است که با توجه به مشخص بودن موقعیت فضایی سوزن، موقعیت فضایی سطح تعیین می شود.

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)



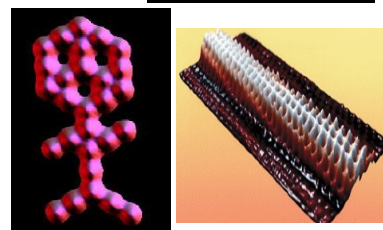
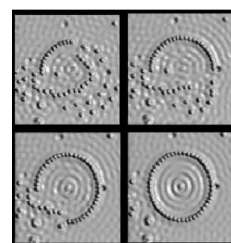
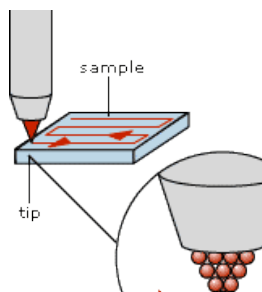
میکروسکوپ تونل زنی پیمایشگر (STM)

- اگر بخواهید از سطحی تصویر برداری کنید که الکتریسیته را عبور می‌دهد لازم است تا از میکروسکوپ پیمایشگر تونلی استفاده کنید. این میکروسکوپ‌ها شباهت زیادی به میکروسکوپ‌های نیروی اتمی (AFM) دارند در این میکروسکوپ‌ها از نوعی جریان الکتریسته استفاده می‌شود که زمانی که نوک در مجاورت سطح رسانا و در فاصله یک نانومتری از آن حرکت می‌کند، برقرار می‌شود. در این زمان جریان شروع به انتقال از سطح به نوک می‌کند. توجه داشته باشید که بین نوک و سطح فاصله وجود دارد و الکترون‌ها از یک سد انرژی عبور می‌کنند (به این فرآیند اصطلاحاً تونل زنی گفته می‌شود) در حین تونل زنی اگر جریان ثابت باشد تغییرات فاصله نوک تا نمونه اطلاعات سطح را به ما می‌دهد. اگر هم فاصله نوک و نمونه را ثابت نگه داریم تغییرات جریان تونل زنی اطلاعات سطح را به ما خواهد داد. اینکه از کدام مد یا حالت استفاده کنیم به شرایط نمونه و خواسته‌های ما ربط دارد. معمولاً در حالتی که سطح نمونه نامنظم باشد از مد جریان ثابت استفاده می‌شود و زمان بیشتری را به نسبت مد ارتفاع ثابت لازم دارد.

میکروسکوپ تونل زنی پیمایشگر



نمایی از میکروسکوپ STM



تصاویر تهیه شده با STM

میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM= Magnetic force microscopy)

- میکروسکوپ نیروی مغناطیسی جهت مطالعه خواص مغناطیسی موضعی بکار رفته و تغییرات نیروی مغناطیسی را در سطح نمونه بررسی می کند. همچنین می توان از این میکروسکوپ جهت به تصویر کشیدن ساختار حوزه های مغناطیسی ایجاد شده بطور طبیعی یا مصنوعی در مواد مغناطیسی، استفاده نمود.
- بر اساس دانش بدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی، در سال ۱۹۸۷ میلادی، معرفی شد.
- جهت مطالعه خواص مغناطیسی موضعی و تغییرات نیروی مغناطیسی در سطح نمونه، از میکروسکوپ نیروی مغناطیسی استفاده می شود که در آن میدان مغناطیسی ایجاد شده توسط نمونه، به وسیله سوزنی که با لایه ای نازک از مواد فرومغناطیس و مغناطیس پوشیده شده است، اندازه گیری می شود. در این میکروسکوپ ها، اگر سوزن به سطح نمونه نزدیک باشد (ناحیه دینامیکی استاندارد AFM)، تصویر عمدتاً توپوگرافی است و با افزایش فاصله سوزن، تأثیرات مغناطیسی غالب می شود. بنابراین جهت تهیه نقشه میدان مغناطیسی خارج شده از نمونه، باید میکروسکوپ در حالت غیرتماسی کار کند.

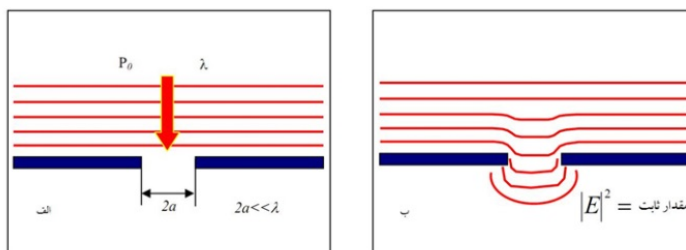
میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک (SNOM)

- میکروسکوپ‌های نوری روبشی میدان نزدیک، زیرمجموعه دیگری از مجموعه بزرگ میکروسکوپ‌های پروبی روبشی هستند که در آنها از یک منبع نوری کوچک با طول موجی کمتر از طول موج نور برای پروب (کاوشگر) روبش‌کننده استفاده می‌شود. در این نوع از میکروسکوپ‌ها، با استفاده از یک فیبر نوری نوک تیز و از طریق بهره‌گیری از روشی که در آن امواج نوری تداخل مخرب ندارند، امکان مطالعه انواع محیط‌ها وجود دارد. پروب در ارتفاعی حدود چند نانومتر بالای سطح نمونه حرکت کرده و پس از روشن کردن آن توسط چشمه نور با ابعاد زیر طول موج نور مرئی، در محدوده میدان نزدیک تصاویری با رزولوشن (قدرت تفکیک) بسیار بالاتر از حد پراش، به دست می‌آید.



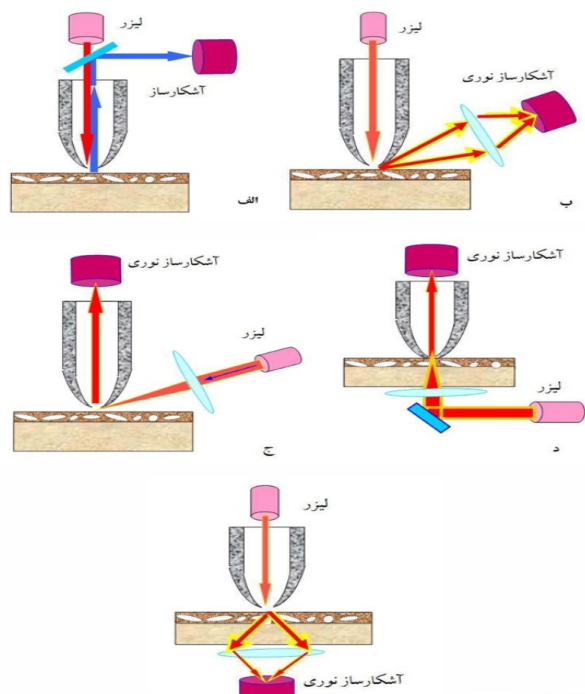
شکل 1- میدان نزدیک و میدان دور در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک [6]

اساس تولید دستگاه میکروسکوپی میدان نزدیک، بر پایه پدیده عبور نور از میان دیافراگمی با اندازه کوچک‌تر از طول موج نور از دریچه‌هایی با قطری بسیار کمتر از طول موج تابشی، است. در طی عبور نور از میان یک دریچه با اندازه کوچک‌تر از طول موج نور، پدیده‌های گوناگونی مشاهده شده است. میدان الکترومغناطیسی نزدیک دریچه نیز ساختار پیچیده‌ای دارد، بدین صورت که در ناحیه میدان نزدیک میدان الکترومغناطیسی موضعی به طور ناپایدار و میرا، و نه پیش رونده، ایجاد می‌شود. در ناحیه میدان دور، تنها مدهای تابشی مشاهده می‌شود. چنانچه ذره مورد بررسی، دقیقاً پشت یک دریچه در ناحیه میدان نزدیک واقع شده باشد، به علت برهمکنش مدهای ناپایدار و میرا با نمونه، مقداری از انرژی میدان الکترومغناطیسی به مدهای تابشی انتقال می‌یابد که شدت آن به وسیله یک آشکارساز نوری، قابل ضبط خواهد بود. بنابراین تصویر میدان نزدیک به وسیله روبش نمونه با دیافراگم معرفی شده و توسط ثبت و ضبط نحوه توزیع شدت تابش نور به عنوان یک تابع دو بعدی از موقعیت دیافراگم $I(x,y)$ می‌تواند شکل گیرد.



شکل 2- الف) عبور نور از میان یک دریچه با اندازه زیر طول موج واقع در یک پرده، ب) خطوط شدت ثابت تابش نوری در ناحیه دریچه زیر طول موجی [2]

حالت‌های مختلف دستگاه میکروسکوپی میدان نزدیک



- تشعشع الکترومغناطیسی ایجاد شده از دو قسمت میدان دور و میدان نزدیک تشکیل شده است. روش نوری کلاسیک، به محدوده میدان دور مربوط است. به قسمت تشعشعی میدان الکترومغناطیس نزدیک به منبع انتشار نور (محدوده فاصله کمتر از طول موج نور لازم برای روشن کردن سطح نمونه)، میدان نزدیک گفته می‌شود. میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک براساس استفاده از میدان نزدیک و غلبه بر محدودیت پراش به کار گرفته شده است. این کار با قرار دادن آشکارساز یا منبع نور (فیبر نوری)، در نزدیکی سطح نمونه و با فاصله‌ای کمتر از طول موج، انجام می‌گیرد. اجزای اصلی این میکروسکوپ‌ها شامل چشمه نور، فیبر نوری، آشکارساز و بلور پیزوالکتریک، کنترل‌کننده و نرم‌افزار است. رزولوشن عملی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، معمولاً حدود ۵۰ تا ۸۰ نانومتر است اما برای به دست آوردن وضوح بالا، بایستی قطر دریچه در ابعاد نانومتر و در فاصله کمتر از ۱۰ نانومتری سطح نمونه قرار گیرد.

روشهای آنالیز غیر میکروسکوپی

- روشهای طیف سنجی
- روشهای تعیین اندازه و با ذرات

روشهای طیف سنجی

- طیف سنجی اشعه ایکس

- بیضی سنجی

طیف سنج اشعه ایکس

- XRD یا همان پراش اشعه ایکس روشی قدیمی و پر کاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها است. در این روش از پراش اشعه ایکس توسط نمونه، جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک‌کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده است.

طیف‌نگاری فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

- در طیف‌نگاری فلورسانس اشعه ایکس، (XRF=X-ray Fluorescence Spectroscopy)، از روش طیف‌نشری اشعه ایکس برای تجزیه لایه‌های سطحی استفاده می‌شود. این تکنیک توانایی انجام آنالیز عنصری به صورت کیفی و نیمه کمی نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های معدنی را داراست. در اثر تابش اشعه ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه‌های مختلف اتم انجام می‌شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی اشعه ایکس است. طول موج خطوط طیفی نشر شده مبنای تجزیه کیفی عناصر و شدت پرتوها، متناسب با فراوانی یا کمیت عناصر موجود در نمونه است.

بیضی سنجی

- بیضی سنجی (Ellipsometry) روشی نوری است که برای مطالعه و بررسی لایه های نازک، ویژگی های نوری (ضریب شکست، ضریب جذب و توابع دی الکتریک) سطوح و فصل مشترک مواد استفاده می شود و می توان با استفاده از آن ضخامت، مورفولوژی، یکنواختی سطح، ریخت شناسی، کیفیت بلور، ترکیب شیمیایی و رسانایی مواد را ارزیابی کرد. در بیضی سنجی، معمولاً شکست نور بررسی می شود و ویژگی هایی مانند ضخامت نمونه، ضریب شکست و ویژگی های دی الکتریک، موجب تغییرات در حالت نور قطبیده می شود. در بیضی سنجی تغییراتی که نور قطبیده پس از بازتاب یا عبور متحمل می شود مورد مطالعه قرار می گیرد که با بررسی تغییرات قطبش نور بازتاب شده از نمونه، می توان در مورد لایه هایی که ضخامت کم تر از طول موج نور دارند، اطلاعاتی مانند ترکیب شیمیایی و رسانایی نیز به دست آورد.

- از روش بیضی سنجی در مطالعه اکسیداسیون نیمه-رساناها و فلزات در محیط های مختلف می توان استفاده کرد که می توان رشد لایه اکسید روی سطح را در محیط های گازی یا محیط های مایع بررسی کرد. این روش در مطالعه فرایند الکتروشیمی نیز استفاده می شود که با استفاده از بیضی سنج می توان فصل مشترک الکترو-الکترولیت را به طور هم زمان بررسی کرد. می توان بیضی سنجی را هم-زمان با سایر روش های اندازه-گیری الکتروشیمیایی (مانند ولتاژ - جریان و ظرفیت) انجام داد. فرایندهای الکتروشیمیایی مانند جذب یونی، اکسیداسیون آندی، خوردگی، غیر فعال سازی و جلا دادن الکتریکی را می توان با استفاده از بیضی سنج مطالعه و بررسی کرد. در صنعت نیمه رسانا، برای اندازه گیری ضخامت لایه هایی مانند اکسیدها و نیتريد ها روی سیلیکون به خصوص با ضخامت های کم تر از ۵۰۰ آنگستروم از روش بیضی سنجی استفاده می شود.
- یکی از کاربردهای بیضی سنجی در داروسازی و پزشکی است که واکنش آنتی ژن-آنتی بادی در لایه های نازک قابل بررسی است. از طرفی بیضی سنجی برای مطالعه آسیب های ناشی از تشعشع در جامدات، آسیب دیدگی مکانیکی سطوح نیمه رسانا و دی الکتریک کاربرد دارد.

روشهای تعیین اندازه و با ذرات

- اندازه‌گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر (SLS)
- روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS)
- پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (SAXS)
- زتامتر

اندازه‌گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر (SLS)

اندازه‌گیری ذرات با استفاده از روش پراکندگی استاتیک نور لیزر روشی براساس الگوی نور پراکنده شده بر روی آشکارساز است. این الگوی نور پراکنده شده مجموعه‌ای از الگوهای پراکندگی است که توسط هر یک از ذرات ایجاد می‌شود. به وسیله این الگوی پراکندگی می‌توان اطلاعاتی از اندازه ذرات به دست آورد. این روش آنالیزی روشی سریع، نسبتاً ارزان و غیرمخرب برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات است. این روش برای اندازه‌گیری ذراتی که اندازه آن‌ها بیش از ۱۰ میکرومتر است، کاربرد دارد.

• پراکندگی نور به صورت استاتیک یا (SLS= Static light scattering) در گروه الاستیک و پراکندگی نور به صورت دینامیکی (DLS= Dynamic light scattering) در گروه شبه الاستیک قرار دارند. در روش پراکندگی نور استاتیک، اطلاعات در مورد اندازه ذرات از ویژگی‌های شدت الگوی پراکندگی در زوایای مختلف حاصل می‌شود. در حالی که در روش پراکندگی نور دینامیکی، اندازه ذرات با استفاده از ارتباط بین متغیرهای شدت نور و حرکت براونی ذرات تعیین می‌شود.

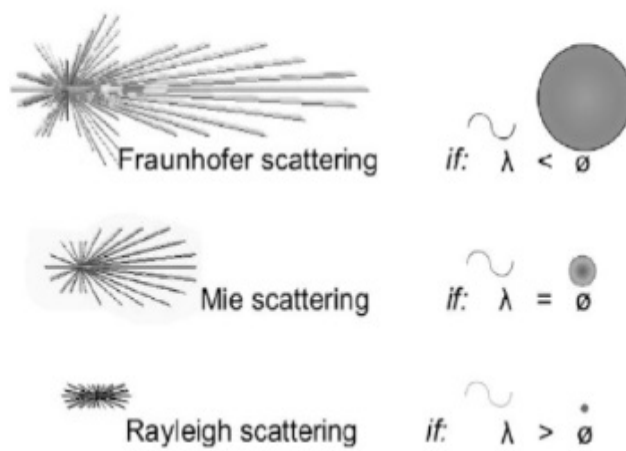
- دستگاه‌هایی که براساس پراش نور عمل می‌کنند، بر پایه سه اصل کلی استوار هستند:

۱. ذراتی که نور را پراکنده می‌کنند، کروی هستند.

۲. برهمکنشی بین نور پراکنده شده از ذرات مختلف وجود ندارد (به عبارت دیگر، پراکندگی مضاعف وجود ندارد).

۳. الگوی پراکندگی در آشکارساز، مجموع الگوهای پراکندگی است که توسط هر ذره در اثر برهمکنش با نور برخوردی حاصل می‌شود.

- به منظور توضیح پراکندگی نور از ذرات کروی، مدل‌های اپتیکی مورد نیاز هستند. راه حل پراکندگی نور توسط ذرات کروی با اندازه‌های مختلف بر اساس تقسیم‌بندی زیر است:
 - زمانی که قطر ذره از طول موج برخوردی بسیار بزرگ‌تر باشد ($d \gg \lambda$)؛ در این حالت از مدل Fraunhofer استفاده می‌شود.
 - زمانی که قطر ذره قابل مقایسه با طول موج برخوردی باشد؛ از مدل Mie استفاده می‌شود.
 - و اگر قطر ذره از طول موج برخوردی بسیار کوچک‌تر باشد ($d \ll \lambda$)؛ در این حالت از مدل Rayleigh استفاده می‌شود.
- در رابطه Rayleigh قطر ذرات ۰.۱ طول موج است. مدل Fraunhofer زمانی است که اندازه ذرات حدود ۵-۶ برابر از طول موج نور برخوردی بزرگ‌تر باشند. در عمل طول موج دستگاه‌ها ۸۰۰-۶۳۳ نانومتر است و بنابراین فقط برای ذرات بزرگ‌تر از $\frac{4}{8}$ میکرومتر می‌توان از تقریب Fraunhofer استفاده کرد. ذراتی که از این مقدار کوچک‌تر هستند با تئوری Mie آنالیز می‌شوند.



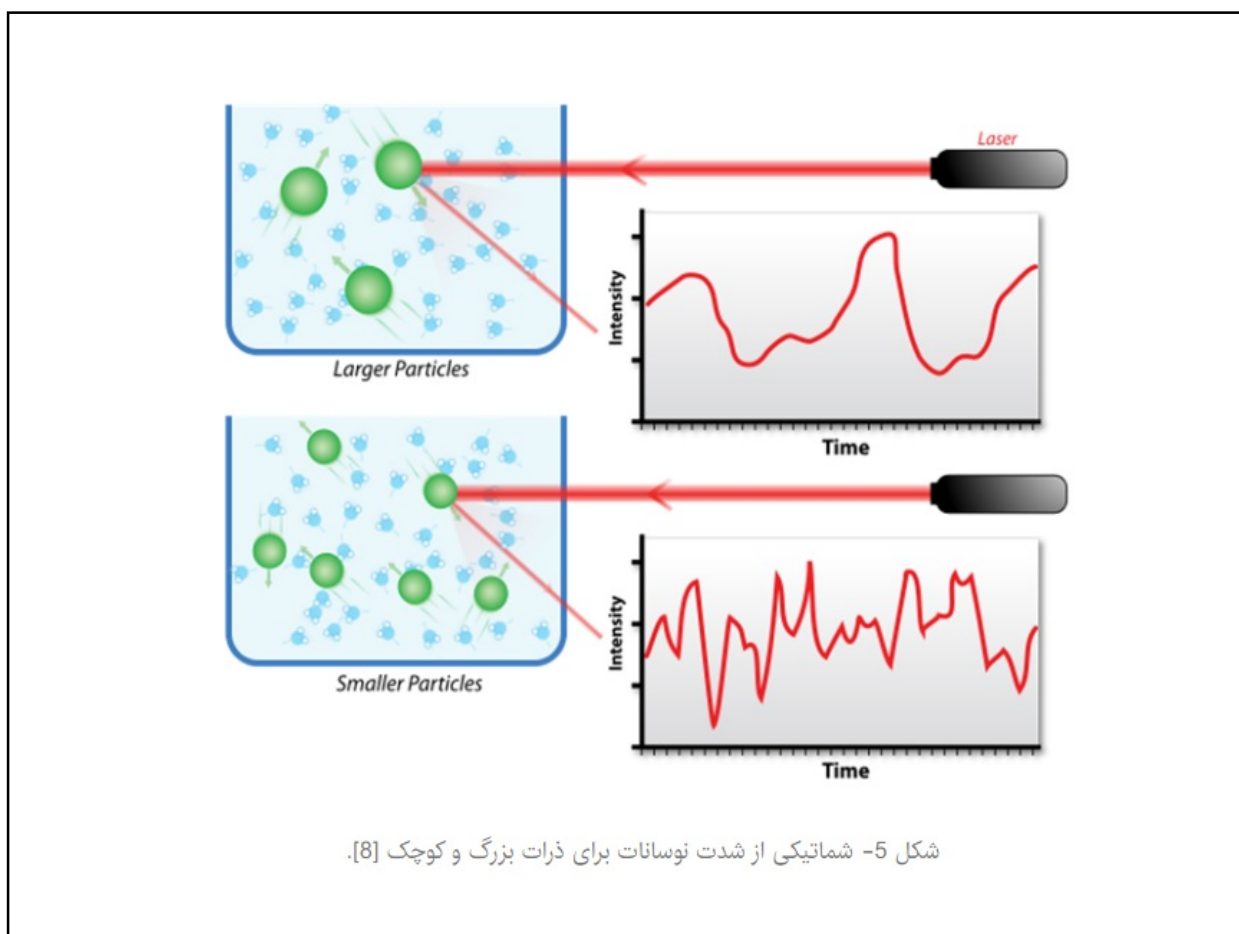
شکل 3- الگوهای پراکندگی نور در برخورد با ذره [4].

روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS)

- پراکندگی نور دینامیکی روشی فیزیکی است که برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول ها و سوسپانسیون استفاده می شود. این روش غیرمخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به کار می رود. در فناوری های اخیر، ذراتی با قطر چند نانومتر نیز با این روش قابل اندازه گیری هستند. این روش به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد. نور پراکنده شده بوسیله نانوذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می کند که می تواند به قطر ذره ارتباط داده شود.

- در یک محلول، برخورد ذرات و مولکول های کوچک با مولکول های حلال، منجر به حرکت تصادفی مولکول ها می شود. حرکت ذرات کوچک در یک سیال، حرکت براونی نامیده می شود. هر ذره در سوسپانسیون، دائماً در حال حرکت است و حرکتش به ذرات دیگر مرتبط نیست. مشاهده ذرات بزرگ تر در مقایسه با ذرات کوچک تر نشان می دهد که در دمای ثابت، ذرات بزرگ تر بسیار آهسته تر حرکت می کنند.
- اگر به یک ذره کوچک، یعنی ذراتی که اندازه آن ها در مقایسه با طول موج نور کوچک باشد (کوچک تر از ۲۵۰ نانومتر) نور لیزر تابیده شود، ذره، نور را در تمام جهات پراکنده می سازد.
- هنگامی که پرتو لیزر با فرکانس معین به ذرات متحرک برخورد کند، نور با فرکانس متفاوت پخش شده و در فاز نور پخش شده نوسان ایجاد می شود. میزان تغییر در فرکانس نور پخش شده با اندازه ذرات ارتباط دارد و برای تعیین اندازه ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. در سرعت متوسط بیشتر، ذرات کوچک تر تغییر بیشتری را در فرکانس نور ایجاد می کنند.

- شدت نوسان نور پخش شده با استفاده از یک آشکارساز مناسب قابل اندازه گیری است. شدت نوسان نور پخش شده مستقیماً به سرعت نفوذ مولکول در حلال بستگی دارد و با دانستن ویسکوزیته محیط، شدت این نوسانات برای تعیین قطر نمونه مورد استفاده قرار می گیرد. قطری که در این روش اندازه گیری می شود، قطر هیدرودینامیکی نمونه نامیده شده و نشان دهنده چگونگی نفوذ ذرات در سیال است.
- قطر بدست آمده با این روش، مربوط به کره ای با ضریب انتقالی معادل ذره مورد اندازه گیری است. ضریب نفوذ انتقالی به اندازه ذره، ساختار سطحی، غلظت و نوع یون های موجود در محیط بستگی دارد، این بدین معناست که اندازه بدست آمده با این روش می تواند بزرگ تر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد.



پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (SAXS)

- پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (- Small Angle X-ray Scattering (SAXS)، تکنیکی غیر مخرب و سریع است که معمولاً برای مشخصه یابی توزیع اندازه ذرات پخش شده در محیط مایع یا توزیع اندازه ذرات و حفره ها در نمونه هایی که به صورت لایه نازک، لایه ضخیم، توده متخلخل و پودر هستند؛ استفاده می شود. این آنالیز معمولاً در پیکربندی عبوری که پرتو ایکس از میان ماده عبور می کند انجام می شود اما در نمونه های لایه نازک، به دلیل جذب به وسیله زیرلایه، سیگنال های پراکنده شده از لایه نازک ضعیف اند و شناسایی آنها دشوار است، بنابراین بایستی از پیکربندی بازتاب استفاده کرد.

- پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (- Small Angle X-ray Scattering)
(SAXS) روشی برای ارزیابی توزیع اندازه ذرات یا حفره های نانومتری پخش شده در نمونه مورد بررسی است. با استفاده از این تکنیک می توان توزیع اندازه ذرات یا توزیع اندازه حفره های مواد به صورت های مختلف مانند بی شکل (Amorphous materials)؛ بلوری و ماکرومولکول هایی مانند مولکول های پلیمری را برای افت و خیزهای چگالی الکترونی که در نمونه روی می دهد، محاسبه کرد که با تجزیه و تحلیل شدت پرتو ایکس پراکنده شده در محدوده زاویه ای ۰.۱ تا حدود ۵ درجه این امر امکان پذیر است. ناهمگنی های موضعی در مواد بی شکل؛ ذرات کلوئیدی و ذرات کلوخه شده با استفاده از این تکنیک قابل شناسایی است.

- با استفاده از SAXS و مدل های ساختاری می توان نظم بلند برد و فاصله میان ذرات را در مجموعه ای از مولکول های پلیمری تعیین کرد. این روش، روشی غیر مخرب است که با استفاده از آن می توان نمونه هایی را که در برابر نور مرئی شفاف نیستند را مطالعه کرد. SAXS می تواند ذرات یا حفره هایی با اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را شناسایی کند، هر چند برای ذرات با اندازه های خارج از این بازه نیز قابل استفاده است. با استفاده از آن اندازه ذرات با اندازه های ۱ تا ۱۰ نانومتر را می توان با دقت بیشتری تعیین کرد. با در نظر گرفتن شکل ذرات یا حفره ها می توان اندازه متوسط را به دست آورد. در کنار تعیین اندازه، توزیع اندازه و شکل ذرات؛ با استفاده از SAXS می توان نسبت سطح به حجم نمونه را نیز تعیین کرد.

- مواد مورد مطالعه در SAXS می توانند جامد، مایع یا موادی باشند که شامل حوزه های جامد، مایع یا گاز هستند. نه تنها ذرات، بلکه ساختارهای منظم را نیز می توان با استفاده از آن بررسی کرد. تکنیک SAXS نیاز به آماده سازی خاصی ندارد و در دمای اتاق قابل انجام است و در مورد نمونه هایی که به صورت لایه هستند می توان آنها را به طور مستقیم در دستگاه قرار داد و ارزیابی کرد. همچنین این آنالیز در مدت کوتاهی در حد چند دقیقه پایان می یابد. با استفاده از SAXS می توان هم نمونه هایی که توزیع اندازه باریک (monodisperse) و هم نمونه هایی که توزیع اندازه آنها مختلف (polydisperse) است را بررسی کرد. در نمونه های با توزیع باریک اندازه، شکل و ساختار داخلی ذرات قابل تعیین است و در نمونه های با توزیع اندازه مختلف (polydisperse) با فرض هم شکل بودن تمامی ذرات؛ توزیع اندازه قابل محاسبه است.

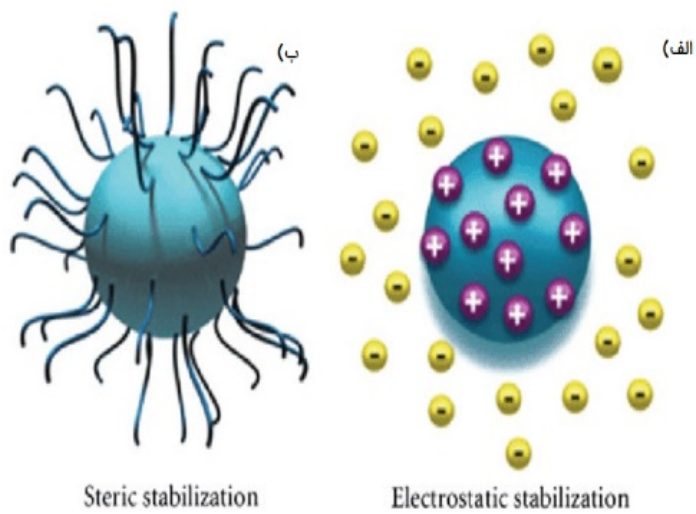
جدول 1- مقایسه میان روش های مختلف ارزیابی توزیع اندازه ذرات.

معایب	مزایا	روش
تخمین متوسط اندازه ذرات به دلیل تعداد زیاد ذرات دشوار استو برای ذرات کوچک تر از ۲ نانومتر تخمین توزیع ذرات نیاز به پردازشگرهای ویژه ای دارد.	تصویر واقعی از شکل ذرات را نشان می دهد.	میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM
دمای اندازه گیری و غلظت بر نتایج اثر می گذارد.	محدوده وسیعی از اندازه ذرات از ۱ نانومتر تا ۶ میکرومتر قابل ارزیابی است.	پراکندگی دینامیکی نور DLS
ذرات بایستی در حلال پخش شده باشند.	محدوده وسیعی از اندازه ذرات از ۱۵ نانومتر تا ۵۰۰ میکرومتر قابل ارزیابی است.	Laser Scattering Particle Size Analysis
ذراتی که در ماتریکس قرار داشته باشند قابل شناسایی نیستند.	نه تنها توزیع اندازه ذرات که دسته بندی اندازه ذرات نیز قابل انجام است.	Differential Mobility Analysis
تنها ذرات تا چند نانومتر را می توان بررسی کرد.	تعیین تعداد اتم های تشکیل دهنده یک ذره	Time-of-Flight Second Ion Mass Spectroscopy
در محاسبات بایستی شکل ذرات پراکنده کننده را در نظر گرفت.	روشی غیرمخرب و هر صورتی از نمونه قابل بررسی است.	SAXS

ز تا متر

- پتانسیل زتا برای درک و کنترل خواص سوسپانسیون‌های کلوئیدی بسیار حائز اهمیت است. عموماً می‌توان خصوصیات یک سوسپانسیون را با درک چگونگی برهم‌کنش کلوئیدها با یکدیگر شناسایی کرد. در برخی موارد لازم است برای جدا نگه داشتن ذرات از یکدیگر و ممانعت از تجمع آن‌ها، دافعه بین ذرات به حداکثر مقدار ممکن برسد، گاهی نیز هدفی کاملاً متفاوت دنبال می‌شود و با حذف یا کاهش نیروهای دافعه، تشکیل توده‌های بزرگ، تسریع شده و عمل صاف شدن آسان‌تر می‌شود. لازم به ذکر است با ایجاد تغییر در تعادل بین نیروهای دافعه و جاذبه بین ذرات، می‌توان ویسکوزیته محلول را تغییر داده و آن را تعدیل کرد.

- به دلیل اندازه بسیار کوچک کلوئید، نیروهای سطحی در مرز بین ذره و مایع بسیار مهم هستند. یکی از مهم‌ترین اثرات سطحی، الکتروستاتیک است ذرات کلوئید بار الکتریکی یکسانی داشته لذا نیروی دافعه الکتروستاتیک بین دو ذره مجاور ایجاد می‌شود. اگر بار به اندازه کافی بزرگ باشد، کلوئیدها به صورت جدا از هم و پراکنده در سوسپانسیون باقی می‌مانند. کاهش یا حذف این بارها اثر معکوس دارد. بنابراین ذرات کلوئیدی به راحتی تجمع کرده و از سوسپانسیون خارج می‌شوند. این تجمع باعث تغییر در خواص سوسپانسیون نیز می‌شود. بار الکتریکی ذرات با ایجاد تغییر در مایع سوسپانسیون قابل کنترل است. این تغییر و تعدیل شامل کاهش یا افزایش pH، تغییر در گونه‌های یونی درون محلول و استفاده از یک گونه فعال سطحی که به طور مستقیم به ذرات کلوئیدی اتصال یافته و خواص آن‌ها را دستخوش تغییر می‌کند، است.



شکل 6- الف) پایداری الکترواستاتیک، ب) پایداری به واسطه ممانعت‌های فضایی