

” بسم اللّٰہ الرحمن الرحیم ”

جزوی درس نانو ٹکنالوجی

تعمیر کنندہ :

ڈاکٹر ولیم ماڈرن پور دہلی

فصل اول: استنای با مواد نانو

نانو تکنولوژی طبقه بندی های مختلفی دارد، انجمن آکادمیک و مهندسی در انگلستان تعریف زیر را از آن ارائه کرده است:

علم نانو مطالعه پدیده ها و دست کاری مواد در مقیاس اتمی و مولکولی است، که در این مقیاس کوچک خصوصیات مواد با ویژگی های در مقیاس بزرگ متفاوت است، به این ترتیب نانو فناوری عبارت است از طراحی، سنتز، تولید و کاربرد ساختارها، طرح ها و سامانه ها با استفاده از کنترل شکل و اندازه مواد در مقیاس نانو.

تعریف عمومی: کنترل و دست کاری اتم ها و مولکول ها برای ساخت مواد جدید در مقیاس نانو.
نانو لفظی یونانی است به معنی کوتوله (کو تاو).

اگر چه اتم جدیدترین راکتار هم قرار دهیم یک نانو متر می شود، یا پنج اتم سیلیکون یک نانو متر می شود.
بروش های معمولی 50-5 نانومتر دارند و عرض DNA حدود 2 نانومتر است.

اولین بار ریچارد فاینمن (Richard Feynman) نانو را کشف کرد.

There is plenty of room in the bottom. خلیه میزها در آن پایین است!

خواص فیزیکی و شیمیایی نانو مواد با سایر مواد و ترکیبات متفاوت است، چون هر چه مواد کوچکتر شوند خواص آن ها

دگر دگر می شود. یا بانک (bulk) نمی باشد. اگر بزرگتر می توانیم این مواد را به صورت تکرار پذیر و با اندازه های معین

بزرگ کنیم، نگاه قدر به ساخت و تولید با ویژگی های (متن) و از قبل تعیین شده، خواهیم بود که در حالت های عادی

غیر ممکن است.

این کوکیز بودن ذرات موجب تفاوت مولکول و شود، در نتیجه تجمع این نانوذرات حول حلقه‌های خازنی العاده‌ای ایجاد می‌شود، از جمله حلقه‌های شیمایی، فیزیکی، مکانیکی، بیولوژیکی و غیره.

کوکیز از فاکتورهای مهم نانومواد است که نسبت سطح به حجم خیلی زیاد می‌شود، بنابراین از زیر سطح هم زیاد می‌شود. بنابراین برهم کنش‌های شیمایی و فیزیکی و ... نیز بیشتر می‌شود.

نانوتکنولوژی در عمل شامل سه رشته اصلی است: 1) مرطوب (Wet) 2) خشک (dry) 3) بی‌سایه یا تمیز

نانوتکنولوژی مرطوب: مربوط به هر کاربرد است که وابسته به آب و حیاتی و مطالعه سیستم‌های زیستی باشد. این

شخصه در برگرداندن کاربرد در علوم پزشکی، دارویی و زیست محیطی است. (بیونانوتکنولوژی)

نانوتکنولوژی خشک: مربوط به شیمی و فیزیک است و در واقع از علوم پایه شیمی و فیزیک مشتق می‌شود. این شخصه بیشتر

بر روی تشکیل ساختارهای کریستالین، پلیمر و دیگر عناصر می‌پردازد.

نانوتکنولوژی محاسباتی: به مطالعه مدل سازی یا شبیه سازی و ساختن ظاهر ساختارهای مجرید در مقیاس نانو می‌پردازد.

دوربین کلی برای سنتز نانومواد وجود دارد: 1) از بالا به پایین (top-down) 2) از پایین به بالا (bottom-up)

1. یک ذره در مقیاس نانک را آنقدر خرد می‌کنیم تا به مقیاس نانو برسیم.

2. در این روش از سطح اتم‌ها شروع کرده و ذرات را طوری کنار هم می‌چینیم که محصول در نهایت در مقیاس نانو باشد. این

کار توسط روش‌های مختلفی انجام می‌شود که در کل خود آرای (self-assembly) نامیده می‌شود. چون با انتخاب شرایط

مناسب ذرات را طوری کنار هم می‌چینیم می‌شوند که در حد نانو باشند.

یک نوع طبقه بندی نانومواد بر اساس اندازه آن‌هاست. در این نوع طبقه بندی نانومواد به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

1. صفر بعدی
2. یک بعدی
3. دو بعدی
4. سه بعدی

1. صفوحه‌بر (zero-dimensional material): اگر در هر بعد اندازه مواد کوچکتر از 20nm باشد جزو مواد صفوحه‌بر محسوب

من شود که به آن نقاط کوانتوم هم می‌گویند. نانو پارسیکل‌ها (nano particles) جزو این دسته مواد هستند.

این مواد معمولاً به صورت خوشه‌ها، اتم‌ها یا کلاستر (cluster) هستند که ابعاد آن‌ها بیشتر از 20nm نمی‌شود.

اگر این خوشه‌ها از تعداد کمی اتم تشکیل شده باشند به آن‌ها خوشه‌ها می‌گویند. گفته می‌شود این مواد نانوکریستال هم می‌گویند.

نانوکریستال‌ها نقاط کوانتوم هستند که اثرات اندازه کوانتوم را از خود بروز می‌دهند. در این مورد ابعاد هر چه اندازه کریستال

کوچکتر شود فاصله بین سطوح انرژی کمتری دارد و اندازه موثر باند ممنوعه افزایش می‌یابد. این موضوع بدین معنی است که یک

ماد با ترکیب شیمیایی و ساختار کریستال معین به صرف ابعاد فیزیکی خود می‌تواند دارای گستره وسیعی از اپتوالکترونیک باشد.

2. مواد تک بعدی (one-dimensional material): یکی از ابعاد این ذرات بیشتر از 20nm و دو بعد دیگر کمتر از

20 نانومتر باشد. این ذرات شامل نانوتیوب‌ها (nanotube) یا وایرهای (whiskers) نانومتری

(nanorode) ، نانوسیم (nano wire) یا سیم‌های کوانتوم هستند.

نسبت قطر به طول نانوسیم‌ها خیلی کمتر از نانومتریه‌هاست. نانوتیوب‌ها توخالی هستند.

نانوتیوب‌ها شامل چند دسته اند: 1. چند دیواره (multi walled nanotube) کشف در سال 1991 2. تک دیواره

(single walled nanotube) کشف در سال 1993

سه عامل مهم در خواص نانوتیوب‌ها موثر است: اندازه، ساختار، توپولوژی (شکل فضای سه بعدی)

کاربردهای نانوتیوب‌ها در نانو کامپوزیت‌ها و به عنوان فاز تقویت کننده می‌باشد.

کامپوزیت (composite): ترکیب چند ماده به صورت فیزیکی می‌باشد که از دو فاز تشکیل شده است: 1. فاز پیوسته

2. فاز ناپیوسته، معمولاً نانو پیوسته به عنوان تقویت کننده فاز پیوسته استفاده می‌شود. کامپوزیت کامپوزیت است.

SiO_2 و Al_2O_3 پلیمرهاں معدن هستند که می توانند به عنوان فاز پر پیوسته یا ناپیوسته استفاد شوند.

3. مواد دوبعدی (Two-dimensional material): دوبعدی از این ذرات بیشتر از 20nm است

و یک بعد آن ها کمتر از 20nm می باشد، لذا داران ساختارهای لایه ای یا ورقه ای مانند هستند. به عنوان مثال سیلیکات یا آلومینوم سیلیکات از جمله خاک رس (clay) از این مواد هستند.

4. مواد سه بعدی (Three-dimensional material): این ذرات در هر سه بعد دارای طول بیشتر از 20nm هستند

شکل آن ها می تواند کروی، مربعی یا بیضی باشد.

در حالت کلی مطابق تعریف دیگر ذره باید حداقل یکی از ابعادش زیر 100nm باشد. براساس این تعریف مواد سه بعدی

به سه دسته تقسیم می شوند: 1. نانوساختارها 2. نانوکریستال ها 3. نانوکامپوزیت ها

1. نانوساختارها (nano structure): کلیه ترکیباتی که اندازه دانه ها یا فازهای آن ها در حد نانومتر است در

حالت کلی به هم دارند که دارای دانه ها (با مرزهای کوچک و بزرگ) لایه ها و یا رشته های در حد نانومتر باشد، نانوساختار

گفته می شود. در واقع اجزای تشکیل دهنده آن ها می تواند ذره، دانه یا فاز باشد و اندازه هر کدام در حد نانومتر باشد.

دانه یا سلول عبارت است از اتم ها یا مولکول که به صورتی منظم در درون مکان ها خاص که آن ها را دانه می خوانند قرار می گیرند

مواد بلوری جامد نیز از سلول های زیر بنام دانه تشکیل شده اند. در درون هر دانه اتم ها در یک جهت خاص و در ردیف های

موازی چیده شده اند و تفاوت دو دانه مجاور هم در جهت گیری آن ها است.

به فضای خالی بین دانه ها مرز دانه گفته می شود.

2. نانوکریستال ها: این مواد فقط شامل بلور در کریستال هستند. و دانه ها در واقع کریستال ها هستند که به صورتی

در سطح نانودکتر هم قرار گرفته اند و به هم متصلند.

خواص این مواد با مواد به شکل (آمورف) یا مواد متداول درشت دانه متفاوت است. بنابراین کسر بزرگ این مواد
 تشکیل دهند. ماده بر روی مرز دانه ها و سطوح بلورها قرار می گیرند، و نسبت سطح به حجم بزرگ ایجاد می کنند.
 3. نانوکامپوزیت ها: در حالت کلی این دسته از مواد در سه گروه اصلی می باشند:

1. نانوکامپوزیت های زمینه فلزی (فاز پیوسته فلزی می باشد) 2. نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری (فاز پیوسته پلیمری می باشد)

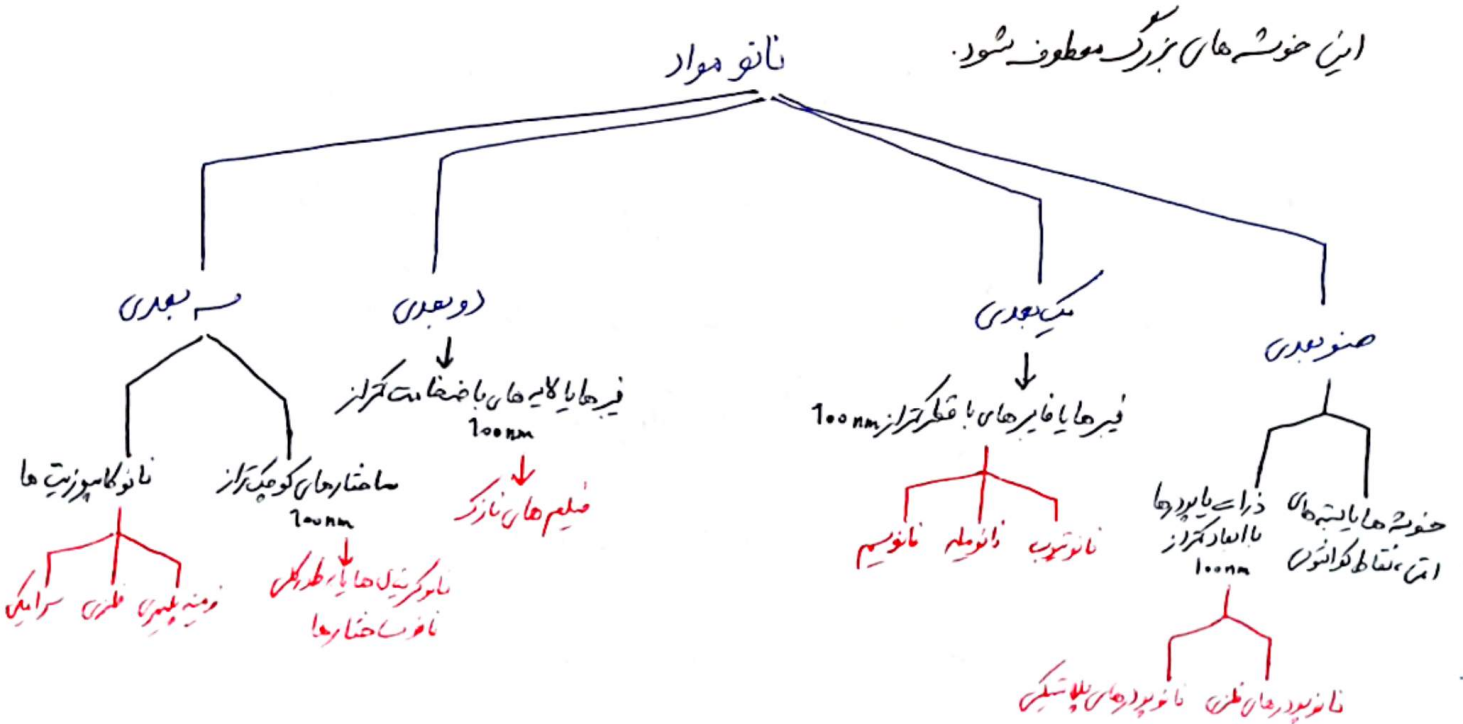
3. نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری (فاز پیوسته پلیمری می باشد)

فاز تقویت کننده، نانومتری در نانوکامپوزیت ها می تواند کریستال، نیمه کریستال، آمورف، غیر یونی و... باشد.

این ذکر است که به دلیل زیر بودن ذرات تقویت کننده، چسبیدن ذرات به یکدیگر و ایجاد خوشه ها بزرگ بسیار محتمل

است که بر خواص نانوکامپوزیت تولید می کنند. بنابراین لازم است در ساخت این کامپوزیت ها دقت و توجه ویژه ای به شکل

این خوشه ها بزرگ معطوف شود.



فصل دوم: روش‌های شناسایی کریستال - نانو مواد

- انواع میکروسکوپ‌های الکترونی:
- 1) Scanning Electron Microscopy (SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی
 - 2) Transmission Electron Microscopy (TEM) میکروسکوپ الکترونی عبوری
 - 3) Scanning - Transmission Electron Microscopy (STEM) میکروسکوپ الکترونی عبوری- روبشی
 - 4) Scanning probe Microscopy (SPM) میکروسکوپ پروب روبشی
 - a) Scanning - Tunelling Microscopy (STM) میکروسکوپ روبشی- تونل
 - b) Atomic Force Microscopy (AFM) میکروسکوپ نیروی اتمی

روش‌های میکروسکوپ‌ها توانند الکترون یا نوری باشند. در روش نوری یک پرتو نوری به جسم تابیده می‌شود و بزرگنمایی با استفاده از عدسی‌ها انجام می‌گردد. در این روش ماکروسکوپی بزرگنمایی 1400 می‌باشد. عدسی‌ها در این روش‌ها از جنس CaF_2 هستند.

در روش الکترونی لیزیک تابش و عدسی‌ها استفاده می‌شود. ولی تفاوت این روش‌ها با روش‌های نوری تفکیک و بزرگنمایی خیلی

بیشتر می‌باشد. عدسی‌ها در این روش‌ها از جنس سیم پیچ می‌باشند. قدرتهای تفکیک میکروسکوپ‌های نوری تا $200nm$ ($0.2\mu m$)

است، در حالی که میکروسکوپ‌های الکترونی دارای قدرتهای تفکیک تا یک نانومتر بزرگنمایی 10^6 می‌باشند. (قدرتهای تفکیک: فاصله بین دو نقطه است که توسط یک میکروسکوپ می‌توان تشخیص داد که برابر $\frac{\lambda}{2}$ می‌باشد.)
طول موج تابشی
حد اکثر

با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان اطلاعات زیر را از نمونه بدست آورد: 1) مورفولوژی (morphology) (رنگ)

شکل و اندازه ذرات 2. توپوگرافی (Topography) (نقشه برداری) تفاوت و مجریه‌ها و یا شکل‌های سطوح لیزیک

جسم که متن بافت و سختی جسم می‌شود. 3. کریستالوگرافی (بلورشناسی) آرایش ذرات.

SEM: اساساً این دستگاه برای تعیین اندازه و شکل ذرات یا به طور کلی مورفولوژی آن‌ها کاربرد دارد.

اولین بار در سال 1935 این میکروسکوپ ساخته شد. سپس در سال 1942 گسترش و در سال 1965 - با نام

ارائه شد. با این دستگاه می توان تصاویری با وضوح بالا و نیز تصاویر با کیفیت سه بعدی بدست آورد. از این گذشته نسبت به دستگاههای مشابه خود مقدار کمتری از نمونه مورد نیاز است.

یک تفنگ الکترونی در این میکروسکوپ وجود دارد که الکترون تولید و با طبع می کند. تابش های الکترونی توسط عدسی (مجموعه) روی نمونه متمرکز می شوند، با برخورد الکترون ها به سطح غوغ و با توجه به نوع برهم کنش و پراکنش و نوع دکتور، مورد ولتاژ غوغ تعیین می شود.

همان طور که مشخص است، دستگاه شامل قسمت های مختلفی است:

1. **تفنگ الکترونی:** توسط لوله اشعه کاتدی تولید الکترون می کند. هر الکترون خود می تواند دارای انرژی در حدود $5-1 \text{ keV}$ می باشد. تفنگ الکترونی معمولاً از نوع ترموئودیک است و از رشته های تنگس یا هگزا بورید لا نشانده تشکیل شده است. که هگزا بورید لا نشانده دارای قدرت تفنگ بالاتر است. برای اعمال وارک و پتانسیل متن الکترون ها پرازشی از این رشته سیم ها ساخته می شود. یکی از این تفنگ ها، تفنگ الکترونی انتشار میدانی است. (Field Emission Electron Gun (FEEG)) که دارای رزولوشن بالایی می باشد. از این تفنگ بارلیک، بارلیک از الکترون ها حدوداً به قطر $1-10 \text{ nm}$ خارج می شود. شکل آن در صفحه یک پیوسته مشاهده می شود.

2. **عدسی ها:** عدسی های دستگاه شامل یک سری سیم پیچ ها می باشد که برای حرکت الکترون در آن ها یک میدان مغناطیسی تولید می شود. با اعمال یک میدان الکتریکی خارج الکترون ها دارای انرژی مضاعف می شوند. با تغییر ولتاژ میدان الکتریکی اعمال می شود الکترون ها از خروج عدسی راب قسمت های مختلف نمونه فرستاده و لذا به اصطلاح سطح غوغ را جاروب کرد این نوع پیمایش در یک الکترون کنترل شده انجام می شود که طیف خطی پویش موازی انعکاس نامیده می شود که از پیمایش شده اند و کل سطح راب طور بکنواخت می پوشند و مرکب از خطوط بازتابی است که به صورت موازی هم هستند.

3. برهمورد الکترون‌ها با نمونه: در اثر برهمورد الکترون‌ها با ذرات نمونه از تنگ به اتم‌ها یا ذرات نمونه اتفاق می‌افتد و می‌تواند رخ دهد:

1. جذب الکترون‌ها: جذب الکترون‌ها و تبدیل انرژی الکترون به دیگر صورت‌ها در انرژی‌های کمتر از 10^4 eV ...

2. برگشت یا انعکاس الکترون‌ها توسط برهمورد با هسته: این نوع انحراف ناشی از عبور الکترون‌ها در انرژی‌های کمتر از 10^4 eV است.

(انرژی پراکنده‌شده یا الاستیک را در همورد (Rutherford Elastic Scattering)) از آنجا که زاویه پراکنده‌شده ناچهار

زیادتر به عدد اتمی هسته درگیر در این پدیده بستگی دارد. الکترون‌ها اول به مکان معینی از دکتور می‌رسند و می‌توانند برای ایجاد تصویر

مشکل بر اطلاعات هم در باره‌ی توپولوژی و هم ترکیب اتمی به کار روند. برای نمونه‌های معدنی اطلاعاتی اغلب برای

شناختن آن‌ها به اندازه‌ی کافی مفید است.

3. ایجاد الکترون‌ها یا ذرات ثانویه: در اثر برهمورد با الکترون‌ها خارج اتم‌ها می‌تواند اتفاق بیفتد:

1) برهمورد الاستیک 2. برهمورد غیر الاستیک

در همورد الاستیک انرژی هدایتی ورودی الکترون کاملاً منتقل می‌شود و الکترون ثانویه به حرکت ادامه می‌دهد که دارای

انرژی بالایی هستند. در همورد غیر الاستیک، الکترون‌ها در انرژی‌های پائین (اولیه) مقدار انرژی الکترون‌ها را به الکترون دوم

منتقل کرده و آزاد می‌کند، الکترون اولیه با انرژی کمتر متوقف می‌شود و الکترون ثانویه که دارای انرژی کمتر از 50 eV است می‌تواند

هم‌اندازه‌ی الکترون‌ها درون و هم‌اندازه‌ی الکترون‌ها و الکترون‌ها را ایجاد می‌کند.

مقدار انرژی داده شده به الکترون ثانویه کم است و مقدار کمی از آن‌ها به درون نمونه چند نانومتری راه یافته و اغلب رها می‌شوند

الکترون‌هایی که فاصله‌ی خیلی کمی از سطح نمونه دارند می‌توانند آزاد شوند و وسیله‌ی آشکارساز می‌شوند.

تصاویر بدست آمده از این ذرات ثانویه حاوی اطلاعات زیادی توأم با جزئیات هستند. یعنی استفاد از ذرات

ثانویه به صورت داده‌های تصویر، تصاویر توپوگرافی با قدری تفکیک بالاتر از تصویر می‌کند و این روش را به کار بردن این

روش آسکار سازی کوئله تصویر SEM تبدیل می کند.

در برچورد غیرالاستیک منع است یک الکترون از لایه های درونی اتم ها جدا یا تحریک شود که در برشت به حالت پایه کوئله x-Ray
می کند و یا این که الکترون های لایه های والانس جدا و تحریک شوند که در برشت به حالت پایه کوئله نور در ناحیه UV-Vis می کند با توجه
به طول موج هر پرتو نوری به این طریق می توان نوع عنصر و با توجه به شدت پرتو کوئله می توان مقدار عنصر را تعیین کرد.

4. عبور الکترون ها از نمونه: که اینج پدید می آید. اساس دستگاه TEM است که اینج الکترون ها می تواند الاستیک یا غیرالاستیک باشند

4. آسکار ساز: چندین آسکار ساز در اطراف عدس TEM و SEM قرار دارند که حرکت از بهم کشش های فوق

WDX:	wave length	Dispersive	x-Ray	را آسکار می کند
WDS:	"	"	Spectroscopy (UV-Vis)	
EDX:	Energy	"	x-Ray →	در نگاه های که در این است
EDS:	"	"	Spectroscopy (UV-Vis)	

به طور خلاصه در اثر برچورد الکترون های پر انرژی الکترون های ثانویه کوئله می شوند و به سمت آسکار ساز منحرف می گردند پس

سیگنال الکتریکی حاصل می شود و نشانگر تبدیل شده و پس تقویت می شود، اینج نشانگر به لوله اشعه کاتدی اعمال شود و به تصویر تبدیل می شود.

شدت تصویر (وضوح و شفافیت) به تعداد الکترون های ثانویه ای که به لوله اشعه کاتدی برچورد می کنند بستگی دارد. که به نوبه خود به زاویه

برچورد الکترون های پر انرژی با نمونه وابسته است. در نهایت تصویر به توی پرفراش آن نیز وابسته می باشد.

معایب SEM: ۱) انرژی نسبت دارایی بسیار کمیاب با شد در اثر برچورد الکترون ها با اینج بسیار کم از وضوح تصویر کاتدی می شود. در اثر

برچورد الکترون پر انرژی که بسیار زیاد کوئله می شود و بسیار کم کوئله می شوند. اینج عیب را می توان با کاهش دما برطرف کرد به عبارتی

دیگر با منجمد کردن نمونه و سپس با طلا پوشش کردن و استفاده از لوله خلأ عمده را از طریق خارج حالت می کنند. علاوه بر این در

دستگاه های SEM جدید از خلأ خالی شدید برای حذف تابش استفاده می شود که به آن ها SEM محیطی (Environmental SEM) می گویند.

می‌گویند. این دستگاه‌ها به خصوص برای نمونه‌های مرطوب مناسب هستند. (2) نمونه‌های رسانا یا هادی باشد، برابر
رفع آن‌ها به‌عنوان از طلا در آن می‌پوشانند.

SPM { AFM
STM

SPM، میکروسکوپ پروب روبشی:

این میکروسکوپ دارای دو دستگاه می‌باشد: AFM و STM که در واقع هر دو روش مشابه هستند و AFM برای تمام مواد
اعم از هادی و شبه‌هادی قابل استفاده هستند در حالی که STM فقط برای موادهای رسانا یا کار می‌رود. در واقع AFM نوع اصلاح
شده STM می‌باشد. به این دستگاه‌ها نانو دستکاری یا نانولیتوگرافی هم می‌گویند. هر دو دستگاه مکانیسم مشابه گرافون دارند.

AFM: از لحاظ تاریخی ابتدا STM اختراع شد پس AFM. این دستگاه روی سطح مواد و میکروسکوپ‌ها و اتم‌ها دستکاری می‌کند

این میکروسکوپ برای برآورد نیروی حاصل بین نوک و سطح کار می‌کند که برآورد نیروها را جاذبه (لاندرن) و دافعه (واندر والس)
می‌باشد. یک سوزن (Tip) بسیار تیز و ظریف به نوک یک سر با قابلیت ارتجاع به نام تریک یا لیزر (Cantilever) وصل شده

است و سر دیگر آن به یک بازوی پیرو الکتریک (سرامیک) متصل شده است. پشت این تریک یک لایه از فلز (معمولاً طلا)

پوشیده می‌شود تا انعکاس باریکه لیزر تابشی به منظور آگاهی از جهت گریز تریک در فضا به بهترین نحو صورت گیرد. با اعمال اختلاف

ولتاژهای مناسب به پیرو الکتریک در آن‌ها مورد عمل اتصال تریک به این گریز است و این‌ها به هر نقطه از نمونه از نقاط سه بعدی

با دقت آنکسروم متصل نمود از طرف دیگر هنگامی که سطح نمونه توسط سوزن روبش می‌شود نیروی به آن وارد می‌گردد که نیروی

در جهت آن به فاصله نوک سوزن از سطح و همچنین حواص سطح جسم بستگی دارد، این نیرو موجب خم شدن تریک می‌شود و

باریکه لیزر در جهتی عمود بر آنجایی که تابش می‌شود به این ترتیب با آگاهی از میزان خمیدگی تریک توسط دیدگاه نیروی و با معلوم

بودن مکان انحنای تریک، موقعیت فضای سوزن تعیین می‌شود. دیدگاه حساس مکان می‌تواند تغییر مکان نور تابیده شده را

حتی به کوپلی 1nm را اندازه‌گیری کند. از آنجایی که میزان خمیدگی تریک با فاصله سوزن از سطح است بنابراین موقعیت فضای

سطح نمونه را جابجایی می‌کنند و با این مکانیسم موقعیت تک‌تک نقاط سطح را نشان می‌دهد، تحت این شرایط توان تصویربرداری بسیار
را ساخت.

AFM برابر بررسی حوصله و ساختار سطح مواد در ابعاد نانومتر استفاده می‌شود. از مزایای این ابزار می‌توان به امکان عملکرد در محیط‌های
خلأ، هوا و مایع، انعطاف پذیر فرکانس، تعداد گنگل‌ها و عملکرد در مدهای مختلف آن را کرد. برخلاف اکثر تکنیک‌های حوصله
سطح این ابزار غالباً محدودیت اساسی نسبت به نوک سطح و محیط ندارند و امکان بررسی سطوح رسانا، مایع، نرم یا سخت، نیمه رسانا و پودری
اساس و معدنی، بیولوژیکی و ... را دارند.

حوصله قابل اندازه‌گیری با این دستگاه شامل هندسه فضای سطح، توزیع چگالی، امپدانس، ناخالصی‌ها، سطح، جنس
نقاط مختلف سطح، خاصیت کتان، مقادیر پذیرش، بزرگی پیوندهای شیمیایی، توزیع بارها، الکتریسیته سطح و قطبیت الکتریکی
نقاط مختلف است.

جنس سوزن‌ها بستری از جنس اساس است که این سوزن‌ها یا سوزن‌هایی که با اساس پوشش داده شده‌اند تحت شرایطی که نیروی زیادی
وارد می‌شود، کاربرد دارند. جنس سوزن‌ها به روش انتخاب و خاصیت مورد اندازه‌گیری بستگی دارد. سیلیکون و نانو تیوب‌ها کاربردی
نیز می‌توانند پوشش داده شوند، نانوتیوب‌ها کاربردی استحکام مکانیکی و هدایت بالایی دارند. برای اندازه‌گیری حوصله مقادیر از سوزن‌هایی
که از مواد نر و مقادیر مانند آهن، کربانت و نیکل پوشش داده شده‌اند، استفاده می‌شود. برابر محافظت سوزن در برابر شرایط
خفگی معمولاً از روش‌های Cu-Au و Pt و برابر جلوگیری از تجمع بارها یا یون‌ها در سطح از پوشش‌های
TiN (تیتانیوم نترید) استفاده می‌شود.

حالات مختلف کاری AFM در سه دسته کلی تقسیم می‌شود: (تقریباً نزدیک‌تر از 5\AA)، شبه تماس ($30-4\text{\AA}$) و غیر تماس
($30-15\text{\AA}$) تقسیم بندی می‌شود. روش تماس معمولاً بر مبنای مطالعه سطح نمونه با قدرت و قدرتی تفکیک بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد.

روشن شبه‌نمایی اطلاعات مفیدی از سطوح نرم و محیط‌ها حاصل می‌دهد. در روش غیر تماسی کمترین نیرو به سطح وارد می‌شود و سوزن میکروکوپ آسیب نمی‌بیند، هر چند که قدرت تفکیک کاهش می‌یابد.

STM: برای اولین بار سال 1981 در آلمان توسط Rohrer و Binnig در شرکت IBM اختراع شد.

سال 1986 جایزه نوبل گرفتند. این دستگاه نخستین ابزاری بود که تفاوت‌های فضایی از سطوح با قدرت تفکیک در حد اتم

تولید می‌کرد. از نظر دستگاه مشابه AFM است چون AFM اصلاح شده STM است. تفاوت این دو در

سوزن آن‌هاست. در میکروکوپ STM از یک سیم بانوک بسیار ریز استفاده می‌شود، به این سوزن یک ولتاژ مستقیم

به نام بایاس (bias) اعمال شده و بارها مثبت می‌شود تا نقش یک آشکارساز را ایفا کند و یا برعکس ولتاژ متغیر

اعمال می‌شود. این آشکارساز در فاصله یک نانومتر (1nm) از سطح نمونه قرار داده می‌شود. الکترون‌ها از اتم‌های سطحی

جذب می‌شوند و یا از آن‌ها جدا می‌شوند. الکترون‌ها در جهت آن‌ها حرکت می‌کنند و یا برعکس با اعمال ولتاژ

متغیر الکترون‌ها از سیم نازک تیز به درون ماده اعمال می‌شود. بنابراین با حرکت آشکارساز بر سطح جسم می‌توان نقشه آن از توزیع

اتم‌های سطحی بدست آورد. بنابراین فقط برای مواد هادی و شبه‌هادی به کار می‌آید.

این دستگاه مشابه AFM (دو مدار دارد: 1) مدار ارتفاع ثابت که مشابه مد نامی و شبه‌نامی است 2) مدار برای ثابت کردن

مد غیر تماسی است.

در مدار ارتفاع ثابت برای ثابت نگه داشتن سوزن از سطح نمونه باید نیرویی به آن اعمال شود در حالی که در مدار برای ثابت کردن ارتفاع

متغیر است. (مشکل‌ها در بزرگ‌ها به سبب مستعد شدن)

حکایت از این مدارها مزایا و معایب خود را دارند. مدار ارتفاع ثابت سریع‌تر است چون برخورد و اصطکاک وجود ندارد و نیز

الزام ندارد که پوشش را به طرف بالا و پایین جابه‌جا کند و در این روش برای سطوح نسبتاً صاف و صیقل کاربرد دارد. مدار برای

ثابت می‌تواند سطوح نامنظم را با دقت زیاد برآورد کند ولی به زمان بیشتر نیاز دارد. در حالت کلی با دقت آشکارساز نوک سوزن بر سطح جسم در دو حالت جوی یا ارتفاع ثابت می‌توان نقشه‌ای از توزیع اتم‌های سطح بدست آورد.

جریان تونل زنی (STM) به طور عمیق‌تری با چگالی الکترون حالت‌های در سطح نمونه مناظر است. یعنی STM قادر است تعداد حالت‌های الکترون پر شده یا پر نشده را در تریبیک سطح حس کند و تشخیص دهد.

هردو تکنیک AFM و STM را می‌توان در سیم‌هایی که مولکول‌های جذب سطحی شده مانند آب دارند به کار برد.

ظروف مخصوص تعدادی نمونه‌های سطح یا هم‌سطح‌های سطح در تکنیک STM وجود دارند. وجود چنین سطح‌هایی در STM امکان کار کردن با نوک‌ها را فراهم و فروردن کامل نمونه را در سطح فراهم می‌سازد و از این طریق می‌تواند از نمونه‌های آب‌پوشیده شده هم عکس بگیرد و تصویر برداری نماید.

نانولیتوگرافی: با استفاده از این تکنیک‌ها روی سطوح، مولکول‌ها و اتم‌ها دست‌کاری صورت می‌گیرد.

دو پرده‌شکل در دست‌نگارها وارد، ابزارهای رایج صورت‌گیری ایده‌آل در مقیاس نانو برای آنالیز، اندازه‌گیری و دست‌کاری

ساختارهای مولکولی ساخته‌اند که این وسیله با میکروکنوپی پروب روبشی (SPM) به کار رفته است و شامل نوک‌های نازک

نانولوله‌های کربنی است تا ساختارهای انبساط‌ناپذیر را شکل دهند. ساختار انبساط‌ناپذیر را می‌توان با میدا الکتریکی به کار گرفته کرد.

مانند یک جفت چوب‌غذا می‌چیند به هم متصل کردن تا وسیله‌ای مانند کمره تولید شود که می‌تواند مولکول‌ها را اتم‌ها را الکترون‌ها را جدا کند

برای دست‌کاری یک اتم متولد می‌توان با استفاده از انتخاب مناسب بار الکتریکی، شدت و مدت زمان اعمال ولتاژ پالس سیگنال نوک

STM و سطح نمونه و نیز فاصله نوک تا سطح نمونه، این کار را انجام داد. با قرار دادن یک نوک از جنس تنگستن در بالای اتم‌ها 5 \AA

سیلیکون و اعمال ولتاژهای 5.5 V به مدت 3 ms می‌تواند به سطح نمونه، اتم‌های سیلیکون را می‌تواند از سطح جدا نمود.

انواع روش‌های نانو لیتوگرافی (nano lithography): (۱) لیتوگرافی نوری (photo lithography)

2. لیتوگرافی الکترونی (electron lithography) 3. لیتوگرافی اتمی (atom lithography) 4. لیتوگرافی یونی (ion lith)

5. لیتوگرافی x-Ray 6. لیتوگرافی غوطه وری (Dip pen lithography)

لیتوگرافی یا قلم زنی یعنی کنده کاری روی اجسام یا ایجاد الکترو اجسام. این روش ها برای ساخت و تولید ترانزیستورها و تراشه ها کامپیوتری به کار می روند.

شبهه سیلیکون مشابه شبهه اسیس می باشد و نارسا نیست اگر مقدار از عناصر گروه سوم به عنوان ناخالصی به این شبهه افزوده شود تولید یک نیمه هادی نوع p (positive) می کند و در صورتی که کمی از عناصر گروه پنجم اضافه شود تولید نیمه هادی نوع n (negative) می کند. با اتصال این دو نیمه هادی الکترون ها از نوع n به نوع p حرکت می کنند. برای این اتصال می توانند نورشتر شود جریان الکترونیک تولید گردد، امواج رادیویی تولید شود، این اتصال نوع n-p نامیده می شود.

نوع خاصی از ترانزیستورها به نام ترانزیستورهای اثر میدانی (Field Effect Transistor) وجود دارد که نوع اتصال آن n-p-n می باشد که در آن ها به جای دوینگ با عناصر گروه سه یا پنج جدول تناوبی از یک ولتاژ مثبت استفاده می شود. در این ترانزیستورها دو سبتر نیمه هادی سیلیکون وجود دارد (که امروزه به جای سبتر از گالیم پنیسم یا پیلرهای استفاده می گردد) بین این دو سبتر یک لایه عایق SiO_2 قرار می گیرد دو الکترود منبع به هم متصل می گردند. اعمال ولتاژ و ایجاد الکترون لغاض باعث می شود دو طرف عایق بارها مثبت و منفی جمع کنند با اعمال یک پتانسیل، الکترون ها حرکت کرده و از مدار عبور می کنند. با تغییر ولتاژ و در آن جریان ها و شدت جریان ها مختلف وارد می شود.

لیکن دیگر از موارد کاربرد اتصال p-n، دیودهای نرنفونر LED (light Emitting Diode) است. در این ابزارها یک کاتد از جنس آلومینیوم، گالیم یا منیزیم (Al, Ga, Mg) وجود دارد و یک آنود از جنس Indium-Tin oxide (ITO)، این دو یک نیمه هادی قرار دارد که می تواند به نور مندرج باشد و شفاف به نور تابیده شد می باشد. کاتد معمولاً از جنس

فلزی با تابع کار کم و یا نیم است در مقابل آند داران تابع کار بالا است. با اعمال یک جریانی یک الکترون از آند خارج و به اصطلاح یک بار مثبت در آند القاء می شود، در مقابل یک بار منفی نیز در کاتد القاء می شود تا توجه به وجود یک لایه پلیمه نیمه هادی می آید و کاتد یک زوج الکترون - حفره (excitane) به وجود آمده و این دو به ترتیب وارد LUMO و HOMO و با تراز هدایت و ظرفیت پلیمه می شوند. پس با انتقال الکترون از تراز هدایت به تراز ظرفیت یک تابش و یک فوتون نشر می شود. از تابش های نشر شده توسط LED ها در نمایشگرها الکترون کم و میک بسیار استفاده می گردد.

روش های لیتوگرافی برای ایجاد ارتباط بین مدارها و قطعات مختلف الکترونیکی واحد سیلیکون Si استفاده می شود.

لیتوگرافی نوری: لیتوگرافی، تکنولوژی کلیدی صنعت نیمه هادی می باشد که عبارت است از فرآیند انتقال الگو به مواد نیمه هادی

که مشابه فرآیند عکاسی می باشد. در عکاسی، مجموعه ای از عدسها برای ضبط یک تصویر بر روی یک لایه نازک به کار رفته است

که مثل امولسیون حس به نور بر پایه ترکیبات تفره است. در لیتوگرافی نیمه هادی، لایه نازکی از پلیمر (که به عنوان یک

مقاومت شناخته شده است) نسبت به تابش فراتر از حفره حس بوده و جانمیزین امولسیون می شود. یک پوشش به نام ماسک که مثل

الگوی مورد نیاز برای ساخت تراشه ها می باشد روی لایه مقاوم (resist) قرار می گیرد، با تابش نور UV به قسمت های که ماسک

روی آن قرار ندارد یک حفره شیار اتفاق می افتد و ماهیت شیار resist تغییر می کند لذا حالت آن عوض می شود پس

سطح مقاوم با یک حلال یا اسید (معمولاً HF) شسته می شود. (HF با پلیتون واکنش قوی می دهد و حل می کند) اگر قسمت های

از resist که در معرض نور UV بوده توسط حلال حل می شود این حل شدن را positive گویند و اگر قسمت های که در

معرض نور نبوده حل می شود negative نامیده می شود پس حفره های حامل را در سطح با فلز یا پلیتون یا پلیمه هادی

پر می کنند. به این ترتیب از طریق الگو برداری های متوالی، سربوه حلال، اصطلاح شیار سطح در سربوه گذاری بسیار از

لایه های مختلف، ایجاد مدارها جمع پیچیده امکان پذیر می گردد.

لیتوگرافی پرتو الکترون (Electron Beam lithography): این روش یکی از سیستم‌های اصلی لیتوگرافی است که در آن یک تابش الکترون با طول موج کوتاه‌تر و انرژی بیشتر نسبت به لیتوگرافی نوری استفاده می‌شود. این روش الکتروها را با قدرت تکلیف بالا ایجاد می‌کند که در این روش الکترون‌ها از یک تفنگ SEM بیرون پرتاب شده و با استفاده از زوبیل نوری الکترون و با قدرت تکلیف تقریباً 0.5nm متمرکز می‌شوند. با توجه به انرژی بیشتر پرتو الکترون یک ماده مقاوم‌تر شبیه‌ای و متفاوت نسبت به لیتوگرافی نوری نیاز است که نسبت به طول موج الکترون‌ها حساس باشد تا انرژی UV. در ضمن فرایند لیتوگرافی کل سیستم تحت خلأ نه داشته می‌شود. این سیستم هنوز برای تجاری شدن مشکل‌تر دارد ولی با این وجود به طور گسترده در آزمایشگاه‌ها تحقیقاتی برای مطالعه وسعت ابزارها و به نحایت کوچک کاربرد دارد که در آن‌ها تا اندازه‌ای که کوانتوم مهم می‌باشد.

لیتوگرافی اتمی یا اتم هشی: دستگاه مورد استفاده در این مورد STM است. نوک دستگاه به اتم‌ها نمونه برخورد کرده و آن‌ها را جابه‌جا می‌کند، با اعمال پتانسیل در هر چند ولت در فاصله بین نوک دستگاه و سطح نمونه می‌توان پیوندهای شیب‌ها را به طور موضعی شکست یا حتی پیوندهای شیب‌ها را موضعی خاص را ایجاد کرد لذا دامنه‌ها گسترده‌ای از دست‌کارها و اهرام‌ها موضعی را می‌توان انجام داد که عبارتند از: جابه‌جایی اتم، حذف یا جدا کردن و رسوب‌گذاری اتم‌ها در منتهی و شکل‌دهی به چوب‌چین. همچنین با این روش می‌توان اتم‌ها را روی سطوح سیلیکونی نشاند و یا اتم‌ها را از سطح لایه مقاوم جدا کرد. از ویژگی‌های این روش این است که انرژی بیشتری خلیه‌ها را از اتم‌ها نیاز نیست، تفوق و یا پراش الکترون نیز محدودیت‌هایی خاص برای این تکلیف ایجاد نمی‌کند.

لیتوگرافی پرتو X: در این روش اشعه X با طول موج حدود $10\text{nm} - 5\text{pm}$ استفاده می‌شود. این سیستم از اجزای زیر ساخته می‌شود: 1. ماسک یا پوشش، مشکل از یک الکترون ساخته شده از یک ماده جاذب X-Ray بر روی یک غشاء شفاف 2. یک منبع تابش X-Ray که از درخت‌های کافی در می‌دهد، طول موج مورد نظر برابر تابش روی لایه مقاوم از طریق ماسک می‌گذرد.

است. بسته به ماسک و جنس آن طول موج پرتو متفاوت است.

استفاده از x -Ray در حال ایجاد کند: 1) هزینه زیاد تولید اشعه x -Ray کنترل کردن منشا اشعه x -Ray
3. یک ماده مقاوم (resist) حس نسبت به x -Ray است پس این روش جذب پرتو x است که میباید تشکیل فوتوالیون
من شود که با برخورد الکترونک و یا غیر الکترونک به ماده جذب الکترون های ثانویه تولید شود، این الکترون ها مسئول تراش های
شیمیایی در resist هستند.

لیتوگرافی پرتو یون متمرکز شده: در این روش لیتوگرافی پرتو یون برای حکم زدن استفاده می شود. این روش ابزار خیلی مهمی برای
لیتوگرافی، اچینگ، دیپوزیشن و دوپینگ بوده است.

انرژی یون ها در حد مگا الکترون ولت بود است و از انرژی الکترون ها کمتر است. لذا تعلیک این روش بجز از لیتوگرافی الکترون
است. پرتو یون متمرکز از جنس کالیوم یا آلومینیم از طلا و سیلیکون، بریلیم می باشد. این یون ها دارای پایداری و طول عمر
بیشتری هستند. این روش می تواند دستگاه های الکترونیکی با تراشه ها و تراشه های در ابعاد کمتر از میکرو متر تولید کند.
مزایای لیتوگرافی یونی نسبت به لیتوگرافی الکترون عبارتند از: 1. حساسیت بیشتر لایه مقاوم (resist) در معرض تابش که
چندین مرتبه بالاتر از نوع الکترون آن است. 2. از پراکندگی یون ها در ماده مقاوم می توان صرف نظر کرد. 3. پراکندگی
خلیگ کم بر گشت از سطح نمونه.

لذا لایه را در این روش این است که در وقت بالا می تواند به نمونه آسیب بر ندهد و آن را تخریب نکند. لذا این روش در ساخت
ابزارهایی که نباید کمترین زیان بیند استفاده نمی شود.

لیتوگرافی غولم در سائز نوک قلم: این روش مانند یک قلم خودنویس معمولی که با جوهر و کاغذ می نویسد می تواند در سائز
نانو نویسد. نخست اتم ها و مولکول ها در بالای نوک سیکروسکوپ جمع می شوند و پس بر روی سطح نمونه تابانده می شوند

در میناس نانو خطوط و طرح های مورد نظر را ایجاد کند. در واقع این عمل از طریق آزاد کردن مجموعه مولکول ها بوسیله لوله موئین بسیار ظریف و نازک نوک قلم AFM بر روی یک سطح انجام می شود.

نوشتن حرف IBM وقتی نوشتن یک معادله کامل با این روش انجام شده است. معمولاً آنگین تویل ها که دارای گروه R به طول یک الی چهار نانومتر هستند به عنوان مولکول آزاد شده بر روی یک بستر که اولین بار از جنس طلا بود استفاده می شود. گوگرد یک پیوند ثابته و محکم با طلا تشکیل می دهد.

این تکنیک می تواند به صورت یک قلم سرشیشه عمل کند. و از طریق ماده ای چسبناک سرشیشه نقاط مورد نظر را چسباند. لذا یکی از افتخارات DPN این است که هم برای تصویر برداری و هم برای رسم و چاپ یک طرح به کار می رود. به کمک یک نرم افزار نانوسرنگ آمانو پلاسر DPN قادر است هر طرح یا الگویی بچیده ای را رسم یا چاپ کند. DPN چند قلم هم وجود دارد که به منظور یا شدن مولکول های مختلف روی یک سطح به کار می رود.

X-Ray Diffraction : XRD	پراش پرتو x	مطالعات ساختاری توسط نفوذ و پراش پرتوهای x و الکترون :
X-Ray Fluorescence : XRF	فلورسانس پرتو x	
Energy Dispersive X-Ray Analysis : EDX	آنالیز پرتو x با توزیع انرژی مختلف	
" " Spectroscopy : EDS	طیف بینی پرتو x با توزیع انرژی مختلف	
Wave length Dispersive X-Ray Spectroscopy : WDS	طیف بینی پرتو x با توزیع طول موج مختلف	
" " " " Analysis : WDX	آنالیز پرتو x با توزیع طول موج مختلف	
X-Ray photo electron Spectroscopy : XPS	طیف بینی فوتوالکترون پرتو x	آنالیز سطح مواد
" " " " Diffraction : XPD	پراش فوتوالکترون پرتو x	
ultra violet " " Spectroscopy : UPS	طیف بینی فوتوالکترون UV	
Auger Electron " " : AES	طیف بینی الکترون اوره	
Low Energy " " Diffraction : LEED	پراش الکترون کم انرژی	
Reflection High " " " : RHEED	پراش الکترون پراش زیر انعکاسی	
" " Electron energy Loss Spectroscopy : REELS	طیف بینی کاهش انرژی الکترون انعکاسی	

High Reflection Electron Energy loss spectroscopy: AREELS طیف نهمی کاغشی انرژی الکترون پراش و انعکاس

photo luminescence : PL لومینانس نوری

Cathodoluminescence : CL به کاتدی

Rutherford Back-scattering : RBS پراش برگشتی رادرفورد

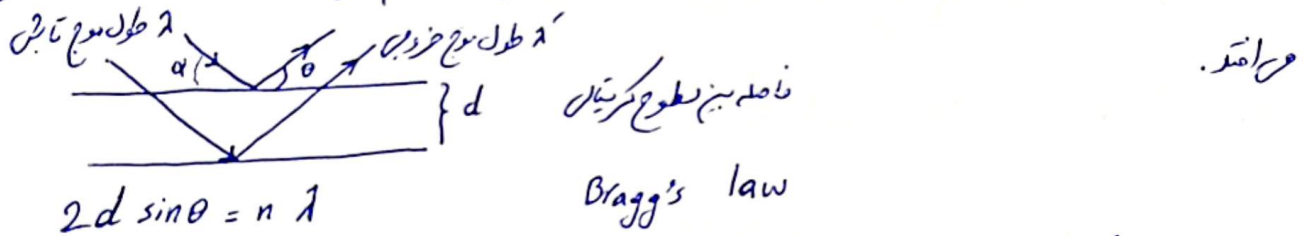
Electron-probe Micro Analysis: EPMA میکرو آنالیز پروب الکترونی

Electron Energy loss spectroscopy : EELS طیف نهمی افت انرژی الکترون

XRD روش متداول ترین تکنیک برای شناسایی ماهیت محض مواد کریستالی است. با توجه به اطلاعات طبقه بندی موجود می توان

آسان نوع فازها و حتی میزان نبر آن ها را از روی یک های تفرق تعیین کرد. در این روش معمولاً از پروتوهای تک فام با انرژی

متوسط با طول موج $0.7 - 2 \text{ \AA}$ استفاده می شود. با برخورد این پروتو به جسم کریستالی مطابق قانون برات تفرق اتفاق



اگر $\lambda = d$ باشد گفته می شود تابش هم دردت است (Coherent) در این حالت پروتو تابش و باز تابش هم فازند در غیر

این صورت اگر $\lambda < d$ باشد تابش ها غیر هم دردت هستند و یک طایفه جدید آمده از تفرق متخفف مواد مختلف هستند که

با استفاده از زاویه پراش می توان نوع فازها را مشخص کرد. علاوه بر آن از مواد توسط XRD می توان از این تکنیک

برای تعیین اندازه دانه ها، مواد نانو ساختار و همچنین تنش های همبند در جسم استفاده کرد.

برای تابش X-Ray دو نوع پراش می تواند اتفاق بیفتد: 1) پراش X-Ray زاویه کوچک Small angle x-Ray scattering

که در این حالت $2\theta < 5^\circ$ است. 2) پراش X-Ray زاویه بزرگ Wide Angle x-Ray scattering که $2\theta > 5^\circ$ است.

اگر نمونه کریستالی باشد و $\lambda = d$ باشد با W.A می توان بررسی می شود و اگر آمورف یا نیمه بلوری باشد

$\lambda < d$ شده، لذا دو پروتو غیر هم دردت بود. و توسط S.A می توان بررسی می شود.

از XRD می توان هم برای پودرها یعنی اجسام که زیر توان از آن ها تک بلور گرفت و هم تک بلورها استفاده کرد.

به کمک این تکنیک می توان اطلاعات مربوط به ساختار کریستال جامد از جمله ثابت های شبکه هندسی، تعیین و شناسایی مواد ناشناخته، جهت گیری تک کریستال ها، جهت گیری ترجیحی پلی کریستال ها، نقص شبکه، نوع فازها و هم اندازه گیری آن ها از روی پیک ها را تفریق تعیین کرد.

ارتباط بین پیک ها با برتون ایگس با اندازه گیری کریستال ها با استفاده از معادله شرر Scherrer به صورت زیر بدست می آید:

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

مخفف برتو → اندازه دانه های کریستال
طول موج تابش → $k \lambda$
پهنای پیک ماکزیم در نصف ارتفاع → B

اگر اندازه ذرات در محدوده دانه های کریستال باشد آنگاه روش XRD برای تخمین اندازه ذرات قابل استفاده است. منحصراً در این است که نمونه را تجزیه نمی کند، به علاوه نمونه نیاز به آماده سازی قبلی ندارد و به همان شیوه که تولید شده است قابل استفاده است ولی ایراد این روش در این است که نیاز به نمونه زیاری دارد تا در تمام زوایا به دلیل حساسیت کم شدت های تابش برابر شود.

اگر پیک ها حاصل از XRD یک نمونه همین باشند نمونه آمورف است (یا نیمه بلور) و اگر پیک ها تیز باشند نمونه کریستال است. **پراش الکترون:** پراش الکترون معمولاً به همراه استفاده از تکنیک مجموعه TEM در یک مدار پراش یا تصویر استفاده می شود. الکترون پراش بر روی برده نمایش میکروسکوپ داده می شود. برای نمونه های پلیمری باید یک فیلم نازک از آن ساخته شود. همانند پراش XRD اطلاعات بدست آمده توسط این روش مربوط به مورفولوژی، ابعاد کریستال و هم می باشد.

مزایای این روش: (1) مهم پراش و هم تصویر نوری است (2) مقدار خیلی کمی از نمونه نیاز است (3) آماده سازی هم نمی خواهد. **حی** شدت پراش یا تعداد انعکاس خیلی بالاست. محدودیت: این روش تجزیه است.

پراکنش فوتون: ذره برخورد کننده فوتون است. استفاده از پرتو فوتون به جای الکترون و X-Ray مزایای زیادی دارد.

انرژی فوتون‌ها توسط راکتورهای هسته‌ای یا شتاب دهنده فوتون (برای انرژی‌های بالا) تولید می‌شوند. امکان نفوذ تا اعماق اجسام

را منحصراً می‌سازد. تحت این شرایط توان بسیار کم (معمولاً در حد میلی‌وات) را با دقت زیاد انجام داد. طیف‌سنجی فوتون (XRF)

است. با این تفاوت که در XRF پراش ناشی از برخورد تابش X با الکترون‌هاست در حالی که در روش فوتون پراش ناشی از

برخورد پرتو فوتون با هسته اتم‌هاست. با استفاده از این نوع طیف‌سنجی وقت تشخیص برای عناصر سبک مثل آلومینیم در نمونه‌ها

اکسید و یا ابرهادهای سرامیک به مراتب بهتر از XRD است.

کاربرد دیگر فوتون مطالعه فیلم نازک مقاطع است. محدودیت آن این است که برای تولید فوتون راکتور هسته‌ای نیاز داریم

طیف‌سنجی‌های نشر الکترون (برای آنالیز سطح مواد): اساس این طیف‌سنجی‌ها پدیده فوتو الکترونیک است. در این روش

یک پرتو X یا پرتو UV از الکترون به نمونه برخورد کرده و الکترون جدا می‌گردد، پس انرژی الکترون سنجیده می‌شود که این روش‌ها

عبارتند از: XPS (ESCA)، UPS، XPD، AES

ESCA: Electron spectroscopy for chemical analysis

XPS: X-Ray photo spectroscopy

در حالت کلی از این روش‌ها برای تعیین اجزای تشکیل دهنده ماده و یا ترکیب شیمیایی آن استفاده می‌شود. از آنجا که الکترون‌ها تا اعماق

اعماق بسیار کم (حدود 5 nm) خارج می‌شوند، آن‌ها را می‌توان در گروه روش‌های آنالیز سطحی قرار داد.

اهمیت عوامل سطحی شامل: (1) کاتالیز هترورژن (2) تکنولوژی فیلم نازک (3) فیلم‌های (3) مطالعه چندگانه و غیره

(4) فعالیت سطحی فلز (5) حلال شکر یا رد شدن (6) مطالعه رفتار و عوامل غشاهای بیولوژیکی

انرژی پرتوهای X با انرژی نسبتاً کم حدود 148 keV استفاده می‌شود. برابر برخورد این پرتو به جسم الکترون‌های تردیگ به هسته

جدا شده و توسط دکتور انرژی آن‌ها تعیین می‌شود. انرژی الکترون مشخص کننده نوع عنصر است که در جسم وجود دارد و در

پیکهانت دهند. غلظت عناصر مورد است. همچنین تغییر در ایزوتوپها را میسر میسر جسم، اطلاعات مفیدی در باره
حالت شیمیایی نمونه در اختیار قرار می دهد از این روش چهار ایزوتوپ عناصر به جز دهم روزن و هلیوم در امان حدود 2-25
لازم است و برای استفاده نمود.

XPS: در روش XPS یا ESCA از پرتوهای ایکس با انرژی نسبتاً کم (معمولاً 1486 keV) استفاده می شود. در اثر برخورد
لینت پرتو به جسم، الکترون های هسته جدا شده و توسط یک آشکارساز، انرژی آن ها تعیین می شود.
از مزایای XPS می توان به قابلیت آنالیز ترکیب شیمیایی مواد مختلف از فلزات و مواد بیولوژیکی اشاره کرد. از جمله مهمتر
این که برابر هر عنصر حالت های اکسیداسیون مختلف آن را در دسترس آن نسبت به هم نشان می دهد در واقع جاه جاه های
شیمیایی هر عنصر را تمهید NMR بدست می آید.

نکات مهمی در مورد نمونه: سیم حتماً باید تحت خلأ حفری بالای برابر حذف آلودگی ها مانند آب، اکسید و ...
که یا واکنش با سطح داده اند و یا جذب سطحی شده اند. معمولاً 10^{-10} تور 10^{-10} torr خلأ ایجاد می شود،
سطح نمونه حتماً باید تمیز باشد.

تمیز کردن نمونه معمولاً به روش های زیر صورت می گیرد: 1. با میخارن یون های گازهای خنثی از یک سنگ یون
2. داغ کردن نمونه در مایه های بالا 3. کشیدن مکانیک 4. sputtering نمونه بوسیله و دما بالا تحت فشار کم
حدود 10^{-4} torr 5. در بعضی موارد نمونه باید در یک حمام و یا یک استنر کاهند. برابر حذف اکسیدها قرار گیرد.
XPD (پراش الکترون پرتو): این روش برای آنالیز تک کریستال ها و پلی کریستال ها با بافت سافتنر معین استفاده می شود
این نوع خاص از XPS است از پرتو با طول موج و انرژی مشخص استفاده می کنند. در اثر برخورد پرتو به جسم الکترون ها
از جسم جدا شده و با آنالیز انرژی تشکیل آن ها می توان مشخصات اتمی و شیمیایی جسم را تعیین کرد. از آنجا که فوتو الکترون

تولید شده با اتم‌های اطراف خود تفرق و پراش دارد، بنابراین توزیع شارژ آن‌ها حالت ردیف‌های اتمی جسم را نشان می‌دهد (۸۵)
به عبارت دیگر اطلاعات کریستالوگرافی نمونه را می‌توان از اطلاعات xpd استخراج کرد. عمق آنالیز در این روش در حد چند
لایه اتمی است.

UPS: در این نوع طیف‌سنجی انرژی تابش به نمونه در حد انرژی ماوراء بنفش یا UV است. این پرتوها از لامپ تخلیه هلیوم و با
انرژی $40-20$ eV تولید می‌شوند و در صورت استفاده از تجهیزات ویژه انرژی آن‌ها تا 200 eV نیز می‌رسد. این نوع طیف‌سنجی
به طور متداول در مطالعه ساختارهای الکترونیکی مواد استفاده می‌شود. ویژگی این روش در حساسیت سطحی بیشتر، قدرت تفکیک
بیشتر و امکان تفکیک قدرت فضایی است.

AES: این روش مشابه xps است. در این روش انرژی پرتوهای الکترونی قابل رویش با قطر 20 nm به سطح جسم استوار
می‌شود. با آنالیز انرژی الکترون‌ها می‌توان به اطلاعات مفیدی در مورد عناصر تشکیل دهنده جسم رسید به دلیل قابلیت
جاریاب رویش سطح امکان تهیه نقشه‌های دقیق از ترکیب شیمیایی در سطح وجود دارد. سرعت زیاد آنالیز در مقایسه با xps
لیکن مزایای مهم AES است. با این وجود امکان آسیب دیدگی سطح در انرژی‌های پراکنش الکترون‌ها به خصوص در
مواد آکسید و نیز در خوردن سطح مواد عایق می‌تواند مشکل ساز باشد به طور کلی AES بیشتر در آنالیز مواد غیر آکسید با
قدرت تفکیک بالا استفاده می‌گردد.

طیف‌سنجی نوری (فوتواسپکتروسکوپی): شامل طیف‌سنجی‌های نشری، جذب و ارتعاشی (رامان و IR) هستند. نشر
و جذب بیشتر مربوط به ترازهای برانگیخته الکترون‌هاست و ارتعاش مربوط به پیوندهاست. حوام دارای ترازهای الکترونی
است. در اثر برخورد فوتون به نمونه الکترون تحریک شود و به تراز بالاتر می‌رود. در روش جذب تغییر انرژی فوتون تأیید شود،
پس از برخورد به ماده بررسی می‌شود. در حالی که در روش نشر، طول موج نشر در جسم بررسی می‌شود. طیف نشری در این‌ها

راحت‌ها نیز هستند و هر کدام مضعف کننده برآتم هاست. در حالی که طیف نوری مولکول‌ها پهن تر هستند. عمق نفوذ تابش اکسوز مقاطین در حدود 5 nm است. لذا کاربرد روش‌های جذب در نشان‌های جامد است. همچنین این تکنیک به راحتی بر اساس مواد و نانوساختارها قابل کاربرد است.

طیف‌های نوری: (۱) فوتولومینانس (PL) 2. XRF

به طور کلی لومینانس یعنی نشر نور پس از یک ماده. این از طریق هرفراندین به جز تابش جسم سیاه. اگر نشر نور تابش از حرکت الکترون باشد به آن لومینانس کاندن گویند و در صورتی که از α -Ray برای تحریک نمونه استفاده شود به این شیوه فلورسانس اتمی گفته می‌شود. همان طور که بیان شد اکثر فوتون‌های ساطع شده از جسم در اثر برخورد الکترون‌ها بر اثر تابش استفاده شود، روش بلومینانس کاندن موسوم است. در اثر ترکیب الکترون‌ها با مولکول‌ها (editone) از برخورد الکترون برانزوز به جسم فوتون آزاد می‌کنند که طول موج آن می‌تواند در محدوده نور مرئی ماورادنیس و یا نزدیک به IR باشد. این نور را با توالی آشکار سازها تصویر به تصویر تبدیل نمود که عیوب و جدا سازی‌ها ساختار را نشان دهد. همچنین استفاده از آشکار سازها الکترون امکان مطالعه حول الکترون‌ها را در اختیار قرار دهد.

انتقال الکترون برابر نیمه‌هادی‌ها یا فلزات از ترازوالانس به ترازهدایت و برای دیگر مواد از تراز HOMO به LUMO صورت می‌گیرد. با کاهش انرژی نانو ذرات کریستال شکاف انرژی افزایش می‌یابد. از توزیع طیف و شکل زین نشر که مربوط به انتقال الکترون است می‌توان در بابت آوردن اطلاعات کیفی و گاهی کمی در مورد ترکیب شیمیایی، ساختار، ناخالصی‌ها، سینتیک فرآیندها و انتقال انرژی استفاده کرد. به دلیل حساسیت بالا لومینانس کاندن می‌توان مقادیر خیلی کم از نمونه در حد نانوگرم و یا حتی غلظت‌های در حد قسمت در میلیون را مورد بررسی قرار داد یا دتکت کرد.

تابش پرتوی XRF در لوله‌های با جنس آند کرم، نیکل، مس، مولیبدن و روتینوم تولید می‌شود.

عناصری با اعداد اتمی بیشتر از 20 توسط WDS و عناصری با اعداد اتمی بیشتر از 10 با EDS آنالیز می شوند. در روش EDS جمع آوری پروتوکل ثانویه توسط آشکارسازهای جامد سیلیسیم (تیم) (نا) Si انجام و توسط سیستم های الکترونیکی توزیع انرژی اشعه X تعریف می شود. با تجزیه و تحلیل این توزیع و شدت انرژی می توان مقدار نسبت مواد ترکیب بسیاری را مشخص کرد. در صورتی که استانداردهای مربوطه نیز وجود داشته باشد امکان تعیین درصد وزنی اجزاء تشکیل دهنده ماده وجود دارد. در EDS پروتوکل از نمونه بدون آنکه توسط نور آنالیز نشده تشکیل می شود مستقیماً وارد آشکارساز می شود ولی در WDS پروتوکل از نمونه پس از ورود به آشکارساز توسط یک بلور تفکیک می شود. سرعت آنالیز در EDS بسیار بیشتر از WDS است. یک دلیل این است که در WDS چرخش بلور برای دریافت طول موج های گوناگون به زمان نیاز دارد. در EDS از اول تابش تا پایان کار حدود 5 min است در صورتی که در WDS بین 30-60 min طول می کشد. ولی در EDS در درجه اول نیاز به خنک شدن آشکارساز است و همبستگی نسبت به WDS پایین تر است. WDS وقت بالاتری نسبت به EDS دارد.

در XRF نیاز به سیستم خلاء نیست و باریکه پروتوکل با قطر حدود 10 mm می تواند تا ابعاد چندین میکرون جسم نفوذ کرده و بنابراین این یک تکنیک مناسب آنالیز حجمی است. توسط XRF می توان جامدات، بلورها و مایعات را به وقت حدود 1٪ بررسی کرده. به علاوه امکان تعیین ترکیب و ضخامت لایه های نازک و صفحاتی از چند میکرون تا چند میکرون وجود دارد. عظمت قابل تشخیص از مواد در حد ppm است.

نمونه در XRF: در این تکنیک نمونه به شکل یک قرص استوانه ای با قطر حدود 3 cm و ضخامت حدود 0.5 mm در آید بنابراین ایراد این روش معرف زیاد نمونه است. این قرص در یک جامد نمونه ای فلزی قرار گرفته و پروتوکل به آن تابیده می شود.

یک تعریف کنند خودکار برای تعریف قرص ها و مورد دار تا نیازی به خاموش کردن دستگاه نباشد. اگر نمونه به فرم پودری باشد باید گونه ای که توان آن را پرس کرده و قرص ساخته، ابتدا با یک چسب هادی آن را مخلوط کرده و سپس قرص تهیه می شود. یک راه بهتر ذوب نمونه توسط بوراکس و ریخته گری یا قالب گیری در یک قالب مصنوعی است. این روش بنام روش ذوب یا fusion معروف است.

قرص باید کاملاً همگن باشد و لایه های سطحی در داخل آن ترکیب یک نواشته باشد. پس از فشردن پودر ممکن است برخی از عناصر در سطح نمونه حضور بیشتری داشته باشند که موجب ایجاد خطا و اشتباه می گردد. نمونه های تهیه شده به روش ریخته گری دو امتیاز مهم دارند: (1) هلنگ هستند (2) به دلیل نداشتن تخلخل برخلاف نمونه های فشرده. بازرسی تأثیر α -Ray و پدید آمدن پرتوهای ثانویه بیشتر است.

در نمونه های فشرده مقدار از پرتو لایه تابیده شده به نمونه از روی ذرات پودر پراکنده شده و هدر می رود.

برای آنالیز عنصری، محلی نیک ها با استانداردها مقایسه می شود. به دلیل جذب های پدیداری α -Ray نمونه در مسیر رسیدن به آشکارساز توسط اجزای گوناگون، نشان بر عناصر سبک که طول موج بلندتری دارند با مشکل مواجه است و دقت کم می شود. این مشکل در دستگاه های امروزی حل شده، لذا می توان از آن هم برای آنالیز کیفی و هم کمی استفاده کرد. کاربردهای XRF غالباً در صنایع فولاد، سیمان و مراکز پژوهشی است. در واقع روش XRF یک روش سریع دقیق و گران است.

طیف نهمی یونی: در این تکنیک به جای فوتون یا الکترون از یون ها برابر با باران نمونه استفاده می شود. روش های طیف نهمی یونی به دسته اند: (1) طیف نهمی پراکنده برگشتی رادرفورد (RBS)

(2) طیف نهمی پراکنده یونی (ISS) (ionic scattering spectroscopy) (Rutherford Back-scattering spectroscopy)

3. طیف یونی و یون ثانویه (Secondary Ion Mass Spectroscopy) (SIMS)

1. RBS: در این تکنیک از تابش های پر انرژی با انرژی در حد مگا الکترون ولت (1-15 meV) از یون های با جرم پایین

استفاده می شود. اولین بار از یون های هلیم دوبار مثبت He^{2+} که به سطح یک ورقه از جنس طلا تابیده شد، استفاده شد.

یون های به سطح نمونه برخورد کرده و انرژی شان را از طریق یونیزاسیون و یا حرکت اتم های هدف از دست می دهند و یا در اثر

دافعه پراکنده می شوند. در واقع بخشی که به هسته برخورد کرده، برگشت می کند و از روی نمودار انرژی آن می توان اطلاعات زیادی

بدست آورد. چنین یون های می توانند به عمق صدها نانومتر نفوذ کنند. RBS برای آنالیز سطحی مواد جامد نیز به کار

می آید.

در اثر دافعه این یون ها ماهیته اتم های نمونه یون ها کنده شد. و با این که برخورد الاستیک رخ می دهد که به کنتیلوراسیون اتمی

و پیوندهای شیمیایی حساس است. بخشی از یون های تابیده شد. توسط لایه های سطحی جسم پراکنده شده که انرژی آن ها به جرم

و عمق اتم های هدف وابسته است. تعداد این یون های برگشته هم به غلظت عناصر موجود در جسم بستگی دارد. با آنالیز یون های

برگشته از چند لایه اتمی سطحی می توان اجزاء تشکیل دهنده مواد و توزیع عمق آن ها را معین کرد. باید توجه کرد که یون های

برگشته دارای انرژی کوانتیزه هستند که متناظر با برخورد با هسته اتم های جسم می باشد. انرژی یون های برگشته به علت برخورد با

هسته اتم ها از انرژی یون های تابیده شده کمتر است و متناظر با تغییر انرژی به اتم های نمونه وابسته است. هر چه عدد اتمی عناصر

بزرگتر باشد تمایز بین اتم های با جرم اتمی نزدیک به هم به عنوان مثال نیکل و آهن مشکل تر می شود.

بوسیله این تکنیک می توان تا ضخامت های 30 nm از نمونه را با دقت بسیار زیاد و غلظت های کمتر از $100 \mu\text{g/m}^2$ آنالیز کرد.

طیف یونی پراکنده یونی (ISS): در این روش از یون های هلیم یا آرگون ول با انرژی کمتر نسبت به RBS

استفاده می شود. انرژی یون ها در این روش 800-500 eV است. از آنجا که انرژی یون ها کمتر است بنابراین پراکنش فقط

در چند لایه اتمی سطح و با عمق حدود 10nm انجام می شود. لطیف فرود در نگاه تعداد یون های پراکنده شده از سطح جسم در مقابل انرژی آن هاست. که به کمک آن آنالیز لایه های سطحی با دقتی در حدود $\frac{mg}{kg}$ 50 برای عناصر سنگین فراهم می شود. با کم کردن عمق اتمی عناصر دقت اندازه گیری کاهش می یابد. لذا آنجا که فرایند به چند لایه اتمی سطح محدود است معمولاً به طور همزمان از اتم پراکنش سطحی نیز استفاده می شود.

طیف یونی جوش یون ثانویه (SIMS): به کمک این روش غلظت های بسیار کم در حد میکرو میلیاردم در یک جامد قابل بررسی است. از این روش برای تشخیص تمام عناصر از طریق روزن نا اوریونیم و انیزوتوپ های عناصر مختلف استفاده می شود. در واقع این روش یکی از حساس ترین روش های آنالیز میوه (بسیار کوچک (2 نانومتر در عمق و 5 نانومتر در عرض)) می باشد. حد تشخیص این روش در حد 10^{-16} اتم بر سانتیمتر مکعب است. که ده ها برابر بیشتر از سایر روش های آنالیز است. در این تکنیک منبع از یون های پرازری در هر 1 الی 2keV سطح جسم را میارایند و کند در نتیجه ذرات غنی و نیز یون های مثبت و منفی از خارج ترین لایه سطحی بیرون پرتاب می شوند (Sputtering) و وارد فاز گاز می شوند پس این ذرات توسط یک دکتور جوش آنالیز می شوند در نتیجه گونه های موجود و نیز فراوانی آن ها ($\frac{M}{Z}$) مشخص می شود. از این روش برای تعیین مقدار و توزیع ناخالصی ها در نیمه هادی ها و نیز مطالعه آلودگی های سطحی و ناخالصی های مرزانی در معنوسه مواد استفاده می شود. عمق کنده کاری به نوع و انرژی یون های اولیه، زاویه برخورد و ماده مورد مطالعه بستگی دارد. و غالباً در محدوده 0.2-0.3nm است و همگام طور که گفته شد ذرات کنده کاری شده توسط آشکارساز جوش بررسی می شوند. لذا آنجا که عمل sputtering به طور پیوسته انجام می شود لذا توزیع غلظت عناصر در اعماق جسم قابل تعیین است.

SIMS دو نوع است: دینامیک و استاتیک. در نوع دینامیک با سرعت های بیرون انداختن بالایی انجام می شود و از این روش قادر به تعیین نقش و ضخامت عمق به سطح می باشد. در نوع استاتیک داده ها قبل از این که سطح به طور قابل توجهی توسط میارایند

یون تکثیر کند، جمع آوری می‌شوند و برای آنالیز سطح به خوبی مناسبند.

طیف نوری درون تخلیه تابشی (GDMS) (glow discharge Mass Spectroscopy) :

این روش برای آنالیز جامدات هادی و نیمه هادی با دقت بسیار زیاد و در غلظت‌های فوق العاده کم استفاده می‌شود. مزیت

عمده این روش، امکان آنالیز دقیق، بدون استاندارد‌ها و پیچیده است.

نمونه در عقب یک کاتد قرار می‌گیرد، با ایجاد یک تخلیه الکتریکی، اتم‌ها از سطح کاتد کنده شده و در اثر برخورد یون‌های مثبت شتاب

گرفته، از محیط پلازما پودیده شده و به علت جاذبه الکتروستاتیکی به سمت یک استگار ساز یون شتاب گرفته و آنالیز می‌شوند.

از آنجا که سرعت کندگی کارهای اتمی زیاد است، لذا امکان آنالیز در غلظت‌های بسیار کم وجود دارد.

فصل سوم: خواص نانو ذرات

1. خواص فیزیکی 2. خواص شیمیایی 3. خواص مکانیکی 4. خواص بیولوژیکی

از مهمترین خواص فیزیکی، خواص نوری، مغناطیسی، هدایت الکتریکی و حرارتی، نقطه ذوب و ثابت شکست و... است.

با کوچک شدن ابعاد ذرات تعداد اتم‌ها در سطح بیشتر می‌شود در نتیجه از وزن سطحی بیشتر می‌گردد و خواص مواد نیز متغیراً تغییر می‌کند. اختلاف از وزن سطح علت اصلی تغییر خواص نانو ذرات نسبت به ذرات ماکرو است. به گونه‌ای که در ذره‌ها با قطر 4 nm حدود 30٪ اتم‌ها در سطح قرار دارند. براساس مکعب از آهن با حجم 1 cm^3 در صد اتم‌ها در سطح فقط 10^{-5} ٪ است حال اگر این مکعب به مکعب‌ها کوچکتر تقسیم شود تا به اضلاع 10 nm برسد، در صد اتم‌ها در سطح به 10٪ می‌رسد. بنابراین این نسبت سطح به حجم بالا به شدت بر اطر خواص فیزیکی و غیره تأثیر می‌گذارد. از وزن سطح کل با افزایش مساحت سطح کل نیز افزایش می‌یابد.

لیکن از سایرزاای و تلووش‌های زیاد در تولید و فرایند نانو مواد، غلبه کردن بر اینس از وزن سطح و جلوگیری کردن از رشد در اندازه نانو مواد و نانو ساختارها است. اگر از وزن سطح کل به روش کاهش باید از رشد مواد جلوگیری شود.

بسیاری از ویژگی‌های شیمیایی مواد نیز به سطح آن‌ها بستگی دارد براساس سرعت حل شدن یا نفوذ با سطح ذرات ارتباط مستقیم دارد. از آنجا که کسر زیادی از اتم‌ها در ذرات نانو متری در سطح قرار دارند این مواد بیشتر شبیه غبار یا گاز فعالیت می‌کنند تا مواد جامد، بنابراین رفتار شیمیایی آن‌ها بیشتر از عوامل نفوذ گازها پیروی می‌کنند.

به طور کلی فاکتورهای اصلی موثر بر خواص نانو ذرات عبارتند از: 1. تعداد بیشتر اتم‌ها در سطح 2. از وزن سطح بیشتر 3. محدودیت فضایی (هر چه کمتر امکان پذیر نیست) 4. عمیق کاهش یافته شکست

اعداد جادوی (Magic Number): هنگامی که اتم‌ها یک ماده در کنار هم قرار می‌گیرند تا خوشه‌ها را تشکیل دهند، تعداد و نحوه قرار گرفتن اتم‌ها در کنار هم به گونه‌ای است که سیم کمترین انرژی را داشته باشد.

برای نمونه اتم‌ها در سیم (معدن) را در نظر بگیرید. اگر این اتم‌ها را در کنار یکدیگر قرار دهیم و انرژی یونیزاسیون خوشه‌ها را اتم‌ها حاصل را بر حسب تعداد اتم‌ها موجود در آن اندازه‌گیری کنیم مشاهده می‌شود که انرژی یونیزاسیون به تعداد اتم‌ها خوشه بستگی دارد. به طوری که خوشه‌ها با 3 و 9 اتم هستند انرژی کمتری دارند. از آنجا که انرژی این خوشه‌ها کمتر از سایرین است بنابراین احتمال تشکیل آن‌ها بیشتر از سایر خوشه‌ها خواهد بود. به عبارت دیگر این خوشه‌ها پایدارترند. علت این موضوع را می‌توان در سطوح انرژی الکترون‌ها و الکترون‌ها جستجو کرد. حالت پایدار زمان حاصل می‌شود که تعداد اتم‌ها در خوشه ساختار الکترونیکی پایدار را به وجود آورد که از لحاظ انرژی کمینه باشد. تعداد اتم‌ها خوشه‌ها را که حالت پایدارتری دارند اعداد جادوی می‌نامند. در صورتی که تعداد اتم‌ها کم باشد (تا حدود 1200 اتم) پایدارترین خوشه تحت تأثیر ساختار الکترونیکی اتم‌ها قرار دارد. تحت این شرایط، خوشه‌ها با تعداد اتم‌ها 3، 9، 20، 36، 61 و... پایدارترند. به این اعداد، اعداد جادوی الکترونیکی می‌گویند.

در صورتی که تعداد اتم‌ها در خوشه، انرژی سیم علاوه بر ساختار الکترونیکی به مقدار زیاد تحت تأثیر شکل، حجم و چگالی ذرات قرار می‌گیرد. پایدارترین حالت سیم زمانی است که شکل کروی با چگالی زیاد اتم و ساختار متراکم به وجود آید. این صورت اعداد جادوی ساختار تعریف می‌شوند که تعداد اتم‌ها خوشه را بیان می‌کنند که پایدارترین حالت را دارند. برای یک ساختار کروی با شبکه مکعبی با سطوح مرکزدار (FCC) مانند طلا اعداد جادوی به صورت 1، 13، 55، 147، 309، 561 و... گزارش شده‌اند. بدین ترتیب مشخص می‌شود که خوشه‌ها کوچکتر از قانون اعداد جادوی الکترونیکی و خوشه‌ها بزرگتر از اعداد جادوی ساختاری می‌باشند. به عنوان مثال آلومینیوم معمولی دارای ساختار FCC

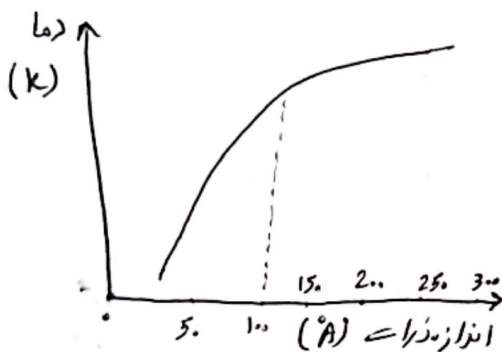
است در حالی که آلومینیوم با 13 اتم (Al₁₃) ساختار اکتراهدرال (Icosahedral) دارد. بر این ترتیب هر چه تعداد اتم‌ها در خوشه‌ها بیشتر شود ساختار به ساختار معمولی یا مالک نزدیک‌تر می‌گردد.

دمای ذوب: انرژی پیوند سیخ اتم‌ها در خوشه‌ها و ذرات مادون ریز به تعداد اتم‌های تشکیل دهنده آن‌ها بستگی دارد.

که این انرژی در اعداد حاد و اتم‌ها به مراتب کمتر است. برای مثال خوشه‌های آلومینیوم با 13 اتم (Al₁₃) دارای انرژی

پیوند 2.77 eV در مقایسه با 3.39 برابر آلومینیوم میکرومتری است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که دمای ذوب نانوذرات

فلزی به اندازه آن‌ها بستگی داشته باشد به طوری که با کاهش اندازه ذرات، دمای ذوب کاهش یابد.



چنانچه مشاهده می‌شود اثر اندازه بر دمای ذوب در محدودی که میکرون از 10 nm به مراتب بیشتر است، علت این پدیده را می‌توان

به انرژی سطح ذرات نسبت داد.

خواص مغناطیسی: 1. پارامغناطیسی 2. دیامغناطیسی 3. فرومغناطیسی 4. فری مغناطیسی 5. سوپر پارامغناطیسی

6. آنتی فرومغناطیسی

پارامغناطیسی: پارامغناطیسی شکل از خاصیت مغناطیسی مواد است که بواسطه آن برخی از مواد یون‌های میدان

خارج اعمال شده جذب می‌شوند. مواد پارامغناطیسی شامل بیشتر عناصر شیمیایی و برخی از ترکیبات می‌شوند.

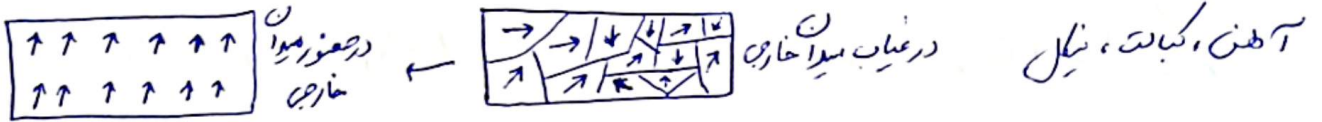
این مواد که به مقدار اندکی توسط یک میدان مغناطیسی جذب می‌شوند پس از قطع میدان حالت مغناطیسی خود را حفظ

نمی‌کنند زیرا با قطع میدان حرکت گرمایی موجب جهت‌گیری تصادفی اسپین‌ها می‌شود. ویژگی پارامغناطیسی به دلیل وجود

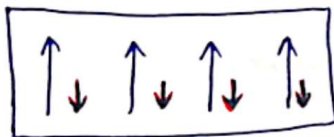
برخی از الکترون‌ها جهت ندره است. برخی مواد پارامقناطیس قابل توجه عبارتند از: منیزیم، مولیبدن، لیتیم و تانتال

دیامقناطیس: در این مواد تمام الکترون‌ها جهت ندره اند و بدون مقناطیس در نظر گرفته می‌شوند مانند جیوب

فرومقناطیس: در این حالت تمام الکترون‌ها در اوربیتال‌ها مقرر بوده و هم جهت هستند و مقناطیس دائمی است. مانند



فرومقناطیس: این‌ها جهت هستند اما یک این بزرگتر از دیگری است.



این مواد مشابه آهن فرومقناطیس (پارامقناطیس) می‌باشند با این

تفاوت که اندازه و گشتاورهای مقناطیس در زیر شبکه‌ها با هم برابر نیستند در نتیجه برانگیختگی‌ها و گشتاورهای مقناطیس در هر شبکه و حوزه مخالف می‌باشد.

مگر گاهی یک ماده فرومقناطیس در یک میدان مقناطیس خارج نسبتاً قوی قرار بگیرد برانگیختگی‌ها و گشتاورهای مقناطیس آن‌ها

در راستای میدان قرار می‌گیرند و اثرش مهم این مواد این است که باعث میدان مقناطیس خارج دیگر گشتاورهای مقناطیس

به حالت اولیه باز نمی‌گردند و به همین خاصیت مقناطیس را به صورت دائم در خود حفظ می‌کند. رایجترین شیب این مواد به صورت

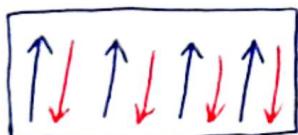
Mo, Fe_2O_3 است که در آن M یک کاتیون دوظرفته است و غالباً Zn, Fe, Ni, Cd, Cu و یا Mg است

معمولاً این مواد را فرومقناطیس سخت می‌نامند.

آهن فرومقناطیس (پارامقناطیس): در این مواد حوزه‌ها با هم همسو نیستند (نیگاز حوزه‌ها در یک جهت و غیره در

جهت دیگر است) با افزایش درجه و عوارض حقیقت مقناطیس افزایش می‌یابد. درجه واری که در آن ماده

آهن فرومقناطیس به پارامقناطیس تبدیل می‌شود را درجه واری نیل N_{eel} می‌نامند. مواد مانند



FeO, MnS, MnO و ... جزو مواد آهن فرومقناطیس هستند.

سوپر پارامقائلیں: اگر تک ترکیب فرد مقائلیں را کو میک کینم بہ اندازہ میں ریلز کہ انزور سطح آن آ نڈر زیادہ سے کہو پواند

برض از اسپن ہا را برگرداند و ماد را بہ پارامقائلیں تبدیل کند۔ (خولع آن با خولع پارامقائلیں معمول فرق دارد)

خوشے ہا و ذراتے مادون ریز سخته نڈہ از اتم ہاں مقائلیں نیز حامیت فرو مقائلیں از خوردن و دھندہ در اینخ

خوشے ہا، میدا مقائلیں ہر اتم با سا اتم ہا بہ طور انزور گذارند تا مادہ در یک راستا و در حجت محور تقارن خوشے قرار گیرند۔

حجت اینخ شرایط، خوشے یا ذراتے نانومتري داراں میدا مقائلیں خالص ہستند لہذا نکتہ قابل توجہ این است کہ مقدار میدا

مقائلیں خوشے ہا و ذراتے نانومتري در حد کامل (زمانہ کہ تمام میداں ہا و یک اتم ہا ہم جوت باشند) نیست۔

با اقترايں دما، جنب و جوش اتم ہا فروزیں و باید و حامیت مقائلیں خوشے ہاں اتم ہا کاش من باید، نکتہ دیگر این کہ باید

بہ آن توجہ کرد انزور تعداد اتم ہاں خوشے بر میداں مقائلیں حامل است۔ معمولاً با اقترايں تعداد اتم ہا، قدرے مقائلیں کاش

من باید۔ بہ عنوان مثال براسر بنوم Re با کمتر از 20 اتم در خوشے میداں مقائلیں بہ قدرے اقترايں من باید۔

براسر مطالعہ رفتار مقائلیں مواد از منتمی ہاں ہستیزئیں (Hysteresis) استفادہ من شود کہ مضمون زیر کیا کے

مقائلیں است بہ این معنی کہ اگر میداں مقائلیں خارج را بہ تدریج اقترايں دھیم مقائلیں القایں در جسم نیز بہ تدریج اقترايں من باید

تا بہ حد اشباع M_s برسد اما با کاش میداں خارج دو قبلہ القایں در جسم بہ نسوہ قبلہ کاش نیز باید بلکہ مطابق شکل

میررفت و برگشت متساوی است۔ سطح زیر منتمی ہستیزئیں منزاں کار آلفا فٹوہ بہ صعدہ گمراہ است۔ اگر مادہ

مقائلیں در میداں AC قرار کرد گمراہ حاصل لہذا آلفا انزور مویب بالہ رفسخ دماں مادہ و تخریب حامیت مقائلیں من شود

و ہر چہ منتمی پھن کرو و وسیع تر باشد آلفا انزور بیتر من شود لہذا اقترايں دما بیتر و تخریب جسم ہم بیتر رخ من دھد۔

چنین موادں با منتمی ہستیزئیں پھن مواد سخت نام دارند کہ در آن ہا با حذف میداں دو قبلہ القایں طم حذف من شود۔ در مثال

موادں کہ سطح زیر منتمی ہستیزئیں آن ہا کمتر باشد یا قہ حلقہ من ہستیزئیں نڈا نڈہ باشند مواد نرم نامیدہ من شوند کہ با

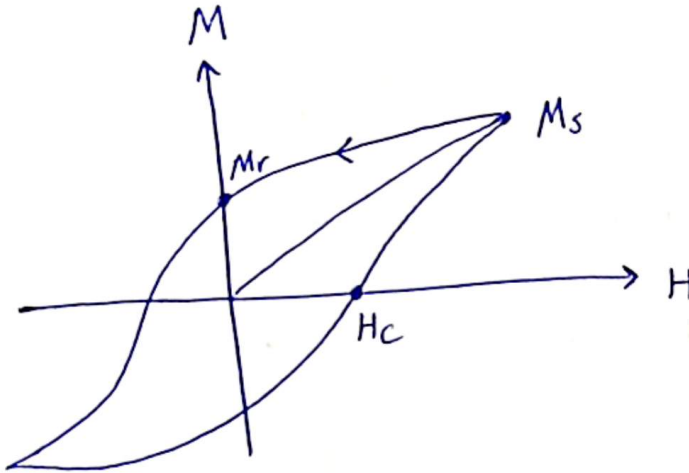
حذف میدان مغناطیسی در قبلی مغناطیسی در آن‌ها باقی می‌ماند. این مواد مغناطیسی خاص دائم نامیده می‌شوند. به عنوان مثال

Fe و Fe-Si، Fe-Ni، Fe-Co، Nd-Fe-B، Sm-Co سخت هستند.

در مواد مغناطیسی نرم با کاهش اندازه ذرات سطح زیرین هسته‌زایی خیل کاهش یافته طوری که می‌تواند کاملاً حذف

شود. لذا مطلوب تر بوده و تلفات کمتری است. به عنوان مثال آلیاژ نیکل-آهن. که با اندازه‌ها 10-15nm

هیچ هسته‌زایی وجود ندارد.



M: توان مغناطیسی شدن

H: میدان مغناطیسی اعمالی

Mr: میدان مغناطیسی باقی‌مانده یا پسماند

Ms: مغناطیسی پذیری اشباع شده

Hc: میدان مغناطیسی اعمالی D.C. برخلاف Mr تا خاصیت مغناطیسی باقی‌مانده Mr حذف شود

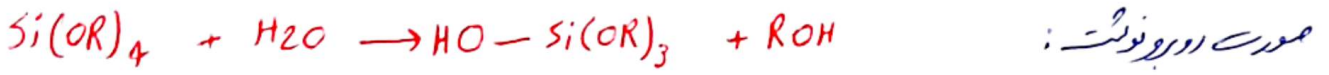
فصل چهارم: فلزورن نانوذرات در مایع باروش های شیمیایی

از آنجا که اندازه، توزیع، مورفولوژی، خلوص و درجه کرسیتالی بودن نانوذرات به روش تولید آن ها بسیار وابسته است، بنابراین روش فلزورن این مراد از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. در چند دهه گذشته تکنیک های مختلفی برای تولید این ذرات ابداع و توسعه داده شده اند. تنوع روش های تولید به همراه استناد، لزوم منابع انرژی مختلف، مواد اولیه متفاوت و شرایط فلزورن به گونه ای است که به نیت عمیق می توان کلیه فرایندها را با ذکر جزئیات شرح کرد. در این فصل، مباحث کاربرد و ویژگی های فرایندها متداول تولید نانوذرات فلزی و سرامیکی در مایع باروش ارائه می شوند. در کلیه این فرایندها، از یک ماده اولیه یا آغازین که در آن یون ها فلزی به صورت همگن توزیع شده اند، استناد می شود. سپس توسط روش های مانند سل-ژل، هم رسوب، حلال-وارش، آب-وارش، سوندش، الکتروشیمی، میکرومولسیون نانوذرات فلزی یا ترکیب فلزی فلزورن می شوند. بدین ترتیب که در تمام این تکنیک ها، علم شیمی نقش بسزایی دارد. به طوری که با کنترل شرایط فلزورن می توان مواد با خواص ویژه را تولید کرد.

1. سل-ژل (Sol-gel): سل-ژل را می توان متداول ترین روش تولید نانوذرات در فاصیحات دانست. دلیل این موضوع به سهولت روش، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصول تولیدی بر می گردد. به طور کلی سل عبارت است از مخلوطی کلوئیدی که ذرات جامد به صورت معلق در مایع قرار گرفته اند. کلوئید مخلوط معلق است که در آن فاز توزیع شده بسیار کوچک (1-100nm) است. ژل ساختار پیوسته واری از مولکول های بزرگ آل-فلزی است که حالت الاستیک دارد. معمولاً ژل محصول واکنش هیدرولیز سل است.

در فرایند سل-ژل مواد اولیه ای (Precursor) که برای رسوب دهی مورد استناد قرار می گیرند، معمولاً به وسیله تعداد زیادی لیگاند احاطه شده اند. برای نمونه برای تولید آلومینا از آلکوکسید ها آلومینوم ($Al(OCH_2CH_3)_3$) به عنوان ماده اولیه استناد می شود. به طور کلی یک آلکوکسید، لیگاندی است که لزوماً جبران یک پروتون از هیدروکسید یک اتم

به وجود آید. برای نمونه متوکسی (-OCH₃) از بعد از آن آمید هیدروژن نیز مانند (CH₃OH) برسد و آید. بنابراین یک آلکوکسی فلزی مانند Al(OCH₃)₃ از برقرار پیوند آلومینوم با آلکوکسی n-بوئوکسی (CH₃)₃-O برسد و آید. آلکوکسی ها فلزی به راحتی با آب واکنش می دهند. از آنجا که یون هیدروکسیل به آم فلز مقل می شود واکنش مورد نظر هیدرو لیز نامیده می شود. برابر مثال آلکوکسی سیلیسیم Si(OR)₄ را در نظر بگیرید. واکنش هیدرو لیز آن را می توان به صورت زیر نوشت:



که ROH یک اکس است. بر حسب میزان آب و حضور کاتالیت، عمل هیدرو لیز ممکن است به طور کامل انجام شود. تحت این شرایط تمامی گروه های OR با OH عوض می شوند:



به هر حال، ممکن است واکنش هیدرو لیز به طور کامل انجام نشود به طوری که فلز به صورت جزئی هیدرو لیز شود. در این شرایط دو مولکول هیدرو لیز شده به صورت جزئی با هم ترکیب و آب و الکل تولید می شوند:



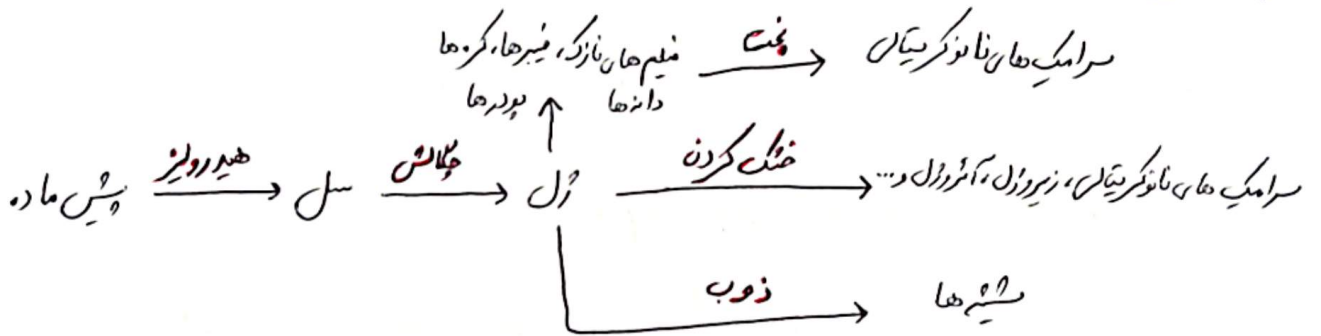
این مولکول های شکل گرفته، آلک-فلزی به مرور زمان بزرگ می شوند تا این که به حد ماکرومولکول می رسند. این مولکول ها آنقدر بزرگ هستند که به صورت اسلکت جامد در داخل مایع در می آید. این ساختار پیوسته که حالت الاستیک دارد به ژل موسوم است.

باید ذکر است که خشک کردن بویلهای تجزیه تحت شرایط عادی منجر به افزایش فشار موئینگی و انقباض شبکه می شود. ژل خشک شده معمولاً به زیر ژل (xerogel) موسوم است که کاهش حجمی حدود 5-10 برابر ژل اولیه را تجربه

کرده است. اما اگر ژل حین درون اتوکلاو قرار داد. شود تحت شرایط خاص خشک شود، ممکن است منرا انقباض به دلیل حذف رطوبت آنرا باشد. این فرایند به خشک کردن مجازن موسوم است. محصول حاصل نیز آئروژل (Aerogel) نامیده میشود که من توانست من هوا با دردهی حدود یک در صد نسبت به جامد باشد.

زیر ژل و آئروژل مواد مناسب برای ساخت سرامیک ها و چگال هستند. همچنین به دلیل وجود سطوح زیاد و تخلخل فراوان مواد بسیار مناسب برای زیر لایه ها و کاتالیزورها و فیلترها هستند.

به طور کلی من توان فرایند سل-ژل را بر پایه هیدروکلریک اسید و اکسید یون ها و فلز هیدروکسید مندر در محلول ها است.



سزایان روش سل-ژل زیاد است از آن جمله من توان به موارد زیر اشاره کرد: سنتز در دما کم، خلوص بالا ممکن مناسب، کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، امکان ساخت مواد کربنی و غیر کربنی هیدر، اتوکولمتر دقیق در تولید ماده من فیلتر، امکان ساخت تمام سرامیک ها و اکسید من، انعطاف پذیر تولید و کنترل محصول

معایب: من آب یون ها و فلز گذرا تا حدودی پیچیده است، آنتون ها موجود در محلول ممکن است من ماده من هیدر با قابلیت واکنش شیمیایی مختلف در هنگام هیدروکلریک اسید ایجاد کرده ایجاد ژل بوسیله من رسوب گیری از مواد اولیه من هیدر روش پیچیده است.

کاربرد: اگر چه مزایای فرایند توان در تولید مواد مختلف است. کاربرد آن برابر تولید نانوذرات سرامیک من بسیار زیاد است.

2. روش‌های آب-وارث (Hydrothermal) و حلال-وارث (Solvothermal): خواص سرامیک‌ها به

میزان قابل توجهی تحت تأثیر شرایط فرآوری و مشخصاً آن‌ها تغییر اندازه ذرات، مورفولوژی، خلوص و ترکیب

شیمیایی قرار دارد. به طور کلی، استفاده از روش‌های جامد برابر سرامیک‌ها نیازمند دما بالا برای افزایش

قابلیت نفوذ است. فرآیند در دما بالا معمولاً باعث رشد نامحوسانه در دانه‌ها و تشکیل فازهای نامطلوب می‌شود. به علاوه

در مورد سرامیک‌هایی که در حل مواد فرار هستند، افزایش دما باعث تجزیه و تغییر ترکیب شیمیایی می‌شود. به همین دلیل فرآیندها

حلال-وارث در تولید پودرهای سرامیکی با ابعاد نانومتری بسیار مورد توجه هستند. توسط این روش‌ها و با کنترل شرایط تولید

مات نوع ماده، معرف و عوامل واکنش می‌توان از یک کنترل‌های بزرگ تأثیر در خواص سرامیکی را با اندازه نانومتری

تولید کرد.

در این روش‌ها از یک حلال در دما بالا تر از نقطه جوش آن استفاده می‌شود. این عمل از طریق وارث دادن واکنش‌ها

و حلال درون یک محفظه بسته ماده اتوکلاو انجام می‌شود. از آنجا که فشار داخل محفظه نسبتاً بالاست، در نتیجه فشار

حزب خود از ظرف نقطه جوش حلال افزایش می‌یابد. این روش که به نام حلال-وارث (سولوترمال) شناخته می‌شود

به طور گسترده‌ای در تولید مواد معدنی و به طور خاص نانولیت‌ها کاربرد دارد. در صورتی که حلال مورد استفاده آب باشد

به این روش آب-وارث (هیدروترمال) گفته می‌شود. مکانیسم واکنش در فرآیند آب-وارث حل کردن و رسوب کردن

یا حل کردن و تبلور است. در مراحل اولیه فرآیند، ذرات به هم چسبیده و ماده اولیه در داخل حلال شکسته می‌شوند و

به صورت یون یا گروه‌های یون در می‌آیند. با افزایش دما، قابلیت حل شدن ماده اولیه افزایش می‌یابد. و در غلظت

آن‌ها در محلول به فونک‌های رسیده، جوانه زنی و رشد ذرات شروع و محصول تولید می‌شود.

این فرآیندها عموماً در محیط بسته و فشار بالا انجام می‌شوند. به همین دلیل دما مورد نیاز برای ساخت نانوذرات

گاهش می‌یابد. به علاوه امکان تجربه عناصر فرار و تغییرات کیهانی در آن تولید در این روش وجود ندارد.

مواد شروع کنند. که دارای مقدار مشخص از یون‌ها لازم برای بدست آوردن محصول دلخواه هستند، درون اتوکلاو حاوی حلال

مناسب قرار می‌گیرند. پس اتوکلاو برای مدت زمان معینی در دمای انجام واکنش قرار می‌گیرند. پس از انجام واکنش، اربوباک تولید شده فیلتر می‌شوند و پس از شستشو و خشک کردن نافذ ذرات بدست می‌آیند.

مزایای اصلی فرایندهای حلال - واکنش و آب - واکنش: امکان خواندن ذرات در محلول بر روی کربن مورد حذف نیاز به مرحله تکلیف و در نتیجه دستیابی به محصول با اندازه ذرات مشخص و جلوگیری از نیاز به روش به قرار زیر است: تولید پودرها با درجه‌های گسترده‌تر، گاهی میزان خودسازمان (Agglomeration) ذرات،

توزیع یکنواخت اندازه ذرات، دستیابی به ذرات با ابعاد مورد نیاز و شکل مناسب و دلخواه در صورت انتخاب صحیح و دقیق مواد اولیه و کنترل شرایط تولید، چگالی بالای ذرات (کم بودن تخلخل‌ها داخلی)، همگنی ترکیب شیمیایی

مغایب: وجود عوامل موثر و متعددی که نیاز به کنترل دقیق دارند، عدم توانایی تولید عناصر خالص فلزی، طولانی بودن زمان فرایند

3- سونوسیمی: در این روش از انرژی امواج ماوراء صوت برای انجام واکنش و تسریع واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود.

زمانی که یک سیال در معرض صوت با شدت بالا قرار می‌گیرد، تعداد زیادی حباب ریز در داخل سیال به وجود

می‌آید. با رشد این حباب‌ها تا اندازه بحرانی، حباب‌ها فرو می‌روند و به طور موضعی در درون آن‌ها مائعات با دما و فشار

متغییر می‌شود. دمای این مائعات داغ که زمان پایداری آن‌ها در محدوده 5000 K می‌رسد، فشار

ایجاد شده در این مواقع نیز بسیار زیاد است. تحت این شرایط، امکان انجام واکنش‌های شیمیایی مفید

می‌شود. برای دیگران و غیره این فرایند، سرعت‌ها بسیار زیاد می‌شود ($10^4 - 10^5$) در اطراف

حساب‌های فرو یا تولید می‌کند. این سرعت سرمایه‌های زیاد شرایط لازم برای تولید نانوذرات را فراهم می‌کند.
به طور کلی در فرآیند سونوگنیسیس می‌توان سه منطقه مجزا در داخل محلول در نظر گرفت:

1. منطقه داخل حساب‌ها (فاز گاز) که پس از انفجار، دما و فشار بالا می‌رود و مودر می‌آید.

2. فصل مشترک بین حساب و سیال که در آن منطقه، درجه حرارت نسبت به نقاط داخل کم‌تر است. در این هنوز بالاتر است.

تا واکنش‌های سونوگنیسیس نظیر اکسیداسیون، تجزیه و یا انحلال انجام پذیرد.

3. حجم سیال که دمای آن برابر دمای محیط است.

نتایج پژوهش‌های مختلف نشان می‌دهد که واکنش‌های بسیار لازم برای تولید نانوذرات معمولاً در فصل مشترک حساب-سیال

انجام می‌شود. علت این موضوع به سرعت بسیار زیاد سرمایه‌های در این ناحیه نسبت داده می‌شود. در این فرآیند، شرایط دما و

فشار موجود در مناطق داخل حساب‌های فروپاشیده، امکان تجزیه و پودر شدن مولکول‌های آب را فراهم می‌آورد. تحت این

شرایط رادیکال‌های $H\cdot$ و $OH\cdot$ ایجاد می‌شوند. برای نمونه، تولید نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) را در نظر بگیرید. این

عملیات می‌توانند توسط اعمال امواج ماوراء صوت به محلول آهن انجام داده شود. آهن (II) تحت گاز آرگون انجام شود. مکانیسم

تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 شامل تجزیه مولکول‌های آب به رادیکال‌های آزاد $H\cdot$ و $OH\cdot$ در فصل مشترک

حساب-سیال و پس به هم پیوستن دو رادیکال $OH\cdot$ و تشکیل H_2O_2 است. واکنش‌های مربوط به تشکیل



آب اکسیژن تولید می‌کند، آهن در ظرفیت‌های آهن سه ظرفیتی تجزیه و در اثر واکنش با اکسیژن نانوذرات مگنتیت به وجود می‌آید





علاوه بر امکان تولید نافوذراست توسط انجام واکنش های متوالی تحت امواج ماوراء صوت، اخیراً لیزر نیز تکنیک برابری تولید نافوذراست فلزی و آلیاژی با دمای ذوب پایین استفاده شده است.

مزایا: نرخ تولید زیاد، قابل کنترل بودن فرایند، امکان تولید ذرات نافوذ خنثار با شکل بکینوات، خلوص بالا و توزیع یابریک اندازه، امکان انجام واکنش های شیمیایی در محیط محیط با استفاده از انرژی امواج ماوراء صوت، امکان تولید بسیاری از نافوذراست اکسیدی، امکان رسوب نافوذراست بر زیر لایه های سرامیکی و پلیمری

معایب: امکان تورم این ذرات نافوذراست تولیدی، نیاز به انجام فرایند تحت محیط محافظ، نبودن مواد مصرفی

4. رسوب دهن الکترودشیمیایی: اساس فرایند رسوب دهن الکترودشیمیایی بر انجام واکنش های اکسیداسیون و احیاء در فاز

مایع توسط اعمال جریان ولتاژ مناسب استوار است. برای انجام این عمل، دانش سه جزء کاتد، آنود و الکترولیت الزامی است. آنود الکترود است که در آن واکنش های اکسیدی صورت میگیرد. واکنش احیاء نیز در کاتد انجام می شود و الکترولیت محلی

انتقال یون ها و الکترون ها را فراهم می کند. مثال ساده ای لیزر اینجاست که فرایند تولید مس ناخالص در آن قرار داده می شود و با اعمال یک جریان ولتاژ مناسب، مس خالص بر روی کاتد رسوب می کند. الکترولیت معمولاً محلول

از سولفات مس رقیق است. البته در این فرایند رسوب فلز مس بر کاتد به صورتی که این انجام می شود، در صورتی که عوامل تولید

به خوبی کنترل شود تا شرایط جویان زین و در نتیجه به سمت شکل ذرات میایل شود، می توان به جای لایه، فلز را به صورت پودر تولید

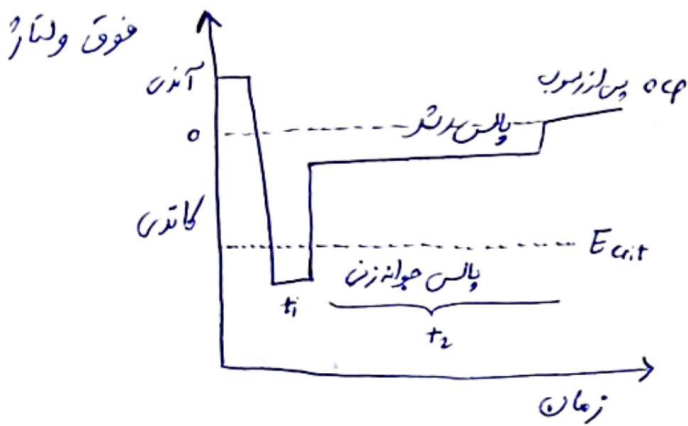
کرد. این فرایند عملی است که برای تولید ذرات میکرومتری فلزات مانند مس، نیکل و آهن استفاده می شود. به منظور کاهش

اندازه ذرات و تولید آن ها با ابعاد نانومتری لازم است تقابلهای ویژه ای اجرا شود. برای دستیابی به این هدف می توان

رسوب دهن الکترودشیمیایی را بر روی زیر لایه های صاف با ابعاد کنترل شده و یا زیر لایه های طرح دار انجام داد. در روش اول

انزیر لایہ ہاں حفرہ دار Al_2O_3 - لا استفادہ میں شہود، اندازہ ہ حفرہ ہاں، ابعاد نانو ذراتے کو لہیں واقعہ میں کندہ بہ عبارتے دیگر، وجود زیر لایہ Al_2O_3 نانو ذراتے و شکل لایہ ہاں چگال جہو کریں میں کندہ۔ این عمل با محبوس کردن ذراتے کو لہیں در دہانہ ہ حفرہ ہاں زیر لایہ انجام میں شہود۔ پس انزیر سرب دہن و شکل نانو ذراتے، زیر لایہ در محلول ہاں خود بندہ حل میں شہود تا ذراتے کو لہیں جمع آمدن شہوند۔

استفادہ انزیر لایہ ہاں بیرون حفرہ بابہ کارگری جہاں دوباہلی (Templated) ہمراہ است۔ با کنترل جہاں و وقت؟ اعمال بہ الکترو دہاں توان جہانہ زنی در شہود ذراتے را بہ خوبی کنترل کرد۔ و نثار جریان (E_{crit}) و نثار است کہ در آن رسوب خود بہ خود نقرہ تحت اعمال جہاں اتفاق میں آمد۔ در اولین مرحلہ، و نثار مقتر آن E_{crit} در زمان t_1 اعمال میں شہود تا جہانہ ہاں اولیہ شکل گیری، پس مقدار و نثار افزایش میں باید (بہ سمت و نثار ہاں مثبت) تا رتذ ذراتے انجام شہود۔ این عملیہ بہ مدد زمان t_2 ادامه میں باید۔ برابر رسوب دہن الکترو شیاہیں پالادیم و نقرہ، پلاٹینم و شکل دھمچنیہ کا دسمہ و ایندیم گزارش کردہ اند۔



روش دیگر بر این کو لہید نانو ذراتے بہ روش رسوب الکترو شیاہیں، استفادہ از عوامل پایداری کندہ است۔ فلز بہ عنوان آنڈ ذرات شہوند۔ عمل میں کندہ و وظیفہ کو لہید یون ہاں فلز بہ دلیل الکترو لیت را بہ خود دارد۔ الکترو لیت یک مادہ ہاں اس (اکس یا این کریب) است کہ نقش محیط انتقال دہند۔ یون ہاں و الکترون ہاں را ایفا میں کند۔ دمس اکسین موجب اکسید ایون فلز میں شہود تا ذراتے زیر سرب ایک اکسید بہ وجود آند۔ در این شرایط، عوامل پایداری کندہ موجود در الکترو لیت مانند اکل ہاں چوب اتوکسل و

و رنگ‌های آکسیدیم (فترابونیل آکسیدیم بره‌ماید و سیتیل آن میل آکسیدیم بره‌ماید) این ذرات را پایدار کرده و از توداها
 در آن‌ها جلوگیری می‌کند. به این ترتیب می‌توان نانوذرات آکسید فلزی را تولید کرد. تاکنون تولید ذرات مانند ZnO ، Fe_2O_3
 Mn_2O_4 ، CuO ، In_2O_3 ، PbO_2 ، NiO ، SnO_2 با موفقیت فروری شده‌اند.

مزایا: سهولت و عدم پیچیدگی فرایند تولید، امکان کنترل حوصلن نانوذرات بواسطه کنترل شرایط تولید، خلوص بالا، پایداری
 ذرات تولید شده، تنوع مواد قابل تولید، سرعت تولید زیاد و هزینه نسبتاً کم.

معایب: لزوم استفاده از زیرکایه در اغلب موارد، لزوم حذف زیرکایه که مراحل انجام فرایند را قریباً از دسترس می‌دهد، امکان تودا شدن
 ذرات پس از حذف زیرکایه، عدم دسترسی به مورفولوژی‌های گوناگون در مواردی که از زیرکایه استفاده می‌شود، همی بودن
 اکثر ذرات‌های مورد استفاده، عدم کارایی در تولید مواردی که پایداری احیاء آن‌ها بالاست.

5. میکرو و نانوامولسیون: امولسیون مخلوطی از دو مایع (مثل آب در روغن یا روغن در آب) است که یکی در دیگری به صورت قطرات
 ریز پخش شود. در حقیقت امولسیون‌ها نوعی از محلول‌های کلوئیدی ناپایدارند که قطرات ریز مایعی به جای ذرات جامد به طور نسبتاً
 مکنواخت در فاز مایع توزیع شده‌اند. مثال خوبی از یک امولسیون، مارگارین است که در آن مخلوط پیوسته از روغن اطراف قطرات
 آب (امولسیون آب در روغن) را احاطه کرده‌اند. در صورتی که از عوامل فعال سطحی (surfactant) استفاده شود، کشش
 سطحی بین دو مایع کاهش و پایداری امولسیون افزایش می‌یابد. تحت این شرایط نیروی مکنواختی برای پخش قطرات مایع در مایع لازم است.
 و در صورت اعمال نیروی شدید، اندازه‌ی قطرات بسیار کوچک می‌شود. این امولسیون‌ها که نسبتاً شفاف‌تر و از لحاظ ترمودینامیک
 پایدارترند به میکرو امولسیون (microemulsion) موسوم‌اند. کاربردهای صنعتی چنین امولسیون‌هایی بسیار زیاد است.

برای نمونه می‌توان به روغن‌های مورد استفاده در رنگ‌ها، فلزات، صیقل‌کننده‌ها، کف‌پوش‌ها، پوشش‌ها، جوهرها و
 مواد مورد استفاده در خشک‌شویی‌ها اشاره کرد. اخیراً با افزودن ترکیبات معدنی به میکرو امولسیون‌های آب در روغن، امکان

فرا ذره نانوذرات فلزی با ابعاد 5-50 nm فرا هم ذره است.

اگر با استفاده از تداپلری، اندازه قطرات در یک امولسیون به حد نانومتر (معمولاً 200-20 nm) برسد، از الفاضل مانند نانوامولسیون

(Nanoemulsion)، امولسیون های مادون ریز یا مینی امولسیون استفاده می شود. اگر چه برخی پژوهشگران بهیچ میکرو امولسیون

و نانوامولسیون تفاوتی قائل نیستند ولی میکرو امولسیون ها از لحاظ ترمودینامیک پایدار ترند در صورتی که نانوامولسیون ها، سیستم های

غیر تعادل هستند که به طور خود به خود به وجود نمی آیند.

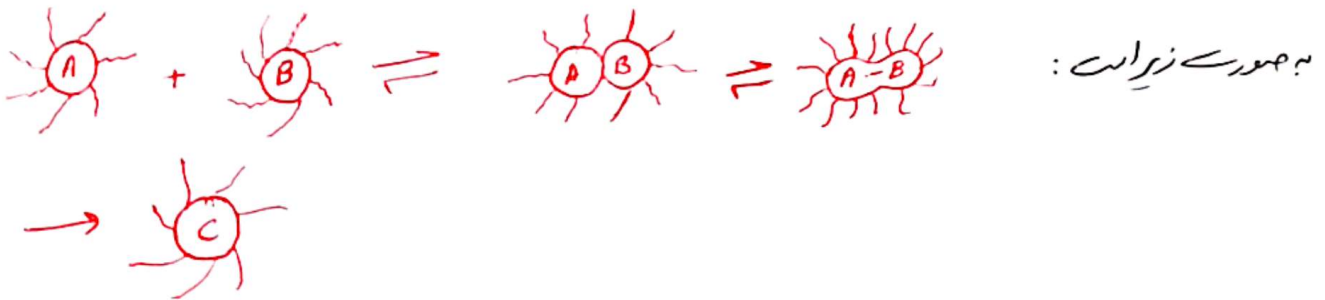
علاوه بر کاربرد های مانند روغن های برشکاری و پوشش ها، می توان از این امولسیون ها در تولید نانوذرات پلیمری، فلزی و بیارگانیک

فلزی استفاده کرد. در حقیقت این قطرات نانومتری مانند نافورکتور های عمل می کنند که در آن ها واکنش های شیمیایی اتفاق

می افتد. با کنترل دقیق شرایط تولید می توان نانوذرات همگن یا توزیع کامله یکنواخت و اندازه ی کنترل شده تولید کرد. در این جا باید

توجه کنیم که اگر از نانوامولسیون به جای میکرو امولسیون استفاده می شود، به دلیل اندازه مادون ریز قطرات، امکان کنترل دقیق

اندازه ی ذرات و همگنی معمول بهتر فراهم است. مشابه نمونه شکل زیر، نانوذرات فلزی در هنگام اختلاط دو نانولایه ی



پس از اختلاط دو نانوامولسیون و در هنگام برخورد قطرات آب، واکنش بین اجزاء اتفاق می افتد. با ذراتی که

سرعت انجام واکنش به حدی زیاد است که در هنگام مخلوط زنی، کل واکنش ها انجام و نانوذرات تشکیل می شوند. از آنجا

که محیط واکنش نانومتری (نافورکتور) است با کنترل فرایندهای حیوانه زنی و رشد در معیاس نافو، اندازه و توزیع ذرات به طور

دلخواه قابل کنترل می شود. به علاوه، حضور عوامل فعال سطحی در سطح نانوذرات تولید شده، پایدار آن ها را افزایش

میں دھند اور رندوب ہم چھین آنہا جلوگیں میں کند۔

مزایا: محکمترین مزیت فرایند نانو امولسیون امکان تولید نانو ذرات با ابعاد دلخواہ و توزیع باریک است، یہ عبارت دیگر، با کنترل

دقیق شرایط تولیدی توان نانو ذرات با ابعاد 5-50 nm را به صورت تک توزیعی تولید کرد. اگر چه از این روش بیشتر تولید

نانو ذرات سے فلزی مانند مس، نقرہ، طلا، پلاٹینم، گادیم، آہن، پالادیم و نیکل استفادہ شدہ ہے۔ ول امکان تولید ذرات

غیر فلزی مانند زیرکونیا، سیلیکا، سربا، cds وغیرہ نیز وجود دارد. از دیگر مزایا این روش می توان به عملی ترکیب شیار محلول

حتی بجز از روش سل-ژل است، ذکر کرد.

معایب: این فرایند به دلیل استفادہ زیاد از عوامل فعال سطحی نسبتاً گران است. ضمناً، استفادہ از محلول ہاں مختلف سطح

نانو ذرات سے تولیدی را آلودہ می کند کہ حذف آن ہا نیز نیازمند فرایند ہاں خاص و هزینه بر است. معرف ترکیب سے آگے و بعد

سے از دیگر معایب این روش است.

فصل پنجم: فرلوری نانوذراتے درگازها

در تولید نانوذراتے و مواد نانو ساختار، استفادہ از روش ہاے فرلوری درگازها مزایاے فرلوان نسبت بہ روش ہاے دیگر دارد. توسط این فرایندہا میتوان موادے با درجہ خلوص زیاد و ساختار کنترل شدہ در میانی نانو مترے تولید کرد. معمول اہلے این روش ہا، نانوذراتے فلزے یا سرامیکے ہستند. بطور کلے میتوان این فرایندہا را در چہار گروہ سنتز فیزیکی نجار (PVS) سنتز شیمیایی نجار (CVS)، فرلوری در بر شعاع و آژوسل دستہ بندی کرد.

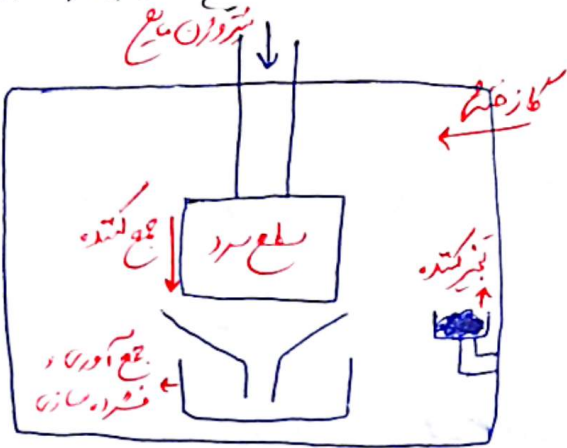
1. سنتز فیزیکی نجار (PVS) physical vapor synthesis

فرایند سنتز فیزیکی نجار، یک از متداول ترین و کار بردن روش ہاے تولید نانوذراتے است. فرایندہاے چگالش کماز ضغے (IGC) (Inert gas condensation)، انفجار الکتریکی سیم (Electrical Explosion of wire) (EEW) محرکے بالیزر (laser ablation) و پراکش اتمی (sputtering) در این دستہ قرار می گیرند. اساس فرایند در کلیمے این روش ہا، تولید نانوذراتے از فاز نجار بہ صورت فیزیکی است. و معمولاً واکنش شیمیایی انجام نمی شود. برای این منظور ابتدا با محرکے مادہ توسط یک منبع انرژی، فلز یا ترکیباتے آن بہ فاز نجار منتقل می شود. پس از طریق چگالش و جوانہ زنی ممکن، خوشے ہاے اتمی تشکیل می شوند. در بحالیے بار شدہ این خوشے ہا نانوذراتے فرلوری می گردند. بیان ترتیب مراحل فرایند PVS را میتوان مشتمل بر سہ بخش زیر در نظر گرفت: 1. انتقال مادہ بہ فاز نجار 2. انتقال نجار در اکتور فرایند 3. جوانہ زنی و رشد ذراتے.

غالب فرایندہاے PVS در یک محفظہ چلڈ و در فکے ریایی انجام می شوند. بیان ترتیب، میزان آلودگی ہاے ذراتے تولیدی بہ حد اقل می رسد و معمولی با خلوص و کیفیت بالا تولید می گردد. از سہ دیگر، از آنجا کہ در روش PVS عمل سنتز در میانی اتمی و بہ صورت اتم بہ اتم انجام می شود، معمولاً تولیدی دارای ساختار نانوکریستال ہستند و بنا برین بہ عملیے

تکثیر برای کاهش اندازه دانه‌ها مانند آب نیست. با وجود این، محدودیت‌های نبرد استخوان لزانخ فراخ وجود دارد. تولید نانوذراست باید در شرایط انجام شود که فک ریختار مادی تولید به اندازه کافی زیاد باشد. لذا استخوان لزانخ روش مستلزم تجربه گریز از سیستم‌های حلقه و همچنین از مربوط به آن است که پرفرنه اند و قیمت تمام کردن تولید را افزایش می‌دهند. به علاوه، از آنجا که عناصر کربن داران دمای تجزیه و فرآیند آتمی متفاوت هستند، تولید مواد چند جزئی با ترکیب دقیق اسکوپیتور دشوار است. در میان روش‌های مختلف PVS، فقط روش ترکیب بالیزر نامدود برای تولید مواد چند جزئی مناسب است.

1. **چگالش گاز خنثی (IGC):** تصور شما این است که IGC در زیرت داده شده است. عملیات تولید در داخل یک محفظه خلأ درف (کم (1-100 mbar) انجام می‌شود. مادی اولیه که می‌تواند به صورت سیم، پودر یا قطعات کوچک حجم باشد از طریق اعمال انرژی حرارتی در داخل یک بویته ساگرم و تجزیه می‌شود. داخل محفظه معمولاً از یک گاز خنثی مانند آرگون یا هلیوم پر شده است. در اثر برخورد اتم‌های فلز با مولکول‌های گاز، بخاره حالت فوق اشباع می‌رسد و شرایط برای جوانه زنی همگن فراهم می‌شود. از آنجا که طول بویته از اندازه بسیار کم است (حدود 100 nm) بنابراین در اثر برخورد متقابل اتم‌ها، جوانه زنی همگن ذرات در فاز بخار انجام می‌شود.



به منظور جمع آوری نانوذرات تولیدی به روش IGC معمولاً از یک سطح سرد استفاده می‌شود. وجود یک سطح سرد در داخل واکنش موجب می‌شود تا در اثر جریانه همرفت گاز، ذرات به سمت سطح سرد منتقل شوند و رسوب کنند. همچنین این عمل

به دلیل کم شدن زمان توقف ذرات در گاز، از بزرگ شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. بهترین بازدهی زمانی حاصل می‌شود که سطح سرد، توسط نیروی میدان شکسته باشد. با وجود این، از آنجا که در شرایط صنعتی و تولید پیوسته امکان استفاده از زمانک نیز در میان وجود ندارد. معمولاً از فلزهای موکود رنگ ترن برابر این منظور استفاده می‌شود.

مزایا: توسط روش IGC می‌توان نانوذرات اکثر فلزات خالص را تولید کرد. اندازه‌های این ذرات معمولاً کمتر از 50 nm با پراکنش توزیع نسبتاً باریک است. خلوص نانوذرات تولیدی زیاد و امکان کنترل مشخصات محصول با استفاده از کنترل شرایط تولید وجود دارد. با استفاده از این فرایند می‌توان اکسیدها، فلزها، مواد اکسیدها، فلز، رور و سیانوم را نیز تولید کرد.

معایب: تولید مواد با دمای ذوب زیاد و فشار بخار بالا نیازمند استفاده از منابع انرژی خاص مانند لیزر یا پرتوی الکترون است که هزینه‌های تجهیزات را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، به نمت می‌توان آلودگی‌ها یا ترکیبات را با آنالیز شیمیایی کنترل کرد. تولید ذرات ذرات مختلف (دما، تجرب متفاوت) دارند و با توجه به یک بودن فشار بخار اجزاء، آلودگی‌سازی مشکل است. سرعت تولید نسبتاً کم و امکان آلوده شدن محصول توسط بوم‌های تجرب از معایب دیگر روش است.

2. انتخاب الکتریک سیم (EEW):

یکی از روش‌های تولید نانوذرات فلزی و سرامیکی و یا ترکیبات بین فلزی به روش PVS روش انتخاب الکتریک سیم است که نرخ تولید بالایی دارد. سرعت تولید نانوذرات در این روش به حدود $200\text{ کیلوگرم در روز}$ می‌رسد که در مقایسه با نرخ تولید IGC و یا حتی روش‌های CVC (در حدود چند صد کیلوگرم در ساعت) بسیار زیاد است. این روش بر مبنای عبور جریان الکتریک با چگالی زیاد (10^8 A/cm^2) از یک سیم فلزی که داخل یک راکتور با فشار کنترل شده گاز محاط است، کار می‌کند.

با عبور جریان الکتریک، سیم منفجر می‌شود و نانوذرات در محیط گاز خنثی یا مخلوطی از گازهای خنثی و فعال تولید می‌شوند.

در نگاه تولید نانوذرات به این روش شامل سه بخش اصلی محفظه انتخاب، جمع‌کننده پودر و مدار الکتریک است. مدار الکتریک مورد استفاده شامل منبع جریان مستقیم با ولتاژ بالا، مجموعه از خازن‌ها، کلید خلیه الکتریک و محفظه انتخاب است. برای ایجاد

انتظار، مجموع خازن‌ها با اعمال جریان شارژ می‌شوند، انرژی ذخیره شده، به ولتاژ اعمال و ظرفیت خازن‌ها بستگی دارد. محتمل است
 انتظار باید صافتر باشد و دارای یک جهت الکترود فولاد زنگ‌نزن است. سیم فلزی بیخ دو الکترود قرار می‌گیرد و با سرعت چند سانتی‌متر
 بر ثانیه بدون راکتور منتقل می‌شود. محتمل است واکنش بر حسب جنس نانو ذرات تولیدی از گازها، خنثی و یا مخلوطی از گازها، خنثی
 و فعال پر شده است. بابت شدن کلید، ولتاژ زیاد به دو سر سیم القاء می‌شود و با عبور جریان الکتریکی با چگالی $10^8 - 10^9$ آمپر
 به سرعت گرم و تبخیر می‌شود. زمان تکوین هر یک از الکترودها در این روش $10^{-4} - 10^{-5}$ ثانیه است و حداکثر دما ایجاد شده در هر دو 10^4
 با ایجاد شوک انتظار، خوشه‌ها را همراه با اندازه‌ها، مختلف تولید می‌شوند و با سرعت حدود 10^3 متری ثانیه خارج می‌شوند.
 همراه با گاز خنثی به یک جداکننده و وزن وارد می‌شود تا در آنجا ناپدید نمی‌گردد. گاز خنثی یا یک محلول آن جمع‌آوری می‌شود. البته به
 روش IGC و توان از یک زیرکاتین سرد یا جریان نیتروژن می‌توان در یک راکتور برای خنثی کردن و جمع‌آوری خوشه‌ها استفاده نمود.
 این ذکر است که به دلیل سطح زیاد نانو ذرات و فعالیت شیمیایی بالاتر آن، جمع‌آوری و انتقال ذرات در محلول‌ها آسان‌تر می‌گردد.
 مانند نفت و مگنیزان متداول تر است.

مزایا: نرخ تولید زیاد، کوتاه بودن زمان فرایند، امکان تولید نانو ذرات با ترکیبات مختلف بیخ فلزی، فلزی و سرامیکی،

امکان کنترل اندازه و شکل ذرات با کنترل میزان انرژی، و کنترل فرایند

معایب: خوشه‌ای شدن ذرات تولیدی، تغییر شکل پودرها بر اثر ایجاد تماس‌ها و لوله‌های بیخ ذرات، امکان انجام واکنش‌های

ناخواسته بیخ فلز و گاز محافظ

3. پراکش اتمی (Atomic sputtering): اصول کارکرد این روش بر اساس پراکش اتم‌ها از یک سطح جامد در اثر پیمایش ذرات پر انرژی

استوار است. در این فرایند، بر اثر برخورد و ضربه یک اتم یا یون به سطح ماده هدف، به علت استعلا انرژی ذرات به اتم‌های

سطح، پراکش اتم اتفاق می‌افتد. در واقع یک جریان اتم در اثر برخورد یون‌های پر انرژی حاصل می‌شود. در اینجا باید توجه داشت

که بر خلاف بیشتر روش‌های سنتز عیار، در این روش ذوب نمی‌شود، بلکه موفق انرژی مستقل شده. به اتم‌های فلز داران مولدین مورد بر
سطح و بزرگتر از از زمین سطحی با شد. اتم‌ها از سطح جدا می‌شوند. در این سیستم از دو الکترود هم‌جنس با موازن که با یک سرد می‌شوند
استفاده شده است. از الکترود یا پیش‌که از جنس فولاد زنگ نزن است، اتم‌های فلزی جدا می‌شوند و الکترود بالایی با ماده
هدف پرش نه‌شده است که انتقال اتم‌های فلزی به محیط را تأمین می‌کند. با ایجاد پلازما، جدا شدن ذرات از سطح ماد.

انجام می‌شود به طوری که یک ابر آئروسل از ذرات جدا شده از سطح، به سطح الکترودها به وجود می‌آید. اگرچه این آئروسل
عام فاصله‌ی سطح الکترودها را (به استثناء لایه‌های نازکی نزدیک آن) پر می‌کند ولی چگالی بیشتر از ذرات در نزدیک الکترود
هدف وجود دارد. مثلاً ذکر است که به دلیل وجود جریان ذرات به سمت خارج از منطقه سطح الکترودها، بخش بزرگی خوشه‌ها
به صورت شعاع دورتر از الکترودها نیز وجود دارد. با گذشت زمان، خوشه‌های تولید شده روشن گشته تا اینکه به یک عدد بحرانی
باعکس محدود 120 nm می‌رسند. در این مرحله فرایند ناپایدار شده و حذف. حال به سطح دو الکترود به وجود می‌آید تا فرایند در موقوف

شود. فرایند تولید نانو ذرات به روش پراکش اتمی را می‌توان به سه مرحله زیر دانست: 1. ایجاد ذرات پراش زری (پرونی)
کوتاه پلازما 2. بر خورد ذرات پراش زری به ماده هدف که باعث گندیدن اتم‌ها و مولکول‌های سطحی آن می‌شود و خوشه‌ها
اتم ایجاد می‌کند. 3. چگالش اتم‌های فلزی و تشکیل نانو ذرات

مزایا: امکان تولید نانو ذرات اغلب فلزات و ترکیبات اکسیدی، قابلیت کنترل اندازه، شکل و توزیع ذرات تولید کنترل شده
تولید، امکان تولید ذرات با ابعاد کوچکتر از 10 nm، امکان تولید نانو ذرات فلزات و ترکیبات دیرگداز، خلوص زیاد
نانو ذرات تولیدی

معایب: سرعت تولید نسبتاً کم (0.01-5g/hr)، بازدهی کم، به طوری که بیش از 60٪ ماده تلف می‌شود، مواد و تجهیزات

گران قیمت، عدم امکان استفاده برای ترکیبات به سطح فلزی و برخی از سایر امکانات خاص به صورت اقتصادی

4. **کنندگاری نانو لیزر (Laser Ablation Technique)**: از آنجا که تجزیه واری مواد با ذوب بالا و در نانو ذرات است. استفاده از لیزر برای تولید نانو ذرات توسعه یافته است. لیزر در حقیقت پرتوی تکفاز لیزر است که در شعاع بسیار باریک متمرکز شده است. در صورتی که این پرتو به صورت پالس در آوریم و توان لیزر لحظه ای بسیار زیاد در چند میکرو ثانیه (رزمان نیکرم) تحت این شرایط، در اثر برخورد پرتو لیزر به سطح اجسام، اتم ها و یون ها با انرژی کم و تجزیه می شوند. با انتقال ماده به فاز بخار و اثر برخورد اتم های فلز با اتم های گاز موجود در محفظه، جویانه زنی همگن و در اثر ذرات انتقال می افتد تا نانو ذرات معمول تولید شوند این عمل که معمولاً در راکتورهای خلأ و یا حاور گازها (آرگون) و یا فویل مانند اکسین انجام می شود. در صورت استفاده از اتمسفرهای فعال، ترکیبات فلزی مانند اکسیدها و نیتیدها را می توان تولید کرد. استفاده از لیزرهای CO_2 ، Excimer، Nd:YAG متداول است.

مزایا: فرآیند مواد با ذوب بالا و در نانو ذرات به روش های حرارتی امکان تولید آن ها وجود ندارد، قابل استفاده برای انواع مواد فلزی، سرامیک و شبه هادی، امکان تولید نانو ذرات آلیاژی و ترکیبات غیر فلزی با اتم کوچکتر (نمونه، امکان تغییر اندازه و توزیع ذرات با کنترل شرایط تولید، معلوم زیاد محصل به دلیل استفاده از محیط های کنترل شده برای فرآیند

معایب: سرعت تولید نسبتاً کم (چند گرم در روز)، هزینه های فرآیند نسبت به سایر لیزر روش های شیمیایی بیشتر است، کنترل شرایط تولید برای فرآیند نانو ذرات با مشخصه ویژه و یا دیار نیز مشکل است. زیرا تمرکز اشعه لیزر مگ است به دلیل مغزهای شدن ذرات در محیط فرآیند و یا غیر همگن بودن در راکتور تغییر کند و در نتیجه مشخصه معمولی ثابت نمی ماند.

سنتز شیمیایی بخار (CVS) (Chemical Vapor Synthesis):

فرایند سنتز شیمیایی بخار یکی از متداول ترین روش ها برای تولید نانو ذرات سرامیک، حفره سرامیک ها، اکسیدها است. در این فرایند ترکیبات فلزی تجزیه شده و در اثر واکنش در محیط گاز، نانو ذرات تولید می شوند. روش عملی بسیار است به فرایند

رسوب زدن شیبان بخار (CVD) (Chemical Vapor Deposition) است با این تفاوت که در CVD جوانه زدن به صورت

غیر همگنی به روش یک سطح یا نوبه انجام می شود ولی در CVD جوانه زدن به صورت همگن در فاز گاز صورت می گیرد. در هر

دو فرایند از ترکیب فلزی ماده هالیدها و ترکیب آکسید فلزی استفاده می شود که این مواد به راحتی قابل تجزیه هستند. با واکنش دادن

مستقیم به محلول در کوا ترکیب از فلزی را به فاز گاز منتقل کرد. پس این گاز با اکسیژن و یا سایر گازها در فعال واکنش می دهد

تا محصول بدست آید. معمولاً واکنش بین اجزاء در دما 1000 - 3000 انجام می شود. بنابراین یک کوره با دما برای این منظور

مورد نیاز است. انتقال بخار ترکیب از فلزی به این کوره توسط گازهای خنثی مانند آرگون و هلیوم انجام می شود. بخار ترکیب

فلزی در دمای کوره تجزیه و با واکنش با گاز فعال ماده اکسیژن، خنثی ها را همراهی توسط جوانه زدن همگن در فاز گاز تشکیل

می شوند. بر حسب شرایط فروری، این خنثی ها از طریق مکانیزم جذب پوسکن رشد و با هدایت به سمت سرد راکتور به صورت

نانوذرات رسوب می کنند.

بر حسب نحوه تجزیه ماده برای تشکیل نانو ذرات می توان سه دسته از فرایند CVD را در فعال سازی حرارتی

(TA-CVD) (Thermally-Activated) (ب) به کمک پلازما (Plasma Assisted) و میکرو پلازما (PA-CVD)

(MWA-CVD) (Microwave-plasma Assisted) (ب) به کمک شعاع (Flame-Assisted) (FA-CVD) رادار تک فرکانس. مشاهده

که از این مشخص است علیگ تجزیه در روش (ب) با استفاده از حرارت در دما مستقیم، (ب) با استفاده از پلازما و امواج مایکروویو

و (ب) توسط انرژی شعاع انجام می شود.

1. شیبان بخار تولید کرده توسط فعال سازی حرارتی (TA-CVD): اعمال حرارت مستقیم با درون کوره

برای تجزیه ترکیب آکسید و غیر آکسید فلزی است. برای این منظور می توان از گرم کن ها، معاوتس، امسعه، مادون قرمز (IR)

یا امواج مافوق صوت رادیو (RF) استفاده کرد. ماده اولیه در معرف در این فرایند معمولاً هالیدها، ترکیب آکسید (پودر سیلیکون)

اتم فلزها یا یون‌ها (آهن و کربن) و ترکیب آنها از فلزها (پودینج اتم فلزها و کربن) هستند. این سیستم را می‌توان مستقیم بر چهار واحد تجزیه و انتقال واکشورها، راکتور داغ، محلول نمک نمک و نمک و اکسید، منطقه سرد و همچنین جمع‌آوری نانو ذرات تولیدی دانست. در این فرایند توسط یک میکرو پمپ ماده اولیه که معمولاً ترکیبات بارها می‌باشد جمع می‌شود به درون یک محفظه تجزیه و انتقال و توسط جریان از گاز ضربه به سمت دهانه ورودی راکتور داغ هدایت می‌شود. گاز واکشور (مثلاً اکسیژن) نیز به دهانه ورودی این راکتور تزریق می‌شود. به منظور کنترل دقیق گازها، حامل واکشور، از روش کنترل کننده جریان گاز (MFC) (Mass Flow Control) استفاده می‌شود. بخار ماده اولیه در دما بالا راکتور تجزیه می‌شود و با گاز فعال واکشور در دما بالا گاز، محصول واکشور را به سمت منطقه سرد انتقال می‌دهد راکتور هدایت می‌کند تا توسط گازهای حیوانه زنی در راکتور نانو ذرات تولید شوند و رسوب کنند. در تولید صنعتی معمولاً از ممبرانها و یا فیلترها فلزها یا در حد خیلی زیاد و اندازه حفره‌ها بسیار کوچک (100nm) برای جمع‌آوری نانو ذرات تولیدی استفاده می‌شود. با اعمال فشار معکوس پشت فیلتر، محصول را جمع‌آوری و در صورت نیاز تحت اتمسفر فاقد اکسیژن خارج می‌کنند. شاید ذکر است که کل عمق در فیلتر خنک نسبتاً کم (1-100nm) انجام می‌شود. لذا بخار محصول جانبی حاصل از واکشور به ترکیب آنها و گاز فعال می‌تواند هدایت رود، مگر با یا گازها خیلی نازک باشد، لازم است تجهیزات خاصی برای گازها فراهم شود از واحد تولید اندیشید. هدایت رود را می‌توان با توزیع از سیستم خارج کرد. کلر را نیز می‌توان با استفاده از واکشورهای شیمیایی، کلریدرینک تبدیل کرد.

مزایا: بهترین نسبت روش TA-CVS در امکان تولید انواع مختلف از نانو ذرات فلزها و سرامیک با اندازه کنترل شده است. محصول این فرایند خالص و دارای توزیع باریک اندازه است. به علاوه، ذرات حیوانه این می‌توانند با کنترل شرایط تولید می‌تواند ذرات مایکرون (300nm) را تولید کرد. در مقایسه با سایر روش‌ها تولید نانو ذرات، سردت تولید بسیار بالا است که از لحاظ اقتصادی آن را مقرون به صرفه می‌کند.

معایب: مواد اولیه و معمولا جانبی فرایند می هستند. علاوه بر تجزیه حلقه هگزین و سرمایه گذاری اولیه رانسیخ می کند. فرآیند تولید ترکیبات چند جزئی مشابه روش های فزیک شیمیایی در دما است. زیرا فرآیند تجزیه و تجزیه برای مواد مختلف متفاوت است.

2. شیمیایی تجزیه توسط پلازما - مایکروویو: در روش TA-CVS از برای دادن مستقیم برای تجزیه ترکیبات فلزی و انجیم واکنش های شیمیایی در فاز گاز استفاده می شود. به منظور تحریک ماده واکنش سرعت تولید می توان از منابع پلازما مانند پلازما استفاده کرد. به عبارت دیگر ایجاد پلازما در راکتور سرعت تجزیه واکنش اجزاء در فاز گاز را زیاد می کند و نرخ تولید را افزایش می دهد. این فرایند که برای ساعت لایه های نازک به طور صنعتی استفاده می شود در سال 1981 توسط میتروفانو (Mitrofanov) برای تولید نانوذرات فلزی و سرامیکی توسعه دادند. با وجود اینکه به دلیل گران بودن تجزیه حلقه نسبتا زیاد لازم برای فلز و همچنین طبیعت پلازما که موجب فرج واکنش ها از منطقه داغ راکتور می شود، این فرایند به صورت صنعتی مورد استفاده قرار نگرفت.

مزایا: تولید نانوذرات با توزیع یکنواخت امکان پذیر است، نانوذرات تولید می شود. خلوص زیاد دارند، انواع خورداک های اولیه (پودری، گاز و مایع) را می توان به نانوذرات تبدیل کرده تولید پودر های آبی می شود، سرامیکی و فلزی ممکن است، بازده انرژی روشن بسیار بالاست، تولید نانوذرات به این روش در مقیاس صنعتی امکان پذیر است.

معایب: هزینه این روش نانوذرات و هزینه زیاد تجزیه اولیه از معایب این روش است.

3. حلال شیمیایی تجزیه در شعله سوخت (CFVC) (Combustion Flame-chemical vapor condensation)

در این فرایند برای تجزیه مواد و انجیم واکنش ها از یک شعله در راکتور با حلقه کم استفاده می شود. سیستم مورد استفاده چهار واحد دارد که عبارتند از: تغذیه مواد راکتور، مفاعل، پمپ های حلقه و تجزیه جمع آوری پودر ماده اولیه حاوی یون های فلزی، معمولا ترکیبات هالیدین یا ترکیبات آل فلزی است. این مواد در حرارت کم تجزیه می شوند و توسط جریان از گاز های

فصل به سمت مصل هدایت می شوند. این مخلوط گاز، قبل از رسیدن به دهانه مصل با گازهای هیدروکربنی واکنش مخلوط می شود تا اعراف در داخل مصل صورت گیرد. دما زیاد مصل محیط مناسب برای تجزیه مواد آلی و معدنی را فراهم می کند و در اثر واکنش سیخ یون های فلز و گازهای فعال، ترکیب های فلزی بوجود می آیند. در نهایت با عبور از خوشه های آبی و سرد پودر سبز، نانوذرات تولید می شوند. چنانچه از ماهیت روش پودر از CF-CVC و اتور با عبارتی داغ (مانند TA-CVS) وجود ندارد. واکنش های تجزیه مواد اولیه و واکنش سیخ یون های فلزی و گاز فعال در درون شعله انجام می شود. به عبارتی دیگر، شعله سوزان نقش را تورا دارد. نانوذرات تولید شده در این را تورا توسط برآورد یک ترکیب سرد جمع آور و پس تخلیه می شود.

مهمترین مزیت این فرایند امکان تولید صفت نانوذرات سرامیکی به خصوص سرامیک های اکسیدی با اندازه خوشه ای درون کم است. توزیع اندازه ذرات معمولاً باریک و منظم حاصل زیاد است.

3. سنتز بسیار در شعله (Flame Assisted): یکی از روش های متداول تولید ذرات بسیار ریز

(زیر میکرون) و مادون ریز (نانومتر) در فاز گاز، استفاده از شعله است. هم اکنون از این روش به طور صنعتی و در مقیاس انبوه برای تولید نانوذرات سرامیک های اکسیدی مانند TiO_2 ، SiO_2 ، ZnO و Al_2O_3 استفاده می شود. روش سنتز به فرایند CF-CVC است. ماده اولیه به صورت مایع یا گاز به درون یک شعله تزریق می گردد تا با انجام واکنش های شیمیایی در محیط شعله، محصول تولید شود. دمای شعله بسته به شرایط تولید حدود $3000 - 5000$ است که اندازه ذرات تولیدی را کنترل می کند. محصول فرایند نانوپودرهایی است که اندازه ذرات آن بر حسب شرایط تولید در حدود چند نانومتر تا چند صد نانومتر قرار دارد. با کنترل متغیرهای فرایند مانند نوع ماده اولیه، نسبت سوخت، دمای شعله و نرخ تزریق ماده به داخل شعله می توان با فشار کردن، مورفولوژی، اندازه، توزیع و ترکیب بسیار نانوذرات تولیدی را کنترل کرد.

این سیستم از سه بخش تشکیل شده است: تجزیه کننده مواد، مصل و جمع آوری پودر. تجزیه کننده مواد شامل کپسول گازها، غش، سوخت، اکسژن، شیرهای کنترل و مخزن ماده اولیه است. با وارد شدن ملامت ترکیب حاوی یون‌های فلزی و دمنش گاز غش، جریان کنترل شده از ماده به درون مصل فراهم می‌شود. به طور همزمان از دو سر دیگر سوخت و گاز اکسیژن کشیده (هوا یا اکسژن) به سمت مصل هدایت می‌شوند. در دهانه مصل این گازها با هم مخلوط می‌شوند تا سرتا سیم برای واکنش‌های احتراق و تجزیه و ترکیب فراهم شود. در حقیقت مصل، قسمت اصلی و قلب راکتور دستگاه است. به طوری که تمام واکنش‌های شیمیایی، تشکیل خوشه‌های اتمی و رشد ذرات در آنجا انجام می‌شود. تحت این شرایط، طول سیم کشیده طول منطقه حرارتی و دامپ آن، دمای راکتور داغ است. خروج مصل گازها حاصل از احتراق و نافذ ذرات معمول است. به منظور جمع آوری نانو پودرهای تولیدی معمولاً از سترهای مختلفی با درصد حفره‌های زیاد و اندازه‌های بسیار کوچک ($\approx 100\text{nm}$) استفاده می‌شود. سطح این ستر تحت نند داشته می‌شود تا عمل مناسبی برای چسباندن و جمع آوری نانو ذرات باشد.

کلیه فرایندهای تشکیل نانو ذرات در درون سیم انجام می‌شود. بنابراین دما و نوع سیم مصرفی به طور مستقیم بر اندازه و مشخصات نانو ذرات تولیدی مؤثرند.

مزایا: در این فرایند به دلیل بالا بودن دمای سیم، می‌توان از مولد فرار و غیر فرار به راحتی استفاده کرد و میزان تلفات مواد در آن نسبتاً کم است. یکی دیگر از مزایای مهم این روش، نبودن محموله‌های جانبی در حجم زیاد است. آن گونه که در روش‌های نظیر سل پورل دیده می‌شود. این کار لازم برای مخلوط شدن واکنش‌ها و انجام فرایند تا تولید معمول نیز گویا است و بنابراین سرعت تولید نسبتاً زیاد می‌باشد. در صورتی که از این روش برای تولید مواد اکسید استفاده شود، می‌توان فرایندهای درشت ریز جوی انجام داد و این ترتیب نیاز به ساخت یک راکتور پیچیده و یا محفظه‌های خلاء نیست، بنابراین هزینه‌های

مربوط به تجهیزات کاهش می‌باشد. درختان باید به قابلیت بسیار خوب این روش برابر افزایش حجم تولید و تولید انبوه اشاره کرد.
معایب: به دلیل وجود فوسان که اثری زیاد در طول فرایند و گردانیدن و وسیع در سطح کنترل دقیق بر روی اندازه، نحوه توزیع، زینت ساختار و همگنی پودرهای وجود ندارد.

4. آئروسول (Aerosol): به سوپانسیون ناپایدار از ذرات جامد، مایع یا مخلوط جامد مایع در داخل

یک گاز آئروسول می‌گویند. برخلاف کلوئیدها که سیستم‌ها ناپایدار هستند، آئروسول‌ها را می‌توان برای مدت زمان طولانی نگه داشت به طوری که بر حسب شرایط محیطی و سیستم مورد استفاده، زمان ناپایداری آن‌ها تغییر می‌کند.

برای تولید نانو ذرات توسط آئروسول، فرایندهای بسیار مختلف و متنوعی به وجود می‌آید. اندک‌ترین این روش‌ها بر پایه دو تکنیک فرآیند کار می‌کنند. گروه اول شامل تزریق محلول از زمان مورد نظر در یک جریان گاز گرم به صورت قطرات ریز است که تغییر

حلول موجب تشکیل ذرات مادون ریز می‌شود. به عبارت دیگر، در این فرایندها با استفاده از تکنیک‌های افشاش

(atomization) و قطرات بسیار ریز از محلول به وجود می‌آید که با انجام واکنش‌های تجزیه، تجزیه و یا گرمایش از محلول غرق آب می‌شود.

به وجود می‌آید که درختان به ذرات بسیار ریز تبدیل می‌شود. گروه دوم دسته‌ای از فرایندهای مختلف را شامل می‌شود

که در آن‌ها ماده توسط تجزیه فاز بخار منتقل می‌شود و در آنجا با مکانیزم‌های عبور از نازل هگس و ریزش میوتنگس، نانو ذراتی تولید می‌گردد

در روش اول، ابتدا محلول مناسب از داخل اجزاء مختلف در هم تولید می‌شود. پس این محلول با روش‌های مختلف افشاش

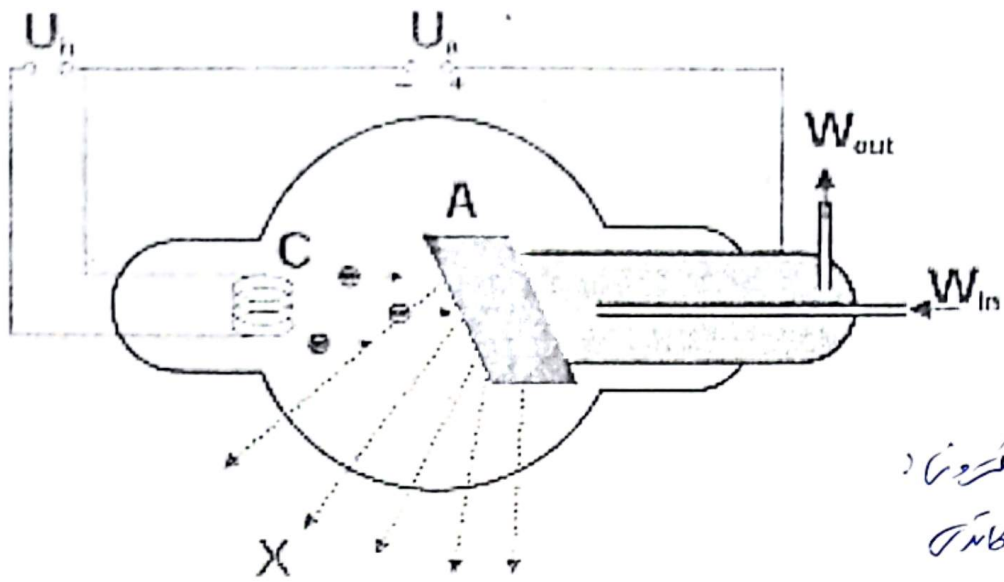
همچون بادری، مادرا، صوتی، دبیکی، چرخان و الکترود استاتیکی به قطرات ریز تبدیل می‌شود. این قطرات به داخل کوره‌ها

هدایت می‌شوند تا هلال تجزیه شود و با انجام واکنش‌های بسیار نانو ذرات از گاز رسوب کنند.

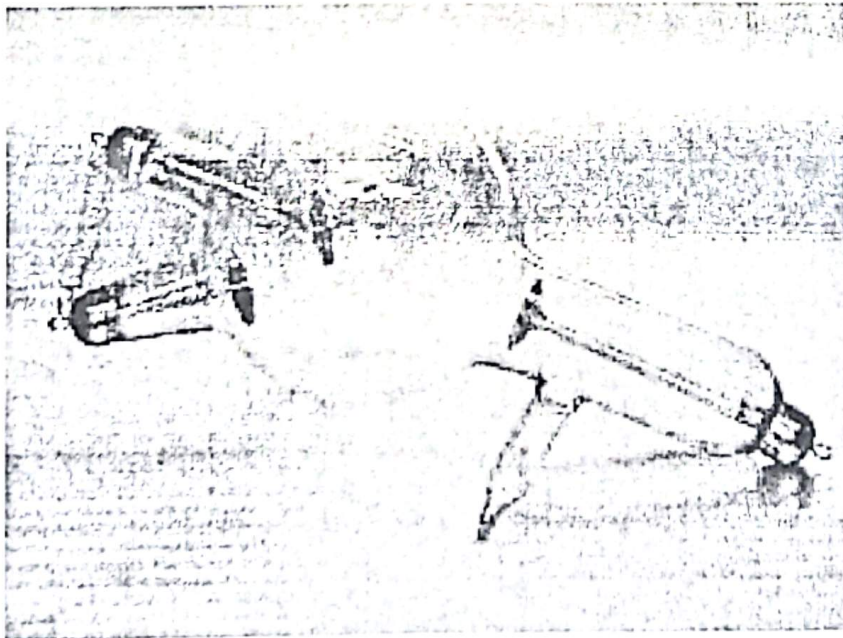
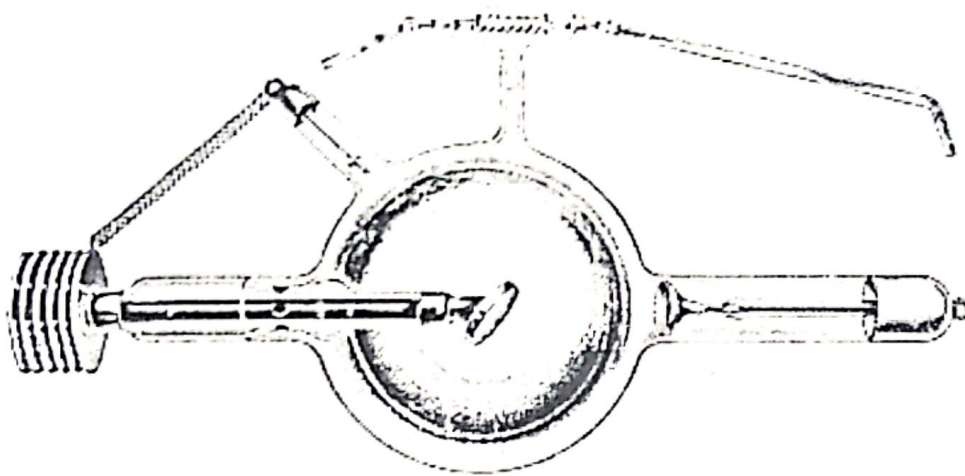
مزایا: بهترین فرایند آئروسول بر پایه استفاده از قطرات مایع عبارت است از: سهولت فرآیند

و هزینه‌ی نسبتاً کم، سرعت تولید زیاد، تولید مواد با خلوص زیاد، تنوع در تولید مولر، همگنی ترکیب شیمیایی، اندازه و توزیع ذرات

معاہدہ: اگرچہ اسخ فرانڈیز ایس فراوان دارد و بہ طور صحت نیز مورد استفاد قرار می گیرد ول استغان از مواد و ترکیب سے آکن، غولہ دار
دون بیشتر ذرا سے در معاس بافر لور در محیط ہاے مایع . مشکلا سے ناشی از اکودگی ہاے زبیت محیطہ، نیاز بہ کنترل
دقیق شرایط کو لور سے مایہ نڈانہر لولسے برابر تجویز از جملہ محدودیت ہاے روش بہ شمار می آئند .

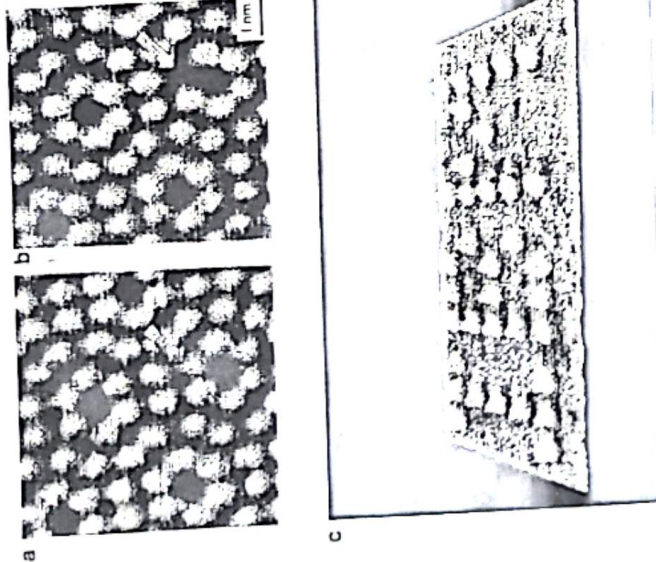


تفتت الكرونا
 لونه الكه كات
 x-Ray



1

بدید آورند. یک کاسه بیضوی به خاطر وجود دو قسمت دایره‌ای شکل که ساختار آن را کامل می‌کنند، در هر طرف دو شعاع دارد. هنگامی که آبی را در یک کاسه بیضی شکل می‌ریزیم و اجازه می‌دهیم تا یک قطره در یکی از دو مرکزهای شعاع کاسه بچکد که اولین نقطه کانونی آن است، پس از آن امواج به طرف لبه طرف حرکت می‌کنند، پس از برخورد به لبه دوباره برمی‌گردند و در دومین شعاع دوباره متمرکز می‌شوند که دومین نقطه کانونی آن است. در نتیجه قطره آب را می‌توان دید که به صورت یک برآمدگی یا تاج کوچک در دومین نقطه کانونی شعاع ظاهر می‌شود. این پدیده منحصر به فرد نیست و مشابه مسیری است که نور از طریق عدسیها یا آینه‌های نوری متمرکز می‌یابد. چیزی که جدید است، این است که این پدیده برای الکترون‌ها هم صادق می‌کند.



شکل ۵-۲ (a) دستکاری، حرکت دادن و جابه‌جا کردن اتمهای سیلیکون بر روی یک سطح قبل از برداشتن و جدا کردن آنها از سطح و (b) همان تصویر (a) را پس از برداشتن یک اتم نشان می‌دهد (ساختارهای سطحی اتمی مصنوعی که با دستکاری اتمی منفرد STM پدید آمده است)

Huang D (2001) Artificial Atomic Surface structures created with STM single atom manipulation. *Microscopy and Analysis* 19 : 5-7
(c) آگهی IBM که از اتمهای زنون ساخته شده است. با موافقت شرکت بین‌المللی ماشینهای اداری تکبیر شده است. استفاده غیرمجاز ممنوع است.

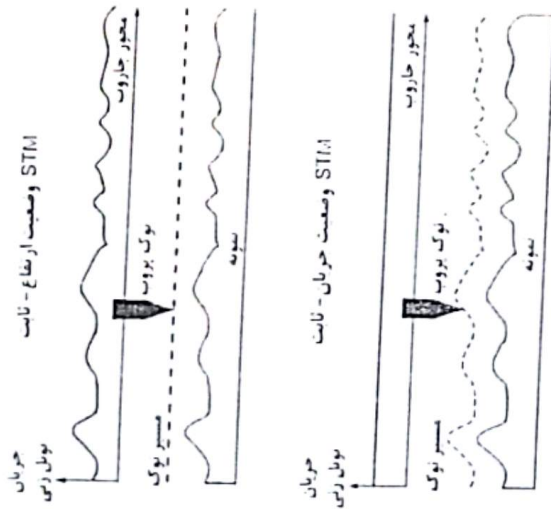
دستکاری اتمها [17-18]

اری اتمی منفرد را می‌توان با انتخاب مناسب بار الکتریکی (قطبیت)، شدت و مدت زمان اعمال پالسی میاں نوک STM و سطح نمونه و نیز فاصله نوک تا سطح نمونه، انجام داد و به‌دست آورد. با قرار یک نوک از جنس تنگستن در بالای اتمهای سیلیکونی و اعمال ولتاژهای 5.5- ولت به مدت 30 میلی‌ثانیه به سطح نمونه، اتمهای سیلیکون را می‌توان از سطح جابه‌جا نمود که در شکل 5-12 نشان داده است.

همچنین می‌تواند گرینتی باشد مثلاً اتم هیدروژن را می‌توان از پیوندهای هیدروژن - سیلیکون جدا کرد این کار را می‌توان با حرکت دادن یا پویش نوک در بالای سطح انجام داد در حالی که اختلاف پتانسیل ته‌ای در حدود چندین ولت یا پالسیهای سریع به آن اعمال شده است. مکایزم استخراج طرافت زیادی دارد. سلیم دقت بیشتری است و به این موضوع بستگی دارد که آیا نمونه با بار مثبت باردار شده است یا با بار منفی. در صورتی که نمونه با بار مثبت باردار شده باشد، الکترون‌ها در گسست پیوند، درگیر بوده‌اند و به همین دلیل حدود الکترون‌ها در این فرایند منتقل می‌شوند. وقتی که نمونه با بار منفی باردار شده باشد، یک میدان برکی قوی بین نمونه و سطح پدید می‌آید که به اندازه کافی قوی است تا پیوند را بشکند و اتمها را از هم جدا کند.

پس، همچنین می‌توانند به هنگام جدا شدن از سطح، دوباره بر روی سطح دیگر بنشینند و به اصطلاح سوپ‌گذاری گردند. شکل 5-2، آزمایش بسیار مشهوری را نشان می‌دهد که در آن اتمها رسوب‌گذاری شده‌اند تا کوچکترین آگهی را در دنیا برای IBM، با استفاده از اتمهای زنون به نمایش بگذارند. کوچکترین وسیله حارثی یعنی چرتکه از اتمهای زنون ساخته شده است. این اتمها را اتمهای افزوده شده نامیده‌اند اما از کولها نیز بدین منظور می‌توان استفاده کرد. ملکولهای کریبن مویکسید، در ساخت تصویری از مجسمه اسان کار رفته‌اند. با این وجود، هرگاه اتمها یا ملکولهای در حال حرکت را می‌توانستیم تا حد زیادی سرعت دهیم و سرعت حرکت آنها را خیلی زیاد مانعیم می‌توانستیم از آن به عنوان مکانیزمی برای ذخیره اعداد استفاده کنیم، مجسین اتمها را می‌توان بر روی یک خط راست حرکت داد و جابه‌جا کرد اما احتمالاً شگفت‌آورترین تصویر، سار هم فرار دادن اتمهای آهن بر روی یک مسیر دایره‌ای است. به طوری که الگوی موجی الکترون‌ها را در میان آنها می‌توان مشاهده کرد (شکل 5-6، 5-7). همچنین صفحه رنگی یا عکس را ببینید. جایگاه حرکت الکترون‌ها، اهمیت موجی آنها را بر روی یک سطح فلزی نشان می‌دهد، کمی شبیه به حلقه‌های متحدالمرکز که شما در سطح فحان جای وقتی که آن را تکان می‌دهید، مشاهده می‌نمایید.

نتار موجی الکترون‌ها را می‌توان به روشهای دیگری هم، جستجو کرد. دانشمندان قادرند تا یک سراب اتمی را

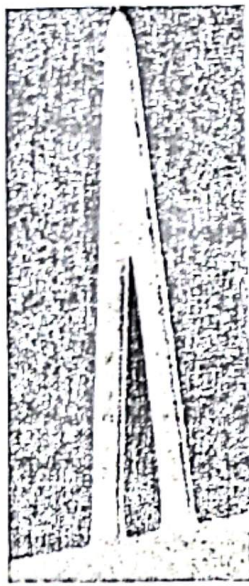


شکل ۳-۳. حالت تصویربرداری STM. ارتفاع ثابت و جریان ثابت (A)

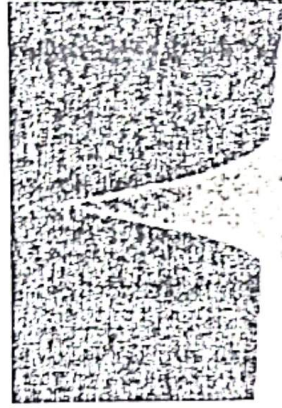
مبداً از سطح تیز و محیطهای مایع به دست می‌دهد. در روش غیرشاسی کمترین تیز به سطح ایزه می‌شود و سوزن میکروسکوپ آسیب نمی‌بیند هرچند که قدرت تفکیک کاهش می‌یابد. در میکروتگراف STM از یک سیم با نوک بسیار ریز استفاده می‌شود. این سوزن با ابعاد در میکروتگراف می‌شود تا نقش یک آشکارساز را ایفا کند. این آشکارساز در فاصله ۱۰۰ نانومتر نسبت شارژ می‌شود. الکترودهای نمونه سطحی حباب بارهای مثبت آشکارساز می‌سازند و با نمونه قرار داده می‌شود. الکترودهای نمونه سطحی حباب بارهای مثبت آشکارساز می‌سازند و با پرش به سمت آنها یک جریان الکتریکی ضعیف را تولید می‌کند. بنابراین با حرکت آشکارساز بر سطح جسم در دو حالت جریان ثابت و ارتفاع ثابت (شکل ۳-۳) می‌توان نقشه‌ای از نوبه‌های سطحی به دست آورد.

۳-۳. تکنیک‌های پرتوی الکترونی

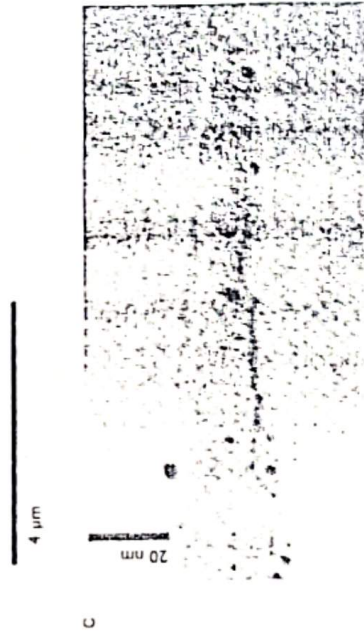
در این روش‌ها، آنالیز مواد توسط تابش پرتوهای الکترونی به جسم انجام می‌شود یا برخورد یک پرتو الکترونی به سیم، مجموعه‌ای از سیگنال‌های مختلف مانند پرتوی ایکس، نور مرئی یا مادون بنفش و الکترودهای ایزه تولید می‌شوند که با آنالیز این سیگنال‌ها می‌توان اطلاعات مفیدی درباره ترکیب شیمیایی و اجزاء سازنده مواد به دست آورد. در روش EDS از پرتوی ایکس تولیدی برای آنالیز کمی و کیفی استفاده می‌شود. جمع‌آوری پرتوی ایکس توسط آشکارسازهای حالت



a



b



4 μm

c

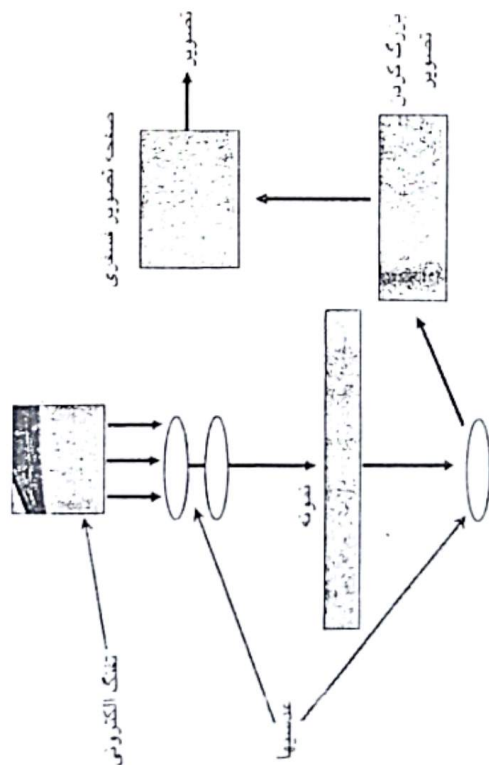
شکل ۲-۲. یک تیرک پایه سیلیکونی

- (a) تیرک پایه با نوک مخروطی شکل
- (b) تصویر پرتوی کامل با بزرگنمایی خیلی بالا از نزدیک که از نوک تیرک گرفته شده است که مخروطی شکل است
- (c) تصویر TEM از نوک متصل به تیرک

4

نانوتکنولوژی

یک دستگاه TEM در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. تکنیک الکترونی که جریان از الکترونها را تولید می کند. جریان الکترونی با استفاده از عدسیهای کوچک کننده به صورت یک پرتو کوچک، باد یک و همدرس کبر می یابد. حساسیت عدسی را حد زیادی اندازه لکه نورانی را تعیین می کند. که عیارست از دامنه اندازه لکه لکه از لکه نوری نهایی که به صورت می ناید یا برخورد می کند. اندازه لکه نورانی را روی نمونه تغییر می دهد که از یک لکه عریض، پراکنده تا یک پرتو نقطه ای از مور قابل تغییر است. اندازه لکه نورانی به وسیله روزنه کوچک کننده محدود شده است. نوی نویسی به صورت برخورد می کند و بخشی از آن از درون نمونه عبور می کند. نش عبور نموده از نمونه به وسیله یک عدسی نشی ای داخل یک تصویر شترکر می شود. که روزنه سطحی انتخاب شده. کاربر را قادر می سازد تا آرایش عمقی از آنها را در سورهها بیازماید. آنجایی که پرتو الکترون تمرکز یافته اغلب انرژی زیادی را در حین تجربه بر روی نمونه شترکر کرده است. مراحل خنک سازی ویژه ای در بسیاری از دستگاهها به کار رفته و در دسترس است. تصویر از میان عدسیها عبور نموده و بزرگ می شود و



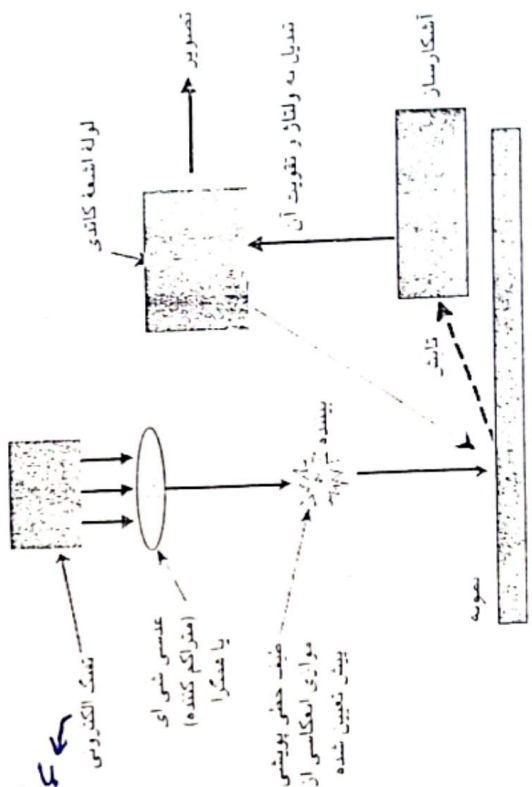
شکل ۲-۲ طرح بسیار ساده شده ای از ساختار میکروسکپ الکترونی عبوری

Coherent
Spot Size

برای اندازه معمولی نانو را به دست می دهد. SEM تصویر واضح و بوم با جزئیات از نمونه را که به بعدی هم می یابد، تولید می کند که در بخش شکل و ساختار نمونه بسیار سودمند است. سطر و توسعه SEM از سال ۱۹۳۵ تا ۱۹۴۵ ماکس نال در دانشگاه صنعتی برلین آغاز گشت. وی، پرتوی از الکترون را برای بسطی سطر سوده ها، بر یک لکه پرتوی کاندی اصلاح شده، با عدسیهای راج نبود استفاده. قرار داد، اما دستگاه نمی یازد. نمونه ها را در سرحتهای بزرگشانی بالا بسند مشکل عرض پرتوی الکترون بود. روزی کین، هیلر و اشلیدر عدسیهای الکترونیکی را برای جوتس جوب الکترون بارخیز از 50 نومبر سوز استفاده قرار دادند. این مسئله از طریق اولی و اسیتیت به طور مؤلفه اموری بنجید و برعهه یافت آنها SEM می ساختند با پرتوی الکترونی کسر از 20 nm که کار با استفاده از عدسیهای الکترومغناطیسی با عدسیهای الکترونیکی انجام شد.

در یک SEM (شکل ۱-۲)، یک سفک الکترونی، جریانی از الکترونها را تولید می کند که از میان یک عدسی

عمدتاً لوله اشعه کاتدی است
e-Ray

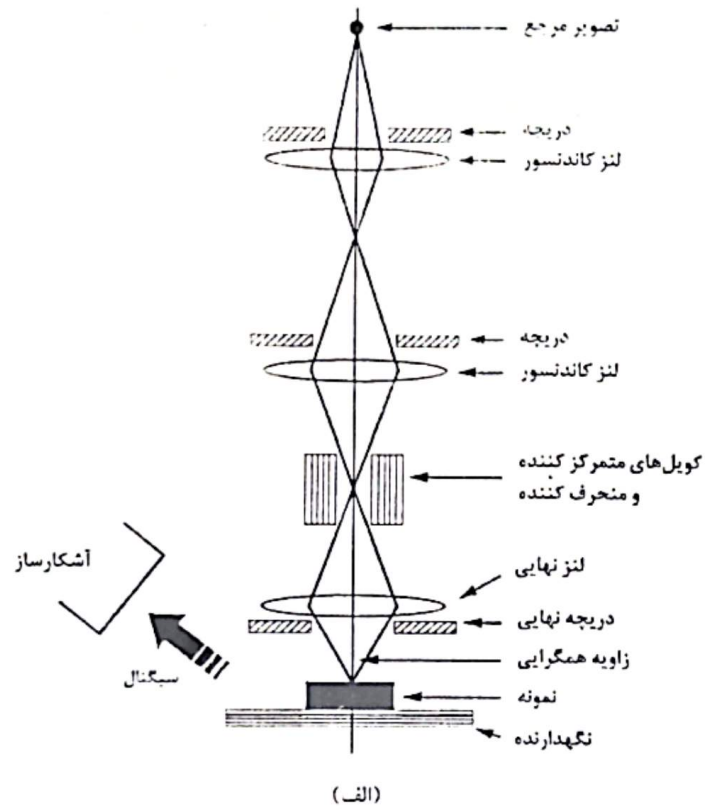


شکل ۱-۲ تصویر بسیار ساده شده ای از میکروسکپ الکترونی پویشی

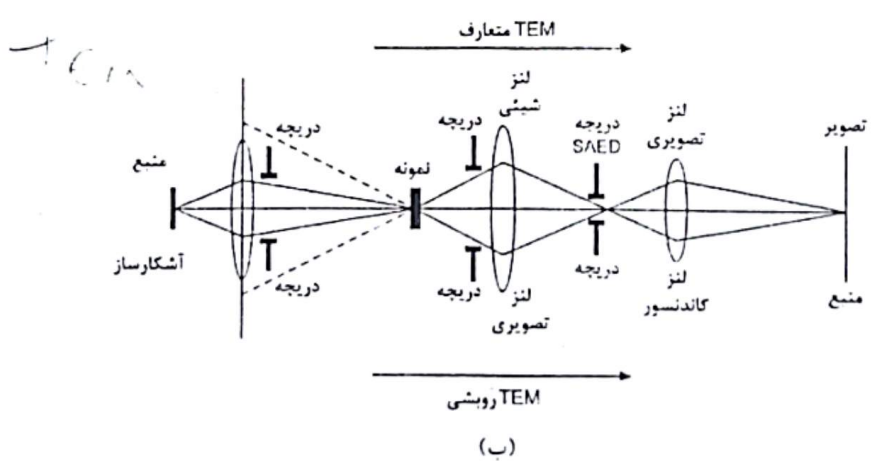
- Max Knoll ۱
- Zworykin ۲
- Hiller ۳
- Snyder ۴
- Catley ۵
- Smith ۶

۵

6



(الف)



(ب)

شکل ۱.۳ تصویر شماتیک از نحوه عملکرد میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (الف) و عبوری (ب) [۱ و ۲].

دسته اول های هر دو سنگ که در هر دو طرف قرار می گیرند و فرکانس هم مانند هر دو است (مکعب)

اصولاً در این زمینه
در سطح ناهمگونی
دلایل آنست
چرا این روش
آب سرد و غشای n

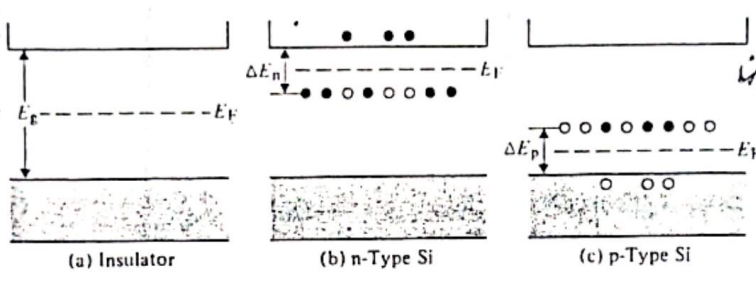
چرا این روش
صاف و مستقیم
P -

doping
P, Al, Sb
Silicon

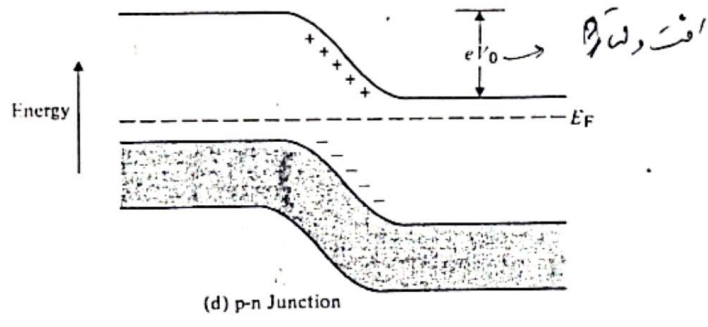
doping (تخلیه)
B, Al, Ga
Ch. 9

384

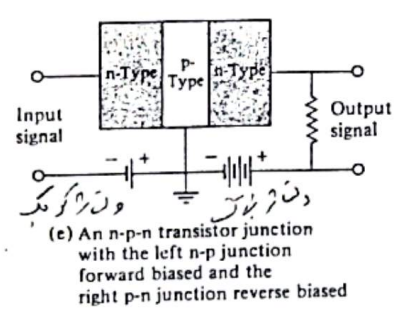
باند هدایت
باند خنثی
Fermi
باند هدایت



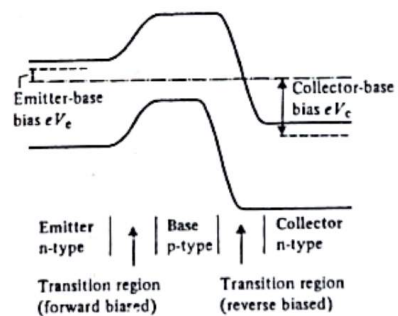
باند هدایت
باند خنثی
باند هدایت



افت ولتاژ
diode



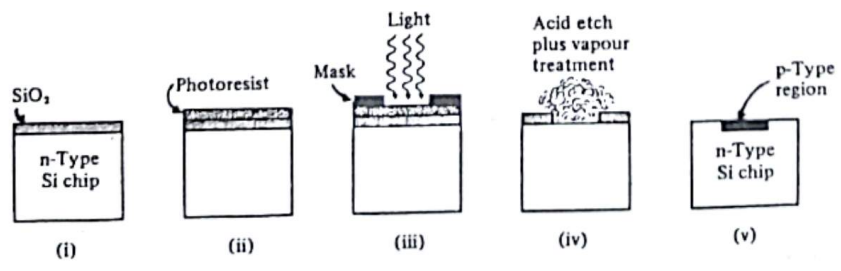
(e) An n-p-n transistor junction with the left n-p junction forward biased and the right p-n junction reverse biased



(f) Energy level diagrams

triode

نوع مستطیل
مکعب



7

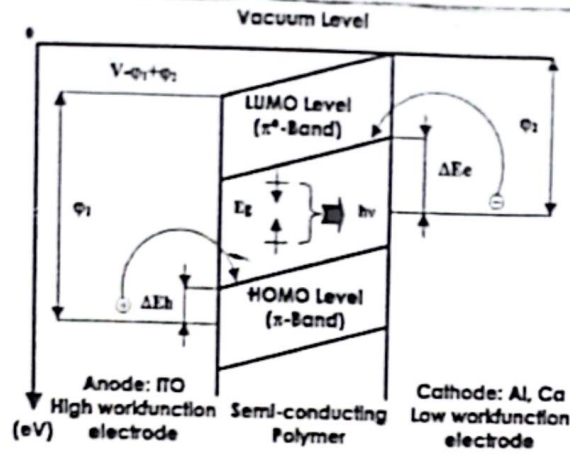


Fig. 9. Band diagram of a single-layer PLED.

ایٹوم انرژس دیا بنناں اور وہی لٹرنوز دیناں

[110-114].

In the simplest version PLED consists of a single layer of an electroluminescent polymer and two

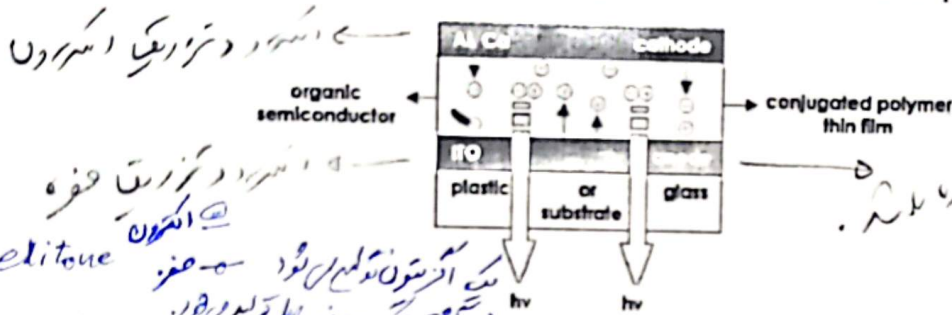


Fig. 8. Schematic structure of a single-layer polymer light-emitting diode (PLED).

دستور دیا بنناں اسٹروڈ
 organic semiconductor ← conjugated polymer thin film
 plastic or glass substrate
 ITO Anode
 Al, Ca Cathode
 hv hv
 یا یہ تصاف سے نور ایجاد ہے بلکہ

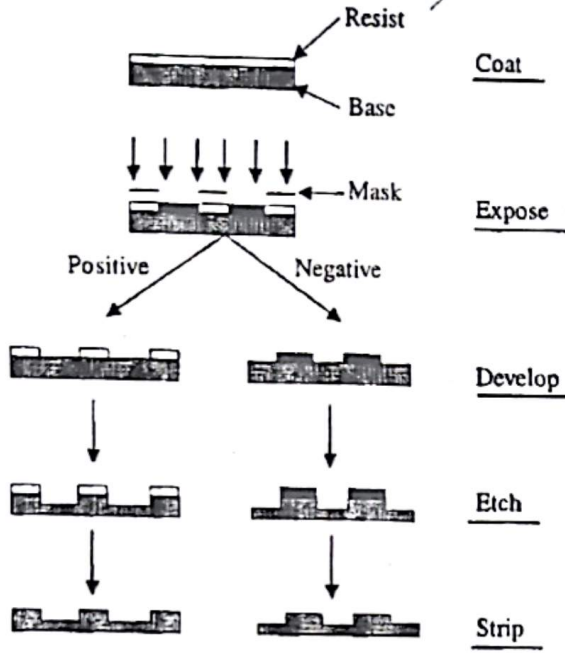
دیر دیاں لٹرنوز دیناں

Indium-tin oxide (ITO) ساج بنا دینا

electroluminescence = جیٹن اسٹروڈن بابت لٹرنوز
 عزتیک اسٹروڈن بابت لٹرنوز عا کردد

منظور ماسک برایش ماسک به اصل اصل ماسک

تا میسرده سطحی تا پس
صورتی که در در در در در در در در در



تا میسرده سطحی تا پس
صورتی که در در در در در در در در در

استفاده از سوزن و سوزن برایش
در یکبار صورتی

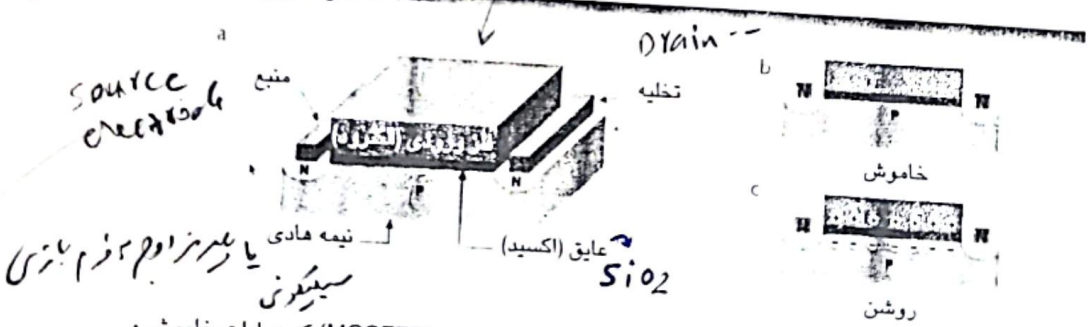
بر همه شدت

Fig. 7.1. Schematic representation of the photolithographic process sequences, in which images in the mask are transferred to the underlying substrate surface.

9

فکر لیتوگرافی

در تمام مبداء
بر اساس ایجاد سوزن از سوزن و سوزن برایش
نانونالکترونیک ۸ ۲۴۳



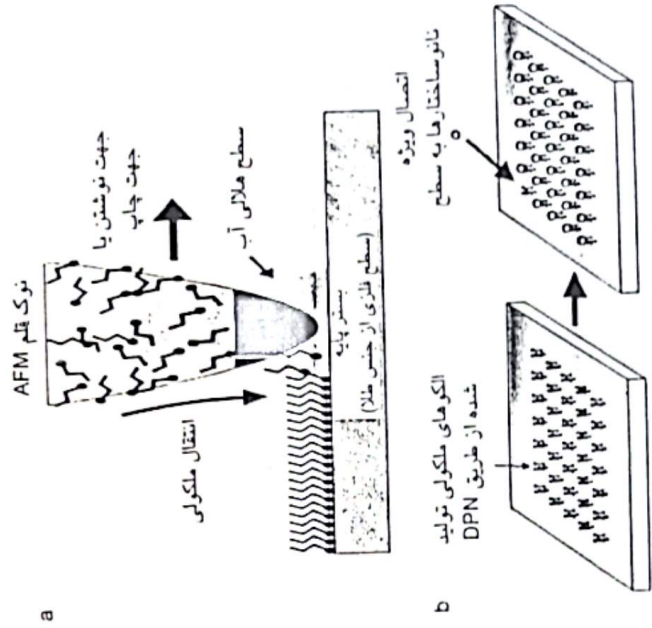
شکل ۸-۲ (a) طرحی از یک ترانزیستور اثر میدان نیمه هادی اکسید فلز (MOSFET) که عملیات خاموش و روشن شدن را نشان می دهد. (b) هیچ ولتاژی به ورودی الکتروود اعمال نمی شود: خاموش و (c) یک ولتاژ مثبت به ورودی الکتروود اعمال می گردد: روشن.

ترانزیستور، شاکلی^۱ به تواناییهای بالقوه بسیار زیاد^۲ ترانزیستور به منظور محاسبه و استقرار آنها در محل خاص خود، بی برد و وی اینچنین بیان کرد که "در این مغزهای روبات ترانزیستور، سلول عصبی ایده آلی است"^۳
تغییرات نیمه هادی اکسید فلز (MOS) همانند CMOS که در اواخر دهه ۱۹۶۰ توسعه پیدا کرد، به طور پیشرفته تری طرحهای ترانزیستور زود هنگام که شامل هر دو نوع وسیله نوع P و نوع n بود را با مدارهای مجتمع جایگزین کرد یک تراشه حافظه دسترس تصادفی یویایی CMOS جدید^۲ که توانایی ذخیره 256 مگابایت را دارد ممکن است صدها میلیون ترانزیستور با برجستگیهای سطحی 0.25 μm را در سطحی به مساحت یک سانتیمتر مربع جای دهد.

تیول می‌مانند، در نخستین کار تحقیقاتی، از آلکیل تیولها، به عنوان ملکولهای آزاد شده بر روی یک بستر فلزی از جنس طلا استفاده شده است که سطح طلا، نقش جمع کردن ملکولها را دارد. انتخاب طلا، بدین علت است که گروههای تیول، تک لایهای را تشکیل می‌دهند که در آن سرهای تیولی پیوندهای نسبتاً قوی را با سطح طلا برقرار می‌کنند و زنجیرهای آلکان در جهت عمود بر سطح بشت کشیده می‌شوند. شبکه تیول تشکیل شده همان تک لایهای است که از طریق رسوب گذاری محلول آلکان تیولها بر روی سطح طلا به دست آمده است. این آزمایش اهمیت زیادی دارد چرا که امکان اتصال ساختارها را بر روی سطح در هر زمان که بقیه واحدهای دیگر به سطح متصل شده باشد، فراهم می‌سازد. هرگاه ما مثلاً به جای مدارهای ساختمان یا نانوموتورها باشیم، بایستی نتوانیم آنها را به طرز قابل پیش بینی در کنار هم نگه داریم به طوری که قابل اتصال به یکدیگر باشند. تکنیک DPN می‌تواند به صورت یک قلم سریشی عمل کند و از طریق ماده چسبناک سریش، نقاطی را که می‌خواهیم به هم بچسباند، همان طور که در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده است.

در نتیجه، یکی از مهمترین اختراعات DPN این است که این تکنیک هم برای تصویربرداری و هم برای چاپ یا

۱۱



شکل ۱۰-۲

(a) شکلی که تکنیک نانولیتوگرافی غوطه‌وری نوک قلم را نشان می‌دهد.
(b) الگوی تشکیل شده با استفاده از نانولیتوگرافی غوطه‌وری نوک قلم.

۶۳ نانوتکنولوژی ملکولی

رسم یک طرح به کار می‌رود. به کمک برم افزار، یک نانورسام^{۱۷} DPN، قادر است هر نوع طرح با الگوی پیچیده‌ای را رسم و چاپ نماید. در واقع DPN چندقلبی^۲ به منظور باشیدن ملکولهای مختلف بر روی سطح بسط و توسعه داده شده است.

تکنیک DPN برای تشکیل سطوح جامد سه بعدی که به صورت الگوهای نانوساختار می‌باشند و هیچ گونه عملیات اصلاح سطحی بر روی آنها، انجام نشده است، نیز به کار رفته است، یعنی چیزی بر روی سطح حک نشده است و سطح با هیچ نوع ماده شیمیایی تماس داده نشده^۳ و طراحی نشده است. به چنین نانوساختارهای سطحی، نانومقاومت^۴ گفته می‌شود. مقاومتها با جزئیات بیشتری در فصل ۸ مورد بحث قرار گرفته است. دامنه گسترده‌ای از طرحها و شکلهای مختلفی از آنها قابل تهیه می‌باشند. تیولها، سطح بستر فلزی طلا را از تأثیر محلول اسیدی خاص شستنی سطحی محافظت می‌کنند و بنابراین با انجام عملیات اصلاح و تغییر سطح در یک طرف، شکلهای سطحی از جنس طلا که محافظت نشده‌اند یعنی سطوح طلائی محافظت نشده با اشکال مختلف را می‌توان ساخت. همان طور که در شکل ۸-۸ نشان داده شده است. DPN، بویژه تکنیکی کامل است برای ساختن سطوح معین با ساختارهای سفارش داده شده که شامل ترتیبی از چندین هزار جزء مختلف می‌باشند که در کنار هم، آنها را می‌توان برای یک فرآیند معین، مثلاً کاتالیز، محک زد و مورد امتحان قرار داد.

آنچه که شما در پایان این فصل باید بدانید!

- انواع مختلف میکروسکوپها را برای رزیت و مشاهده اتمها، بشناسید و بدانید که آنها چگونه کار می‌کنند و خصوصیات آنها را که هر یک می‌توانند اندازه بگیرند بدانند. همانند توپوگرافی و نامورارهای سطح را. به عبارتی دیگر فوروتگرافیا و برجستگیهای موجود در سطح را آشکار می‌سازند. در یک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) یک فنک الکتریکی وجود دارد که دسته پرتوی از الکترونها را از خود منتشر می‌سازد. این دسته پرتوی الکترونی از میان یک عدسی متراکم کننده (مگرا) می‌گذرد و به یک پرتوی بسیار باریک از الکترونها تبدیل می‌گردد. میکروسکوپهای الکترونی تونل‌زنی پویشی دارای یک نوک قلم بسیار تیز و هادی می‌باشند که بین این نوک و سطح مقابل آن، یک ولتاژ مستقیم (بایاس) اعمال شده است. همان طور که نوک قلم تا حدود یک نانومتر به درون نمونه فرو می‌رود، تصویری پدید می‌آید و الکترونها از میان این فاصله ۱ nm می‌گذرند و به درون نوک قلم وارد می‌شوند و برعکس. میکروسکپی اثر نیروی اتسی (AFM)، تصویری توپولوژیکی را از طریق حرکت منظم یک نوک تیز به طول ۲ mm که به سر یک تیرک پایه متصل شده است، درعرض یک سطح در درون هوا یا مایع همراه با عملیات آماده‌سازی نمونه مختصر، پدید می‌آورد.

۱. Nanoplotter.

۲. multiple pen DPN.

۳. etch : use a needle and acid to make a picture, etc. on a metal plate from which copies maybe printed; make (pictures, etc.) in this way

روش	اصول کار	انواع اصلی	ویژگی - کاربرد
شش پرتوی ایکس	آنالیز گشای اجزای تشکیل دهنده مواد توسط اندازه گیری طول موج اشعه منتشره از الکترون های تهنیح شده	مولودینورسانس پرتوی X (XRF) ¹	آنالیز عنصری مواد با غده آتشی بزرگتر از ۳ تا درصدهای زیاد و مواد با غده آتشی بزرگتر از ۱۰ درصدهای کم
نشر تفرق و جذب نور مرئی و ماوراء بنفش	آنالیز طیف نور ساطع شده از برخورد نور مرئی به الکترون ها	فلوئوریمینوسانس (PL) ²	آنالیز ترکیب شیمیایی و هیوت سطحی مواد به خصوص نیمه هادی ها
طیف سنجی ارتعاشی	اندازه گیری فرکانس و دام ارتعاشی ماده ها شیمیایی پس از آن	طیف سنجی مادون قرمز تبدیل شده فوریه (FT-IR) ³ طیف سنجی رامان (RS) ⁴ طیف سنجی امت انرژی الکترون های با وضوح بالا (HREELS) ⁵ رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ⁶	آنالیز گشای ترکیبات شیمیایی در مایعات یا محلول ها آنالیز گشای ترکیبات شیمیایی در مایعات یا محلول ها آنالیز گشای و سازه ها در لایه های مانع روی سطحی آنالیز گشای مغناطیسی هسته

1. X-ray Fluorescence
2. Photoluminescence
3. Fourier Transform Infra Red
4. Raman Spectroscopy
5. High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
6. Nuclear Magnetic Resonance



12

جدول ۱.۳ (ادامه)

روش	اصول کار	انواع اصلی	ویژگی - کاربرد
پراش یونی	آنالیز انرژی یوندهای برگشتی حاصل از برخورد با هسته اتم	طیف سنجی پراش برکتسی با انرژی (RBS) ¹ طیف سنجی پراش یونی (ISS) ²	اندازه گیری و ساختاری تا عمق ۲ میکرون در مواد عنصری غیر رسانه های رسانا آنالیز عنصری در مقادیر بسیار کم (در حد ppb) در مواد و در سطح های
طیف سنجی جرمی	آنالیز جرمی عناصر در مایعات و جامدات با استفاده از اندازه گیری شدت الکترون های گشای ساطع شده از سطح اتم ها	طیف سنجی جرمی یون های تارده (SIMS) ³ طیف سنجی جرمی تخلیه تابش (GD MS) ⁴ طیف سنجی جرمی پلاسما القایی (ICP MS) ⁵	آنالیز عنصری در مقادیر بسیار کم (در حد ppb) در مواد و در سطح های آنالیز عنصری در مقادیر بسیار کم (در حد ppb) در مواد و در سطح های
موترومی پرتوی نوترونی	دین ساختار اتمی فاز های ترسیالی توسط متدی پرتوی نوترونی	تفرق نوترومی پارنات نوترومی	معین فاز ها و ساختار ترسیالی مواد حجمی آنالیز فیلم های پلیمری

1. Rutherford Back Scattering
2. Ion Scattering Spectroscopy
3. Secondary Ion Mass Spectrometry
4. Glow Discharge Mass Spectrometry
5. Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry

روش	اصول کار	انواع اصلی	ویژگی - کاربرد
تسه در برداری	برخورد بر روی جریا میدان الکترون و خانه جسم و استفاده از تکنیک های بارساند، تعریف پراکنشکنی و با عبور بر روی ایجاد تصویر	تصویری	نقطه نقطه بر می دهد و برای تکه مواد قابل استفاده است
		الکترونی - پهنای (SEM)	ایجاد تصویر با وضوح زیاد و امکان انالیز سطحی
		توملی - دو سیم پروبی انتر (SIM/AFM)	ایجاد تصویرهای سطحی با عمق و ابعاد ناومتری
تکیک های پرنوی الکترونی	با استفاده از یک مارپکه الکترونی بسیار کوچک امکان آنالیز ترکیب شیمیایی فراهم می شود	الکترونی صوتی (TEM)	ایجاد تصویر و تعیین ساختارهای کریستالی و انالیزهای ناومتری
		تولید انرژی اشعه ایکس (EDX)	تعیین ترکیب شیمیایی مواد با عدد اتمی نزدیکتر از ۱۰
		تولید اشعه کاتدی (EDS)	انالیز عنصری و تعیین ترکیب شیمیایی برای لایه های ماده ای زیر (۳۰nm)
		تولید اشعه کاتی (CL)	معمولاً برای تعیین ترکیب شیمیایی و عبور به معادله ها استفاده می شود
		تولید اشعه الکترونی صوتی (STEM)	ایجاد تصویر و بررسی ساختار کریستالی و صوتی و معادله ها
		تولید اشعه ایکس (EDS)	تعیین میزان عناصر تشکیل دهنده تمام ترکیبات

- 1. Energy Dispersive X-ray Analysis
- 3. Cathodoluminescence
- 5. Electron Probe Micro-Analysis

- 2. Electron Energy Loss Spectroscopy
- 4. Scanning Transmission Electron Microscope

13

جدول ۸.۳ (ادامه)

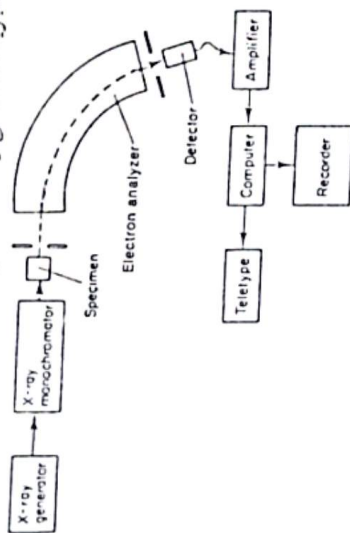
روش	اصول کار	انواع اصلی	ویژگی - کاربرد
تعریف پراش	حسب اطلاعات بارساند، سطحی و مقطع عنصری و زاویه ان پراک، توسط انالیز ضریق و پراش در زاویه های مختلف و از این طریق	تولید اشعه ایکس (XRD)	تعیین فاز و ساختار مواد کریستالی
		تولید اشعه ایکس (XPS)	انالیز عنصری و ترکیب شیمیایی و ساختارهای شیمیایی
		تولید اشعه ایکس (EDX)	تعیین میزان و عبور به معادله ها
تشریح الکترونی	انالیز عنصری و ترکیب شیمیایی سطحی توسط اندازه گیری شدت اشعه الکترون و تعیین پهنای پیک	تولید اشعه ایکس (XPS)	تعیین ساختارهای و عبور به معادله ها
		تولید اشعه ایکس (UPS)	تعیین ساختارهای و عبور به معادله ها
		تولید اشعه ایکس (AFS)	تعیین ساختارهای و عبور به معادله ها
		تولید اشعه ایکس (REELS)	تعیین ساختارهای و عبور به معادله ها
		تولید اشعه ایکس (REELS)	تعیین ساختارهای و عبور به معادله ها

- 1. X-ray Diffraction
- 3. Low Energy Electron Diffraction
- 5. X-ray Photoelectron Spectroscopy
- 7. Auger Electron Spectroscopy

- 2. X-ray Photoelectron Diffraction
- 4. Reflection High Energy Electron Diffraction
- 6. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
- 8. Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy

در شکل ۱۰-۵ نشان داده شده است. دستگاه اسپكترومتر تا 10^{-7} تا 10^{-10} تور (Torr) شدت برای جلوگیری از پخش الکترون به وسیله هوا تخلیه می شود. یک طیف ESCA شدت جذب را در مقابل انرژی اتصال الکترون داخلی ترسیم می کند، بنابراین امکان ترسیم یک نقشه از عناصر موجود را فراهم می سازد.

یک های مربوط به پخش نوری بیشتر مربوط به بیکهای ماهواره ای (Satellite) حاصل از ترکیب دو پدیده براگینگ شده شدن یک الکترون لایه ظرفیت و جدا شدن آن از لایه ظرفیت می باشند، به ویژه در جایی که پیوند π وجود داشته باشد. عموماً ESCA سطح با عمق حدود 50 \AA تجزیه و تحلیل می کند. از یون آرگون برای بمباران عمقیهای بیشتر در تجزیه ESCA می توان استفاده کرد.



شکل ۱۰-۵. نمایش شماتیک یک دستگاه طیفسنجی الکترون برای طیفسنجی تجزیه شیمیایی (ESCA)

یک مثال از اینکه چگونه ESCA برای شناسایی سطح یک فیلم استفاده می شود، در شکل ۱۰-۵ نشان داده شده است. طیفها شامل پلی استیرن و پلی (اتیلن اکسید) هستند، و یک کوپلیمر تراکمی شامل دو تا $2/1$ مولی پولی استیرن حاصل از دو حلال متفاوت می باشد. پلی استیرن یک پیک کربن در ناحیه $285/0$ الکترون ولت (eV) و یک پیک

هزار حاروب برای به دست آوردن طیف مغلوب مورد نیاز است. یک مزیت اصلی PAS این است که تهیه نمونه واقعاً ضرورت ندارد، بنابراین این روش به ویژه برای پلیمرهای خیلی حساس به هوا یا رطوبت مانند پلی استیلن که دستیابی به طیفهای جذبی معمول برای آنها مشکل است، مفید می باشد. مورد استفاده دیگر PAS آن است که می توان لایه های زیر سطح را به وسیله تغییر در میزان محدوده تحریرک شناسایی کرد که به موجب آن تعیین ضخامت نمونه میسر می شود.

۴-۱-۱-۱- طیفسنجی الکترون برای تجزیه شیمیایی (یا کاربردهای) (ESCA) و طیفسنجی الکترون آگِر (Auger) (AES) که کمتر به نام طیفسنجی نئوتالکترون پرتو- یک روش طیفسنجی (AES) که کمتر به نام طیفسنجی نئوتالکترون پرتو- (XPS) خوانده می شود، یعنی ESCA که در آن پرتوهای ایکس نرم را برای جدا کردن الکترون از فیلم یا سطح پودری بکار می گیرند. تفاوت انرژی بین پرتوهای ایکس تابشی (hv) و انرژی جنبشی الکترون نشری (E_{kin}) برابر با انرژی اتصال (انرژی لازم جهت شکستن مولکول) الکترون (E_B) است:

$$E_B = h\nu - E_{kin}$$

دو نوع الکترون نشر می شود، یکی الکترونهاي درونی و دیگری الکترونهاي سستتر ظرفیت که راحت تر جدا می شوند). وقتی که فوتون، الکترون داخلی تر را بیرون می اندازد (پخش نوری)، افزایش مؤثری در بار الکترونی هسته موجب افزایش جدید در الکترونهاي ظرفیتی می شود، که این موجب براگینگ الکترون ظرفیتی از یک لایه اعمال شده به یک لایه اعمال نشده (فراپیدی که به نام (Shake-up) از دست دادن یک الکترون ظرفیت (Shake-off) می شود. الکترونهاي نشر شده به وسیله یک تجزیه کننده الکتروستاتیکی تجزیه و تحلیل می شوند. شمای یک دستگاه اسپكترومتر ESCA

1- XPS = X-Ray photoelectron Spectroscopy

2- Shake-up

3- Shake-off

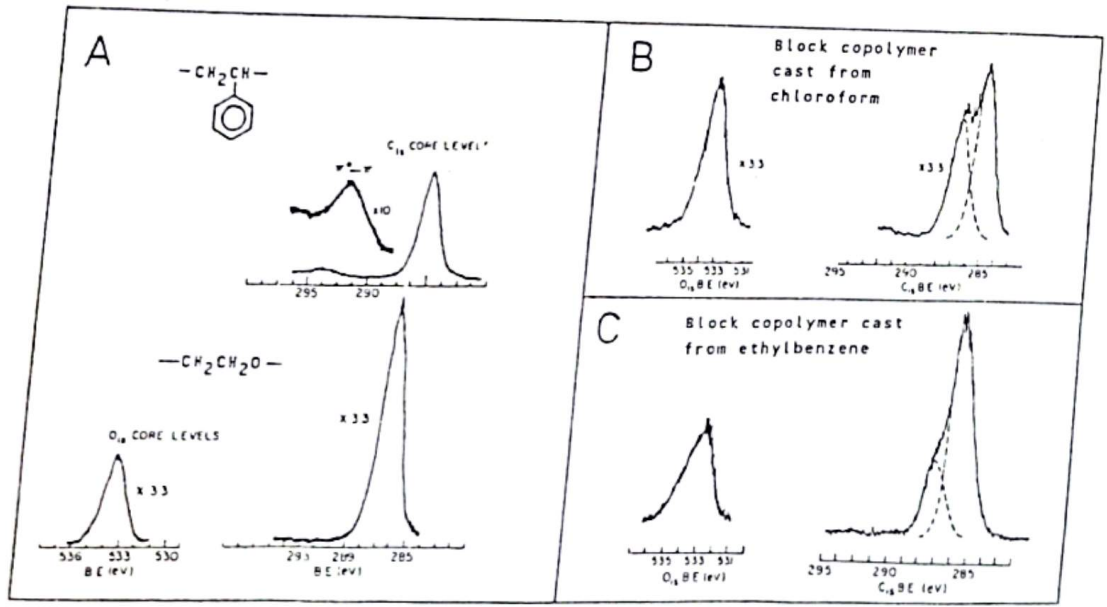
ششم

شیمی از انرژی پایین حاصل از برانگیخته شدن $\pi \rightarrow \pi^*$ در $91/6 \text{ eV}$ نشان می دهد. پلی (اتیلن اکسید) دارای پیکهای در $57/5 \text{ eV}$ برای کربن (که به دلیل تأثیر اتمهای اکسیژن مجاور به اندازه $57/5 \text{ eV}$ نسبت به پلی استیرن تغییر مکان داده است) و $533/3 \text{ eV}$ برای اکسیژن می باشد. پیکهای مربوط به کربن و اکسیژن هر دو از پرنش نوری الکترونیهای داخلی $1s$ ناشی می شوند. دیده شده که هر دو سطح فیلم دارای فرارانی کمتری از پلی استیرن می باشد، به ویژه وقتی که اتیل بنزن، به عنوان حلال بهتری برای پلی استیرن استفاده شود. میکروسکوپ الکترونی و نوری تغییرات در مورفولوژی سطح را با خلقت سطحی پلی استیرن بطور جالبی نشان می دهند.

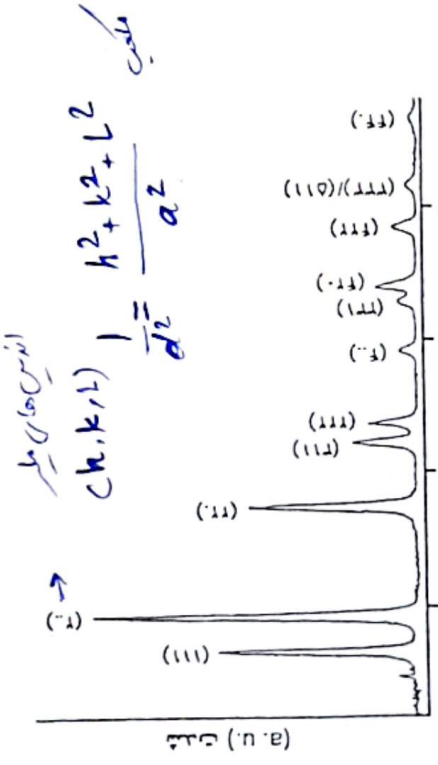
AES روش ESCA را تکمیل می کند و به طور عمده از ابزار مشابه استفاده کند. وقتی که یک الکترون $1s$ کنده می شود و یک الکترون $2s$ همزمان با از دست دادن یک الکترون $2p$ می تواند به سطح $1s$ سقوط کند. (بعد از اینکه فیزیکدان فرانسوی بیروکتور آگور، کسی که اساس تئوری این نظریه را پایه گذاری کرد، الکترون اگر Auger نامیده شد.) یک طیف AES شدت را در مقابل انرژی اتصال الکترونیهای اگور ترسیم می کند. انرژی اتصال، یعنی E_b از رابطه زیر به دست می آید.

$$E_b = E_{kin}(1s) + E_b(2s) + E_b(2p)$$

برخلاف ESCA، طیف AES به عنوان مشتق پیکها رسم شده اند (مانند آنچه که در ESR دیده می شود) که پیک اگور از زمینه حاصل از پخش الکترون جدا نماید. AES طوری وسیعی در مطالعات پلیمر استفاده نشده است، اما برای شناسایی سطوح مشترک پلیمر - فلز مفید است.



شکل ۱۱ طیف طیف سنجی الکترون برای تجزیه شیمیایی (ESCA) برای فیلمهای الف) پلی استیرن و پلی (اتیلن اکسید) ب) و ج) قالب پلی استیرن - دسته ای - پلی (اتیلن اکسید) به ترتیب حاصل از کلروفرم و اتیل بنزن



شکل ۵.۳ پیک XRD نانوذرات TiN. یمن شدن پیکهای پرتوی X نشان دهنده نیز بودن کریستال‌های سرامیک است [۲]

باشد، آنگاه شبکه جسم مکعب مرکزدار (BCC) و اگر زوج و فرد باشد، شبکه با سطوح مرکزدار (FCC) است. از پیکهای تفرق TiN می‌توان دریافت که شبکه این سرامیک FCC است، چون هم اندیس‌های زوج و هم اندیس‌های فرد در پیکهای تفرق ظاهر شده‌اند.

XPD روش دیگری است که برای آنالیز تک کریستال‌ها و پلی کریستال‌ها با بابت ساختاری مشخص استفاده می‌شود. این روش که نوع خاصی از XPS است از پرتوی ایکس با طول موج پرتوی انرژی استفاده می‌کند. در اثر برخورد پرتو ایکس به جسم، الکترون‌ها از اتم‌ها جدا می‌شوند که با آنالیز انرژی سبکی آن‌ها می‌توان مشخصات اتمی و شیمیایی جسم را تعیین کرد. از آنجا که فوتوالکترون تولید شده، با اتم‌های اطراف خود تفرق و پراش دارد، بنابراین توزیع شدت انرژی آن‌ها حالت ردیف‌های اتمی جسم را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، اطلاعات کریستالوگرافی نمونه را می‌توان از اطلاعات XPD استخراج کرد. شاید ذکر است که عمق آنالیز در این روش در حد چند لایه اتمی است.

برای ماهیت شناسایی ساختار کریستالی سطحی مواد می‌توان از روش‌های LEED و RHEED استفاده کرد. برخلاف روش XRD که از اشعه ایکس استفاده می‌کند، در این تکنیک‌ها پرتوهای الکترونی به جسم تابیده می‌شوند. تحت این شرایط باید نمونه در خلأ باشد و عمق نفوذ نیز کم است. در روش LEED از الکترون‌های کم انرژی (۱۰-۱۰۰۰ eV) و در تکنیک RHEED از الکترون‌های پر انرژی (۵۰-۵۰۰ keV) استفاده می‌شود. در هر دو روش، تفرق در ردیف‌های اتمی سطحی اتفاق می‌افتد و اندازه و شکل شبکه‌های کریستالی آشکار می‌شود. البته تعیین موقعیت‌های

۱. روش‌های شناسایی و آنالیز
 نقاشی از این روش می‌توان میزان عناصر را در مقادیر بیش از ۱۰ ppm مشخص کرد. وجه در این تکنیک، امکان نقشه‌برداری ترکیب شیمیایی در سطح مورد نیاز است. پیکر نقطه به نقطه جسم را می‌توان با دقت زیاد آنالیز کرد.

المات ساختاری توسط تفرق پراش پرتوهای ایکس و الکترون
 XI متداول‌ترین تکنیک برای ماهیت شناسایی عمومی مواد کریستالی است. با توجه به طبقه‌بندی شده موجود به آسانی می‌توان نوع فازها و حتی میزان نسبی آن‌ها را از روی تفرق تعیین کرد. در روش پراش اشعه ایکس معمولاً از پرتوهای تک‌فاز یا تک‌فاز استفاده می‌شود. با برخورد این پرتو به جسم کریستالی، مطابق قانون براگ تفرق اتفاق قانون براگ گریبای این مطلب است که تقویت بازتابش شده از سطح کریستالی زمانی می‌شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی باین مقرب کاملاً از طول موج باشد:

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

اصلاً... سطح کریستال، λ طول موج اشعه، θ زاویه تفرق و n یک عدد صحیح است. n به دست آمده از تفرق، مشخصه مواد مختلف‌اند که با استفاده از زاویه پراش می‌توان آن‌ها را تعیین کرد. علاوه بر آنالیز مواد توسط XRD می‌توان از این تکنیک برای تعیین نه‌های مواد نانوساختار و همچنین تنش‌های پسماند در جسم استفاده کرد. می‌دانیم پیک‌های پرتوی ایکس با اندازه کریستال‌ها ارتباط دارد. این ارتباط توسط معادله شرودنجر زیر بیان می‌شود:

$$D = K\lambda / B$$

اندازه دانه‌های کریستال، B پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع (FWHM) K و λ به پرتو است. در شناسایی نانوذرات، اگر اندازه ذرات در محدوده دانه‌های کریستالی آنگاه روش XRD برای تخمین اندازه ذرات قابل استفاده است. برای تعیین تنش‌های تدریجی روش‌های مختلفی مانند آنالیز ویلیامسون-هال^۳ و ریگنلد^۲ وجود دارد که برای مات بیشتر، خواننده می‌تواند به مرجع [۱] مراجعه نماید. شکل ۵.۳ نمونه‌ای از پیک‌های را برای نانوذرات نیتريد تینايم (TiN) تولیدی به روش رسوب‌گیری شیمیایی از فاز بخار می‌دهد. در این شکل اندیس صفحات کریستالی (hkl) بر روی هر پیک نشان داده شده است. از روی این صفات می‌توان شبکه کریستالی جسم را مشخص کرد. اگر $h + k + l$ زوج

1. Sherrer

where λ is the X-ray wavelength, B is the full width of height maximum (FWHM) of a diffraction peak, θ_B is the diffraction angle, and K is the Scherrer's constant of the order of unity for usual crystal. However, one should be alerted to the fact that nanoparticles often form twinned structures; therefore, Scherrer's formula may produce results different from the true particle sizes. In addition, X-ray diffraction only provides the collective information of the particle sizes and usually requires a sizable amount of powder. It should be noted that since the estimation would work only for very small particles, this technique is very useful in characterizing nanoparticles. Similarly, the film thickness of epitaxial and highly textured thin films can also be estimated with XRD.¹²

One of the disadvantages of XRD, compared to electron diffraction, is the low intensity of diffracted X-rays, particularly for low-Z materials. XRD is more sensitive to high-Z materials, and for low-Z materials, neutron or electron diffraction is more suitable. Typical intensities for electron diffraction are $\sim 10^8$ times larger than for XRD. Because of small diffraction intensities, XRD generally requires large specimens and the information acquired is an average over a large amount of material. Figure 8.1 shows the powder XRD spectra of a series of InP nanoparticles with different sizes.¹³

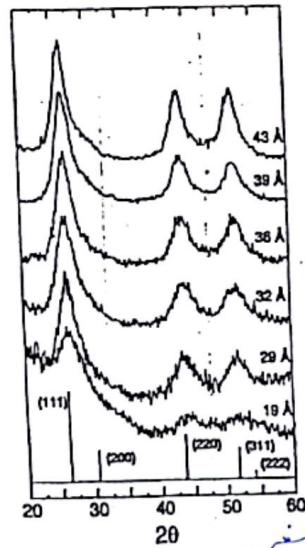
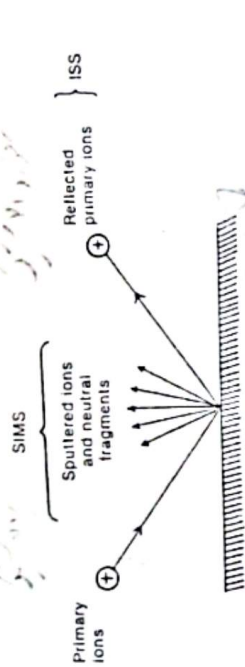
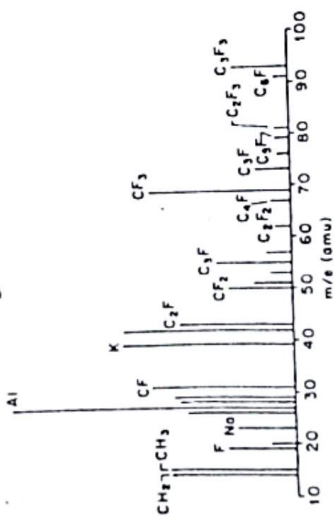


Fig. 8.1. Powder X-ray diffraction of a series of InP nanocrystal sizes. The stick spectrum gives the bulk reflections with relative intensities. [A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A.V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A.P. Alivisatos, R.H. Wolters, C.C. Arnold, and J.R. Heath, *J. Phys. Chem.* 100, 7212 (1996).]



شکل ۱۳-۵ نمایش به ترتیب سطح بیرون کننده و بخش کننده الاستیک یون نوع اول بعنوان اساس طیفسنجی جرمی یون - نوع دوم (SIMS) و طیفسنجی بخش یون (ISS)

اینجا برای آزمایشات
 (ISS) روش SIMS را تکمیل می کند. مقدار زیاد ISS این حقیقت را نشان می دهد که ترکیب لایه سطحی را به استثنای ساختار لایه زیرین سطح اندازه گیری می کند. یونهای اولیه که بداخل تک لایه نفوذ می کنند، به طور غیرالاستیکی بخش می شوند و همانند طیف زمینه در طیف ISS مشاهده می شوند. مرتب دیگر ISS در آن است که هر اتم سنگین تر از یون اولیه را تشخیص می دهد. از این رو، با هلیوم به عنوان یون اولیه، عناصر از لیتیم به بعد در جدول تناوبی قابل شناسایی هستند.



۱۳-۵ طیفسنجی جرمی یون - نوع دوم و طیف یون مثبت مربوط به آلودگی سطحی پلیمتر تترافلورنور - و اتیلن (C₂H₄Ne) بعنوان گاز بیرون کننده استفاده می شود

SIMS

۵-۵-۵ طیفسنجی جرمی یون ثانویه (SIMS) و طیفسنجی بخش یون (ISS)

طیفهای ISS و STMS تابش یک سطح با یونهای گازی بی اثر (به نام یونهای نوع اول) به دست می آید. همان طوری که در شکل ۱۳-۵ نشان داده شده است، دو پدیده اتفاق می افتد. یونهای نوع اول در یک فرآیند بخش الاستیک معکوس می شوند که انرژی یونهای بخش شده با آنها تا آنکه باعث بخش شدن می شود، پسگامی دارد. تشخیص و شناسایی و اندازه گیری انرژی جنبشی یونها بخش شده، اساس ISS می باشد. انرژی بر آن، یونهای نوع اول به داخل سطح نفوذ کرده و اجزای اتمی و مولکولی را که ممکن است مشابه باشند بیرون می اندازد. این پدیده همان اسپورتریگ سطح می باشد. تشخیص و اندازه گیری حجم یونهای اسپورتریگ شده، اساس SIMS است.

اجزای اسپورتریگ شده در صورت خشی هستند، ولی **میزان یونهای منفی و مثبت کافی که تشکیل شده اند با یک درجه تفکیک متوسط متفکر و اندازه گیری می شود.** طیف SIMS **تفکیک چشمه در مقابل شکل یون** بنابراین شبیه یک طیف جرمی معمولی است. چون SIMS **مناظر انرژی** است، اندازه گیریهای کمی یا این روش امکان پذیر نیست. **میزان SIMS خیلی حساس است.** برای مثال شکل ۱۳-۵ طیف یون مثبت SIMS پلی تترافلورنور و اتیلن را نشان می دهد که به روشنی آلودگی با سلیم، آلومینیوم، نیتروژن و هیدروکربنهای اشباع شده را افزون بر الکتریکی جزیره جز شدن (شکسته شدن به اجزای کوچکتر) پلیمتر نشان می دهد. **اساساً مشابه**

SPM + HCl

شماره: ۶ / Sandblasting / بافت اریز

- 1- SIMS = Secondary Ion Scattering Spectroscopy
- 2- ISS = Ion Scattering Spectroscopy

در زمینه بررسی ساختار سطحی لایه سطحی مولد کربن در پلیمرها و پلیمرها طیف سطحی جرمی با استفاده از روش SIMS

دمایی مورد نیاز مانند الومینای بدون آب می باشد. مقدار نمونه از حدود ۵/۰ تا ۱۰ میلی گرم تغییر می کند. علیرغم تفاوت های عمده ای که این دو روش در ابزار کار یا یکدیگر دارند نتایج یکسانی نمی دهند. با روش DTA، نمونه و مرجع، هر دو توسط یک منبع گرمایی گرم می شوند، و اختلاف دمایی (ΔT) بین آن دو ثبت می شود. وقتی که انتقالی در نمونه ایجاد شود، مثلاً انتقال شیشه یا یک واکنش اتصال عرضی، روی نمونه انجام می گیرد، اگر این تغییر گرماگیر باشد، دمای نمونه معتبرتر و اگر گرمازا باشد جاورتر از دمای مرجع خواهد بود. با DSC، نمونه و مرجع با گرم کننده های محصور می بدست می آیند، و انرژی لازم برای ثابت نگهداشتن درجات حرارت نمونه و مرجع تولید می شود. در این حالت، اختلاف قدرت الکتریکی بین نمونه و مرجع (ΔV) ثبت می شود. نمایش شماتیک سلولهای DTA و DSC در شکل ۵-۱۴ داده شده است.

اطلاعات بر حسب ΔT (برای DTA) یا $\Delta Q/dt$ (برای DSC) بر روی محور عرضها، در برابر دما ترسیم شده است. چنین نمودارهایی بنام ترموگرام نامیده می شوند. گرچه ΔT و $\Delta Q/dt$ رابطه خطی با هم ندارند، اما هر دو به ظرفیت گرمایی ارتباط دارند. بنابراین ترموگرامهای DTA و DSC شکل یکسان دارند. مزیت اصلی DSC این است که مساحت پیک های ترموگرامها ارتباط مستقیم با تغییرات آنتالپی نمونه دارد، از ایندو ممکن است برای اندازه گیریهای ظرفیتهای گرمایی، گرمای ذوب، آنتالپی واکنشها و کینتای مشابه، استفاده می شود. ترموگرام ایده آل DTA یا DSC برای یک پلیمر فرضی قابل بلوری شدن در شکل ۵-۱۵ نشان داده شده است، که در آن انواع تحولات مورد توجه شیمی دانان پلیمر نمایش داده شده است. ترموگرام واقعی پلی (وینیل کلراید)، برای مقایسه در شکل ۵-۱۶ نشان داده شده است. بکلت اینکه ظرفیت گرمایی نمونه افزایش می یابد، تغییر شیشه موجب یک جابجایی گرماگیر در مسیر اصلی تغییرات می شود.

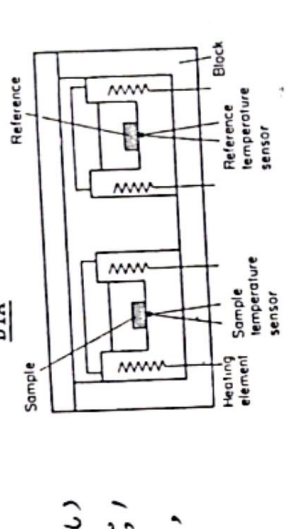
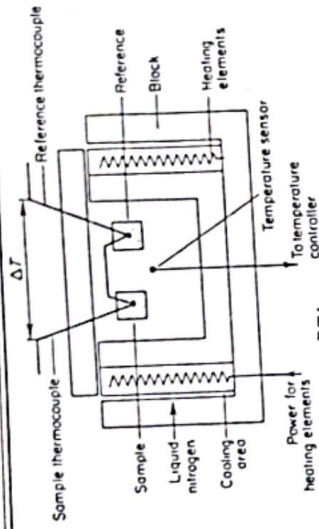
Thermogram

انواع روش تست

۶-۵ تجزیه حرارتی

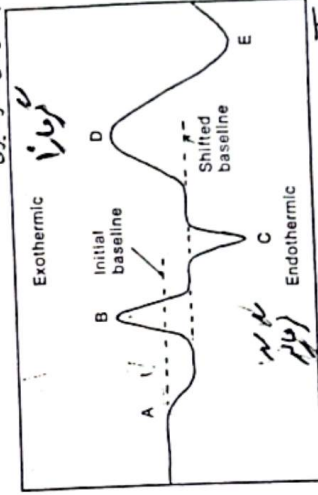
تعدادی از خواص گرمایی پلیمرها در فصلهای ۳ و ۴ توضیح داده شده اند که شامل نقطه ذوب مربوط به بلور، همای تغییر شیشه (T_g)، قابلیت انشعالم، و پایداری گرمایی می شوند. در حالیکه دمای ذوب و تغییر شیشه، تغییرات مرفولوژی را نشان می دهند، قابلیت انشعالم و پایداری حرارتی مربوط به انتقال شیمیایی هستند. جداول شگفتی ۲-۱۰ دمای تغییر شیشه اغلب اوقات به وسیله دستگاه کالریمتری چند تفکیکی (DSC)، و دستگاه تجزیه گرمایی تغییرپذیر (DTA)، یا تجزیه ترموآنالیزی (TMA) اندازه گرفته می شود. از هم پاشیدگی (degradation) گرمایی به وسیله تجزیه ترموگراویمتری (TGA) و کروماتوگرافی گاز - پیرولیز (PGC) تعیین می شود. نوع اخیر غالباً همراه با اسکینر و ستوری استفاده می شود. برای اندازه گیری قابلیت انشعالم، اوضاعی از روشهاژ استاندارد در مقیاس کوچک آزمایشگاهی گرفته تا مقیاس بزرگ، در شرایط اتاق بکار گرفته شده اند. انواع این تکنیکها در زیر توضیح داده شده اند.

۶-۵-۱ کالریمتری چاروب چند تفکیکی (DSC) و تجزیه گرمایی تفکیکی (DTA)
DTA روشی بسیار قدیمی است، تاریخ آن به زمان لو شالیه (Lechatelier) در قرن بیستم برمی گردد، اما تا سال ۱۹۶۰ برای پلیمرها بکار برده نشده بود. DSC جدیدتر از روش کلاسیک قدیمی است، و به عنوان روش مناسب جهت مطالعات کمی تحولات گرمایی در پلیمرها انتخاب شده است. در هر روش DSC و DAT، یک نمونه پلیمر و یک مرجع بی اثر معمولاً تحت شرایط تیزوزن گرم می شوند، و تحولات گرمایی در نمونه و بکلت و اندازه گیری می شوند. ظرف نمونه معمولاً از یک فنجان خیلی کوچک آلومینیومی استفاده می شود (برای تجزیه های بالاتر از ۸۰۰ C از طلا یا گرافیت استفاده می شود). مرجع با یک فنجان خالی و با یک فنجان شامل یک ماده بی اثر در محدوده



DSC

شکل ۱۴ نمایش‌های شماتیک دستگاه تجزیه گرمایی تفکیکی (DTA) و کالریمتری جاروب تفکیکی (DSC) مربوط به سل‌های اندازه‌گیری

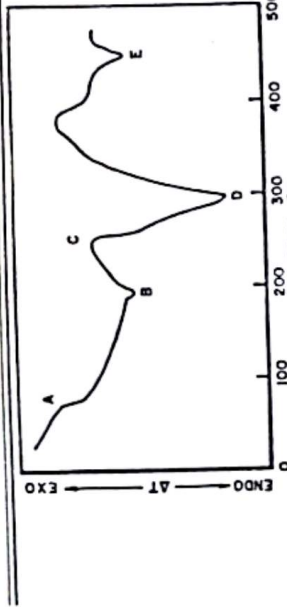


شکل ۱۵: ترموگرام کالریمتری جاروب تفکیکی ایده‌آل (DSC) یا تجزیه گرمایی تفکیکی (DTA) (A) دمای انتقال شیشه (T_g) (B) نقطه ذوب بلوری شدن (C) T_m (D) شیب‌های شدن و (E) بخار شدن. اختلاف قدرت الکتریکی بین نمونه و مرجع - ΔT. اختلاف دما بین نمونه و مرجع

دما نسبت دلی
انتقال دمای بلورینه
یا شیب‌های
سجود

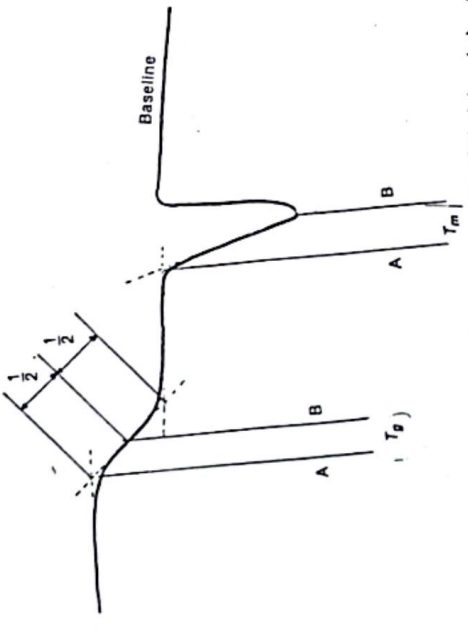
دما نسبت دلی
انتقال دمای بلورینه
یا شیب‌های
سجود

عملت و تکنیک همگرمی برای اندازه‌گیری مایه، تغییر و آنگار جابجایی
دوره‌های تغییر از دمای، بررسی خصوصیات و آنالیز پایرها



شکل ۱۶: ترموگرام تجزیه گرمایی تغییرپذیری (DTA) پلی (وینیل کلراید) (A) دمای انتقال شیشه‌ای شدن (B) دمای ذوب (C) مرحله شروع اکسید شدن (D) دهمیدر و کلر بناسیون (E) دلیبر شدن احتمالی (القباس از مائلاک و نترجرو چاپ ۱۹۶۶ تجدید چاپ با اجازه جان ویلی و سونر [10] نت)

تحولات گرماگیر در این ترموگرامها در زیر خط اصلی قرار می‌گیرند، و تحولات گرمازا در بالای خط اصلی واقع می‌شوند، گرچه این موارد با نوع محصول تولید کننده تغییر می‌یابد. در گزارش درجات حرارت تحولات مذکوره، این واقعیت دارد که مشخص شود کدامیک مربوط به بالای خط اصلی (Onset) یا نقطه بالا (Inflectin point) یا ماکزیمم یک می‌باشد، همانطوریکه در شکل ۱۷، ۵.۱۷ نشان داده شده است.

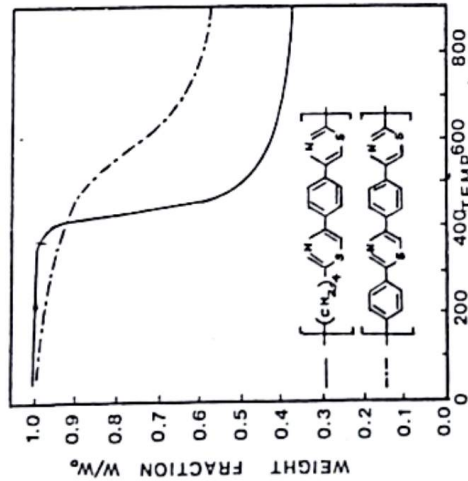


شکل ۱۷: دمای انتقال شیب‌های گرمازا شده (A) در آغاز و (B) در نقطه عطف یا ماکزیمم T_g-دمای انتقال شیب‌های شدن. T_m-دمای ذوب بلوری شدن

حلال باشد، اما در دماهای بالاتر از تجزیه پلیمر نتیجه می شود. علاوه براینکه این روش در مورد پایداری حرارتی اطلاعات فراهم می کند، روش (TGA) ممکن است برای تشخیص و طبقه بندی پلیمرها از طریق از دست دادن قسمتهای مشخصی از مولکول مانند HCl از پلی (وینیل کلراید) مورد استفاده قرار گیرد. از این رو کاهش وزن می تواند به درصد وینیل کلراید در کربلیمر ارتباط داده شود. TGA همچنین برای تعیین قابلیت بخار شدن پلاستیک کننده ها و سایر افزودنی ها مفید می باشد.

مطالعات پایداری حرارتی کاربرد اصلی TGA است. یک نمونه از ترموگرام که اختلاف مقاومت گرمایی را بین یک پلیمر کاملاً آروماتیک و یک پلیمر تقریباً آلفاتیکی با ساختمان مشابه را نشان دهد، در شکل ۵.۱۸ نشان داده شده است. وزن باقیمانده اغلب یک انیمکاس دقیق جسم ذغالی (char) است، که برای آزمایش قابلیت اشتعال سودمند و مورد توجه است.

اساس این روش، عبارت از ثبت شدن وزن کاهش یافته نسبت به زمان در دمای ثابت است.



شکل ۱۸۸ ترموگرامهای تجزیه ترموگرایمیتری (TGA) پلی نیازولها

۲.۶.۵ تجزیه مکانیکی حرارتی (TMA) یا ترمومکانیکی در TMA یک اطاقک (Probe) حساس در تماس با سطح یک نمونه پلیمر بکار گرفته شده است. وقتی که نمونه حرارت داده می شود، اطاقک تحولات حرارتی مانند Tg یا Tm را ثبت می کند که این عمل با تشخیص تغییر حجم (انبساط منجمی) یا تغییر در استاندارد انجام می شود. در حالت قبلی از یک اطاقک سطح باله نیز، در حالت اخیر از یک میله تیز منتهای برای نفوذ در سطح استفاده می شود. تغییر مکان اطاقک بوسیله یک تراسنفورمر متغیر که ولتاژ خروجی متناسب جابجایی را ثبت می کند، اندازه گیری می شود. برای تشخیص گرمایی، TMA معمولاً حساستر از DSC یا IDTA است. روش دیگر مکانیکی که عموماً کمتر استفاده می شود تجزیه نوار انقباضی (TBA) است. در TBA برای شیشه ای کردن نمونه بصورت موازی با شیباری، با پلیمر اشباع می شود. سپس نمونه برای اینکه شکل نواری را برای نوسانات انقباضی بخورد می گیرد گرم می شود. تغییرات در رفتار نوسان به تحولات ترمومکانیکی نسبت داده می شوند.

۲.۶.۵ تجزیه گراویمتری حرارتی (TGA) یا ترموگرایمیتری TGA ابتدائاً برای معین کردن مقاومت گرمایی پلیمرها استفاده شده است. مانند TGA، نیز یک تکنیک قدیمی است، اما فقط از سال ۱۹۶۰ برای پلیمرها بکار برده شده است. روش TGA که به میزان وسیعی استفاده شده است، براساس اندازه گیری پیوسته وزن بر روی یک ترازوی حساس (معروف به ترموبالانس) می باشد که در آن دمای نمونه در هوا یا در یک جو بی اثر افزایش می یابد. این تحولات به TGA غیر پروترومال نسبت داده می شود. اطلاعات مربوط به عنوان یک ترموگرام وزن در برابر دما ثبت می شوند. کاهش وزن ممکن است ناشی از تبخیر رسوبی رطوبت باقی مانده یا

سیم پیچ به وسیله جریان الکتریکی گرم می شود. در پیرولیز کننده های لحظه ای از یک میله فرومناطیسی استفاده می شود که به وسیله القاء فرکانس بالا تا رسیدن به نقطه کیوری (نقطه ای که در آن نمونه به سرعت به یک درجه حرارت ثابت و قابل تکرار رسانده می شود) گرم می شوند. پیرولیز لحظه ای نسبت به پیرولیز اطاق تنور دارای معایب مخصوصی می باشد. فلز ماریپیجی ممکن است اثر کاتالیتیکی بر روی شکسته شدن مولکولها داشته باشد، ماریپیج ممکن است با محصولات ذغالی حاصل از سوختن پوشانده شود، از این رو در دمای پیرولیز شدن تغییراتی حاصل می شود، در نتیجه تجربه های کمی بدلیل اینکه نمونه را نمی توان دقیقاً وزن کرد خطای خیلی بیشتری دارند.

در روش پیرولیز لیزری، پیرولیز با یک پرتو لیزر متمرکز شده انجام می شود. بنابراین پیروگرام های بدست آمده معمولاً خیلی ساده تر از آنهایی است که توسط دو روش دیگر بدست آمده اند. از آنجائیکه تمام پلیمرها پرتو لیزر را جذب نمی کنند، کربن دوده ای غالباً به منظور تسهیل پیرولیز، با نمونه مخلوط می شود. PGC پلیمرها برای تجزیه کمی و کیفی مفید است. برای منظوره های کیفی، غالباً پلیمرها از نحوه آرایش پیک ها در پیروگرام (ناحیه اثر انگشت) قابل شناسایی می باشند. حتی همپلیمرهای با آرایش های متفاوت، کوپلیمرهای اتفاقی، تراکمی و پیوندی حاصل از همان منومرها پیروگرام های ثابت و مشخصی را تولید می نمایند.

یک مثال از تجزیه کمی در این رابطه تعیین وینیل استات در پلی اتیلن-کو- (وینیل- استات) به وسیله اندازه گیری استیک اسید ایجاد شده در اثر پیرولیز می باشد.



۱- (Carpenter)

این روش، به نام TGA ایزوترمال نامیده می شود، این روش عموماً کمتر از TGA غیر ایزوترمال استفاده می شود. دستگاههای TGA بیشتر فته اجازه می دهد که ترموگرام در مقیاس های میکروگرم از ماده ثبت شوند. برخی دستگاهها بر اساس ثبت و انجام فرآیند DSC و TGA بطور همزمان طراحی شده اند، و ممکن است برای کروماتوگرافی گازی یا اسپکتروسکوپی جرمی و یا تجزیه محصولات فرعی ناشی از شکست مولکولها بکار رود.

۴-۶-۵ کروماتوگرافی گاز - پیرولیز (PGC)

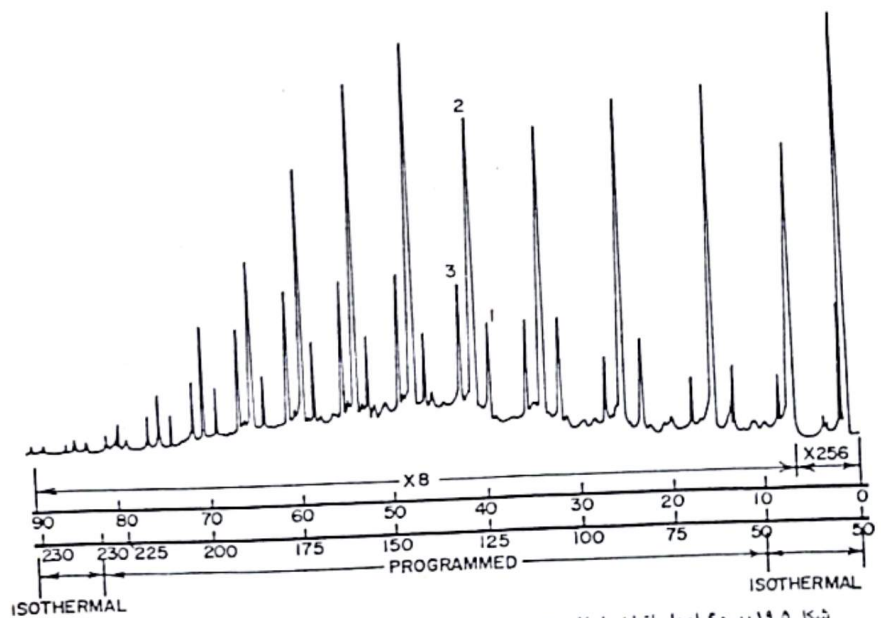
دانشمندان از همان زمانی که پلیمر را مطالعه کرده اند، پیرولیز را نیز مورد مطالعه قرار داده اند، اما سابقه ای تا سال ۱۹۵۴ ندارد، یعنی اندکی بعد از اینکه روش کروماتوگرافی برای اولین بار گزارش شده است، که به وسیله آن محصولات پیرولیز شده پسمرها از یکدیگر جدا شده اند. در سال ۱۹۵۹ اولین گزارش مربوط به اتصال یک دستگاه پیرولیز به ورودی ستون کروماتوگرافی گازی ظاهر شده است. از آن به بعد ترکیب دستگاههای پیرولیز و کروماتوگرافی گازی ثابت کرده است که دستگاه توانایی شناسایی و جداسازی پلیمرها را دارد.

پیرولیز به یکی از سه روش زیر بکار برده می شود: پیرولیز اطاق تنور^۱، پیرولیز لحظه ای و پیرولیز لیزری^۲. در هر حالت کروماتوگرام پیرولیز محصولات به نام پیروگرام نامیده می شود.

در روش اطاق تنور، نمونه پلیمری را یا داخل ظرف قایقی شکلی که قبلاً حرارت داده می دهد و یا اینکه سرعت نمونه را حرارت داده تا به دمای پیرولیز برسد. محصولات پیرولیز گازی مستقیماً به وسیله گاز حامل به داخل کروماتوگرافی گازی رانده می شوند. در روش پیرولیز لحظه ای از یک سیم پیچ یا فیلامان با مقاومت بالا که با نمونه پلیمر آغشته شده و مستقیماً به کروماتوگرافی گازی متصل شده استفاده می شود. سپس

- 1- (pyrolysis furnace)
- 2- (flash pyrolysis)
- 3- Laser pyrolysis
- 4- program

PGC همچنین در نمایش مسیرهای نحوه شکسته شدن مولکول در اثر گرما مفید است به عنوان مثال، پیروگرام پلی اتیلن (شکل ۱۹-۵)، شامل سه دندانه‌های (triplets) با فاصله‌های منظم معادل n - آلکان، α - و w - آلکادیان (هر کدام دارای تعداد کربن مساوی هستند، که این نشان می‌دهد که شکسته شدنهای مولکولی بصورت اتفاقی در زنجیر اصلی پلیمر انجام می‌شود (شناسایی این درجه‌بندی در فصل ۹ بحث شده است). بسیاری از پیروگرام‌ها خیلی پیچیده‌تر از آن است که در شکل ۱۹-۵ دیده می‌شود، که دلیل آن شکستگی‌های بعدی در محصولات پیرولیز اولیه می‌باشد. برخی پلیمرها مانند پلی استیرن و پلی (متیل متاکریلات) پیک‌های مونومری بزرگی در پیروگرامهای خود نشان می‌دهند که از واکنشهای دیپرویزاسیون ناشی می‌شود. امپکترومتری گرمی (یا استفاده از GC و طیف‌سنجی گرمی با هم) برای شناسایی محصولات پیرولیز هم استفاده می‌شود.



شکل ۱۹-۵ پیروگرام پلی اتیلن با دانسیته بالا، بیکها بر اساس n - آلکان، (۱) - آلکان، (۲) - آلکن، (۳) α و w آنکادیان شرایط: ستون کاپیلاری ۲۵ m پوشیده شده با پلی (فنیل اثر): پیرولیز در مدت ۱۰ ثانیه و دمای ۱۰۰۰°C انجام شده است

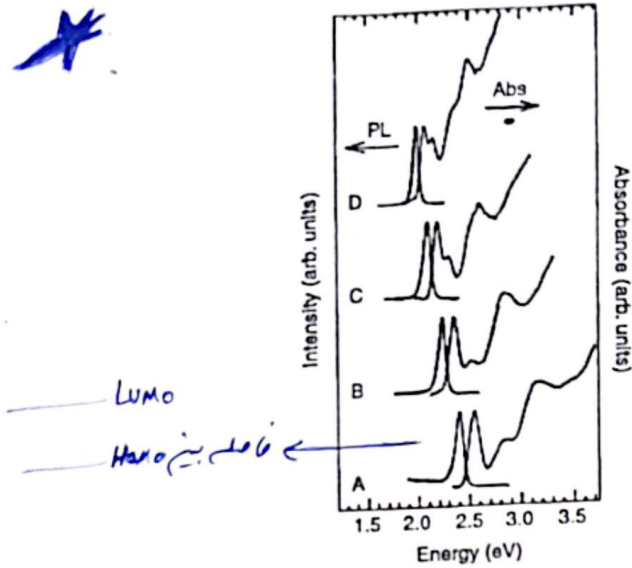
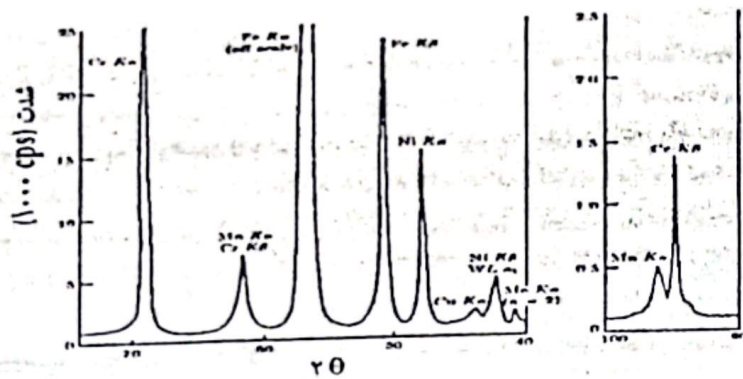
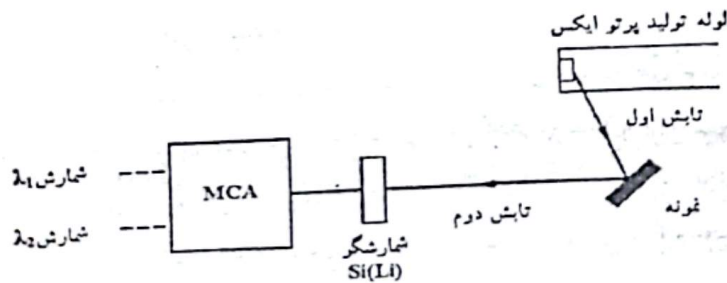


Fig. 8.11. 10-K optical absorption and photoluminescence spectra of optically thin and clear, close-packed nanocrystals of CdSe of (A) 30.3, (B) 39.4, (C) 48.0, and (D) 62.1 Å in diameter. [C.R. Kagan, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* 54, 8633 (1996).]

20



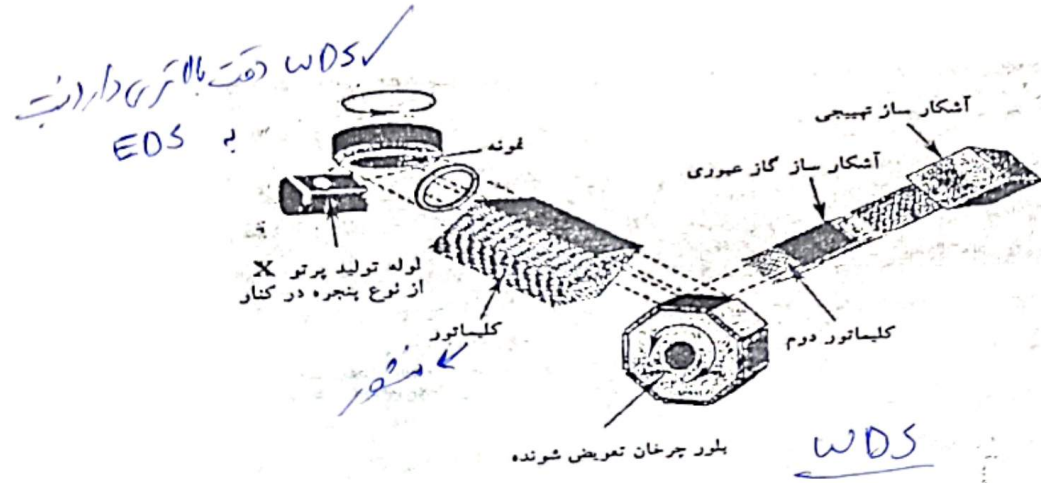
شکل ۴- الگوی XRF فولاد ضد زنگ دارای ۱۹/۴ درصد کروم، ۹/۵ درصد نیکل، ۱/۵ درصد مولیبدن، ۱/۴ درصد تنگستن و ۱ درصد منگنز



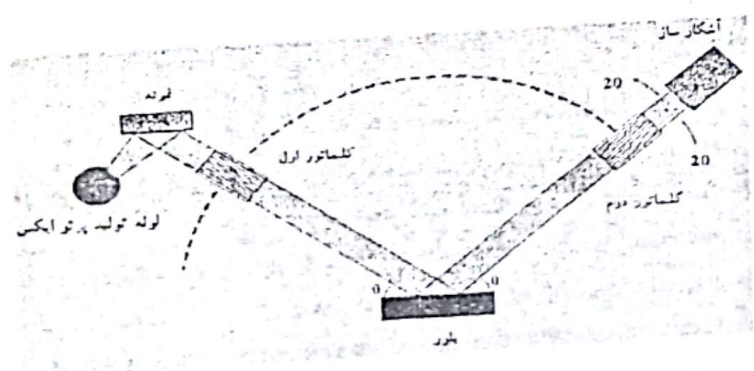
شکل ۵- نمایش دستگاه فلورسانس پرتو X (XRF) از نوع تفکیک انرژی (EDS)

۲- بلور آنالیز کننده

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



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



شکل ۱- نمایش دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

4.2.3 Geometric Structure

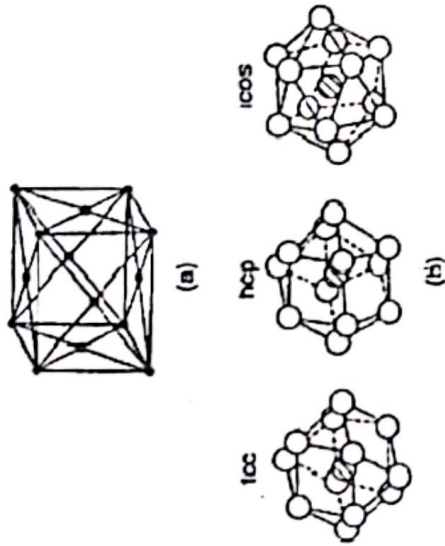


Figure 4.6. (a) The unit cell of bulk aluminum; (b) three possible structures of Al_{13} : a face-centered cubic structure (FCC), an hexagonal close-packed structure (HCP), and an icosahedral (ICOS) structure.

Table 4.1. Calculated binding energy per atom and atomic separation in some aluminum nanoparticles compared with bulk aluminum

Cluster	Binding Energy (eV)	Al Separation (Å)
Al_{13}	2.77	2.814
$Al_{13} \rightarrow$	3.10	2.75
Bulk Al	3.39	2.86

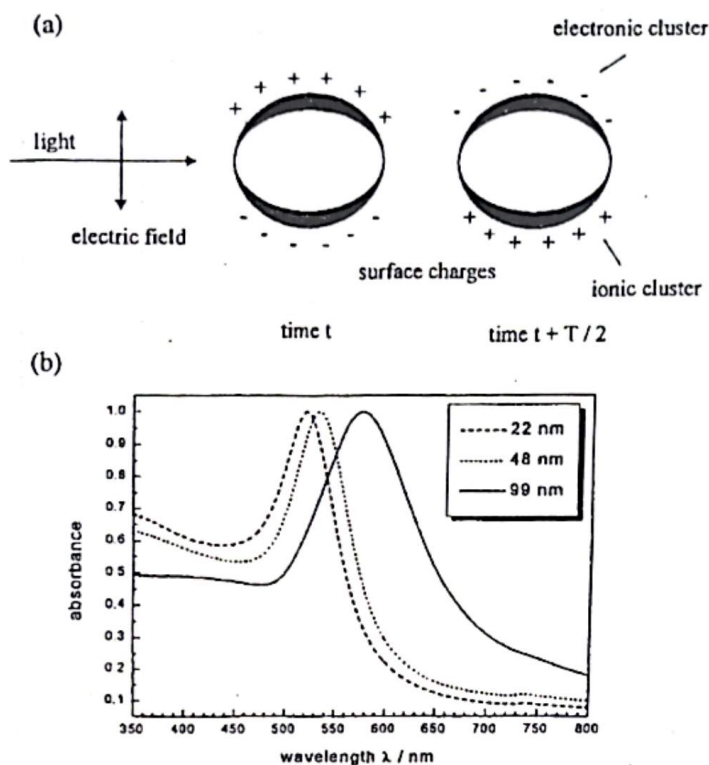


Fig. 8.20. Surface plasmon absorption of spherical nanoparticles and its size dependence. (a) A schematic illustrating the excitation of the dipole surface plasmon oscillation. The electric field of an incoming light wave induces a polarization of the (free) conduction electrons with respect to the much heavier ionic core of a spherical metal nanoparticle. A net charge difference is only felt at the nanoparticle surfaces, which in turn acts as a restoring force. In this way a dipolar oscillation of the electrons is created with period T . (b) Optical absorption spectra of 22, 48 and 99 nm spherical gold nanoparticles. The broad absorption band corresponds to the surface plasmon resonance. [S. Link and M.A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 409 (2000).]

cationic lattice. The net charge difference occurs at the nanoparticle boundaries (the surface), which in turn acts as a restoring force. In this manner a dipolar oscillation of electrons is created with a certain frequency. The surface plasmon resonance is a dipolar excitation of the entire particle between the negatively charged free electrons and its positively charged lattice. The energy of the surface plasmon resonance depends on both the free electron density and the dielectric medium surrounding the nanoparticle. The width of the resonance varies with the characteristic time before electron scattering. For larger nanoparticle, the resonance sharpens as the scattering length increases. Noble metals have the resonance frequency in the visible light range.

Mie was the first to explain the red color of gold nanoparticle colloidal in 1908 by solving Maxwell's equation for an electromagnetic light wave interacting with small metallic spheres.¹¹⁰ The solution of this

Thus, Pd_{561} nanocrystals would be expected to self-aggregate into a giant cluster of the type $(\text{Pd}_{561})_{561}$ under suitable conditions. The monodisperse nature of the nanocrystals is thought to be important in assisting the self-aggregation process. Formation of such clusters was observed in the mass spectra of magic nuclearity Au_{55} nanocrystals. Secondary ion mass spectrometry indicated the presence of species with large m/z values, and these were attributed to $(\text{Au}_{13})_{55}$ giant clusters [115]. However, the giant clusters so obtained have not been isolated or imaged. One such observation was made in the case of Pd_{561} nanocrystals where the PVP-covered nanocrystals aggregated to form giant clusters [116]. The TEM image in Figure 1.17 is revealing. There are regions where the nanocrystals are densely packed in the form of giant aggregates with estimated nanocrystal nuclearities corresponding to various magic numbers. It is possible that the

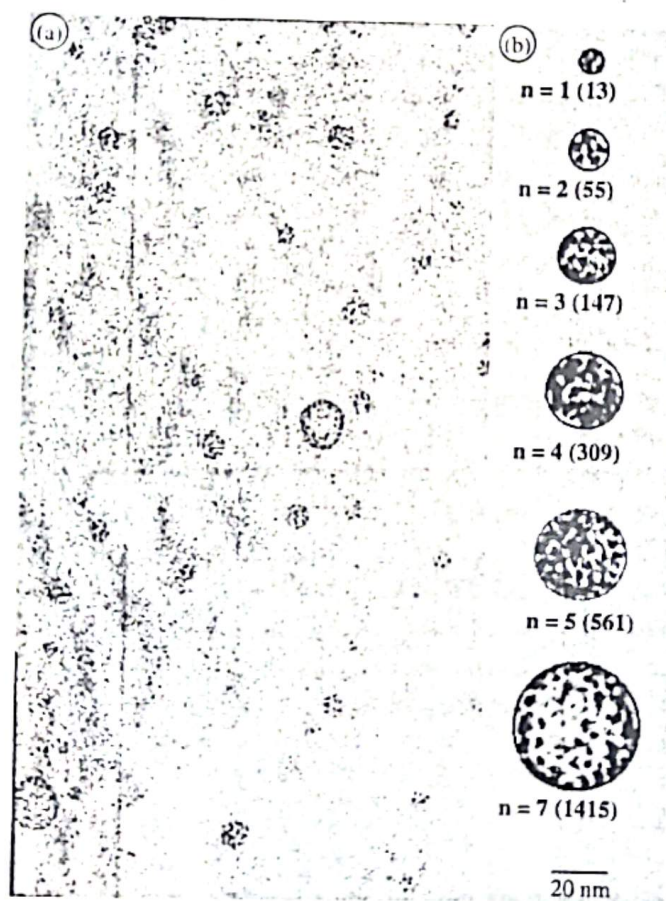


Figure 1.17. (a) TEM micrograph showing the giant clusters comprising Pd_{561} nanocrystals. Sample for TEM was prepared by the slow evaporation of a PVP- Pd_{561} hydrosol. (b) Giant clusters enclosed in circles whose diameters correspond to magic numbers. The n and the values in the parentheses indicate the number of nanocrystals and closed shells, respectively.

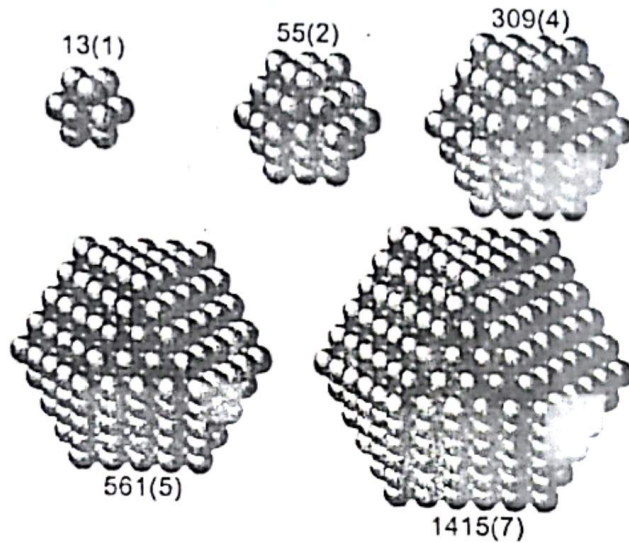


Figure 1.2. Metal nanocrystals in closed-shell configurations with a magic number of atoms. The number of shells is indicated in brackets.

2.3. Shape Control

Since the properties of the nanocrystals follow from the confinement of the electrons to the physical dimensions of the nanocrystals, it would be interesting to vary the shape of the nanocrystals and study the effect of confinement of electrons in such artificial shapes [36]. For example, it is predicted that light emitted from a nanorod would be linearly polarized along the growth axis [37]. Such predictions have led to the revival of interest in synthetic strategies yielding nonspherical nanocrystals. Conventional methods such as those due to Turkevich et al. [13] yield, in addition to spherical particles, a mixture of shapes—triangular, teardrop, and so on—which was then thought of as undesirable. Today, smarter synthetic schemes have been designed which yield selectively nanocrystals in the form of rods, elongated spheres, cubes, and hexagons.

2.4. Tailoring the Ligand Shell

Nanocrystals in their native form are dominated by the surface species, and the capping agents employed play a role in determining the property of the nanocrystals [38]. Hence, in addition to controlling the size and the shape of the nanocrystals, it is also necessary to tailor its surface with the right capping agent. In addition to traditional capping agents that include ions, surfactants,

Thus, Pd_{561} nanocrystals would be expected to self-aggregate into a giant cluster of the type $(\text{Pd}_{561})_{561}$ under suitable conditions. The monodisperse nature of the nanocrystals is thought to be important in assisting the self-aggregation process. Formation of such clusters was observed in the mass spectra of magic nuclearity Au_{55} nanocrystals. Secondary ion mass spectrometry indicated the presence of species with large m/z values, and these were attributed to $(\text{Au}_{13})_{55}$ giant clusters [115]. However, the giant clusters so obtained have not been isolated or imaged. One such observation was made in the case of Pd_{561} nanocrystals where the PVP-covered nanocrystals aggregated to form giant clusters [116]. The TEM image in Figure 1.17 is revealing. There are regions where the nanocrystals are densely packed in the form of giant aggregates with estimated nanocrystal nuclearities corresponding to various magic numbers. It is possible that the

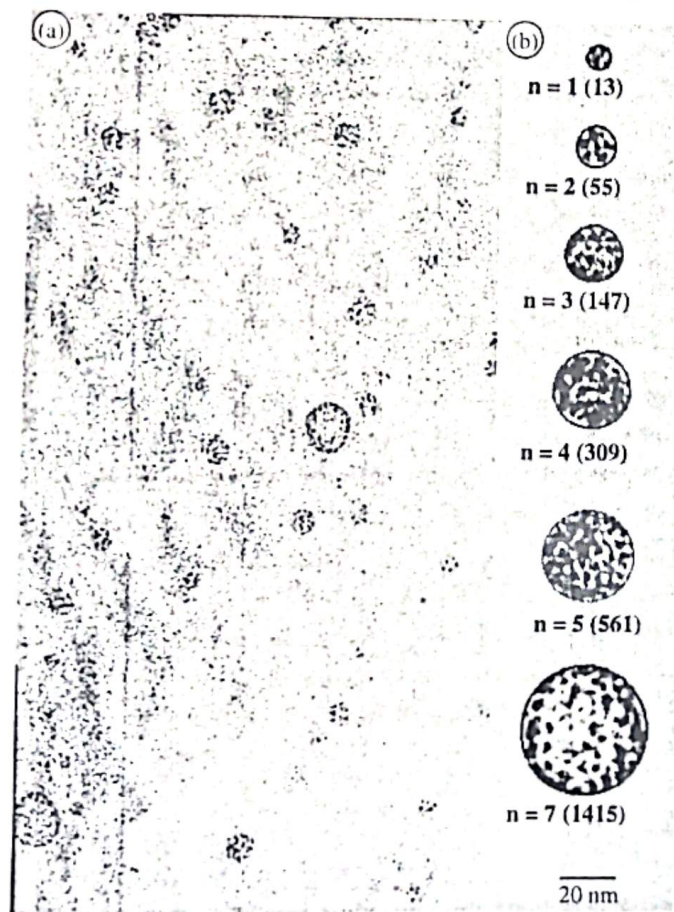


Figure 1.17. (a) TEM micrograph showing the giant clusters comprising Pd_{561} nanocrystals. Sample for TEM was prepared by the slow evaporation of a PVP- Pd_{561} hydrosol. (b) Giant clusters enclosed in circles whose diameters correspond to magic numbers. The n and the values in the parentheses indicate the number of nanocrystals and closed shells, respectively.

25

کے لئے
-
ہے

TABLE 2.1 The relation between the total number of atoms in full shell clusters and the percentage of surface atoms

Full-shell Clusters	Total Number of Atoms	Surface Atoms
1 Shell	13	92
2 Shells	55	76
3 Shells	147	63
4 Shells	309	52
5 Shells	561	45
7 Shells	1419	35

With FCC structure

4.2.2 Theoretical Modeling of Nanoparticles

PROPERTIES OF INDIVIDUAL NANOPARTICLES

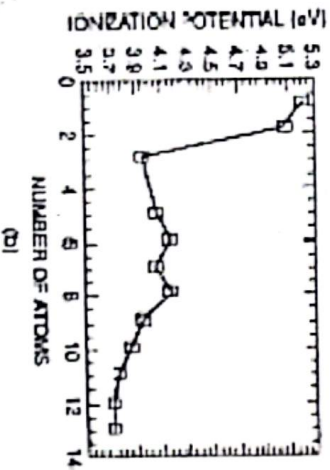
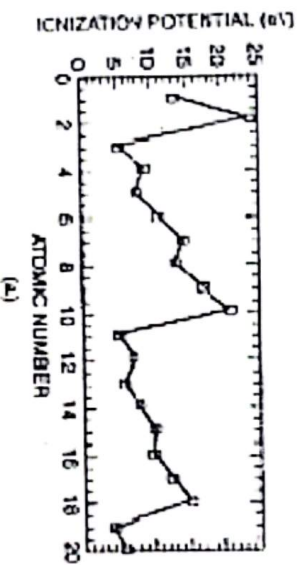
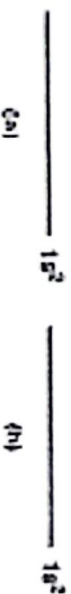
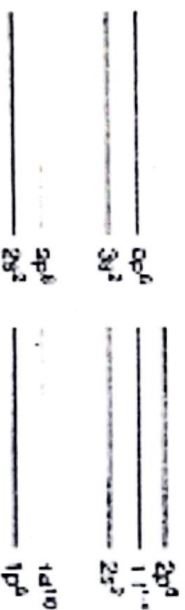
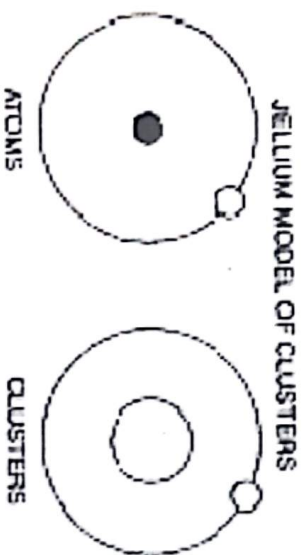


FIG. 4.4. (a) A plot of the ionization energy, at single atomic versus the atomic number. The mean energy of the sodium atom at atomic number 11 is 5.14 eV. (b) Plot of the ionization energy of sodium nanoparticles versus the number of atoms in the cluster. [Adapted from Sherman et al., *J. Chem. Phys.* 89, 8720 (1988).]

4.2 METAL NANOCCL



Structural magic number

Electronic magic numbers