

از آنجاییکه طول موج K_{α} برای هدف‌های مختلف تفاوت دارد، ولتاژ مورد نیاز باید به گونه‌ای انتخاب شود که اشعه الکترونی انرژی لازم جهت ایجاد تابش K_{α} در عنصر هدف را داشته باشد.

باید به این نکته توجه کرد که در این روش حدوداً ۱٪ از انرژی اشعه الکترونی به تابش اشعه ایکس تبدیل می‌شود و بقیه انرژی باعث گرم شدن عنصر هدف می‌شود. از اینرو عنصر هدف باید پیوسته خنک شود. در تکنیک پراش اشعه ایکس با قدرت تفکیک بالا (HRXRD) تابش $K_{\alpha 2}$ نیز از $K_{\alpha 1}$ حذف می‌شود. این امر موجب بالا رفتن قدرت تفکیک می‌شود. تکنیک HRXRD برای بررسی لایه‌های نازک با رشد همبافت کاربرد فراوان دارد.

روش دیگر برای تولید اشعه ایکس استفاده از تابش سینکروترون می‌باشد. سینکروترون یک شتاب‌دهنده ذرات می‌باشد که ذرات را به سرعت بسیار بالا (نزدیک به سرعت نور) می‌رساند. سینکروترون از طریق آهنرباهای خود ذرات باردار را در مسیر دایره‌ای قرار داده و بوسیله میدان الکتریکی در این مسیر بسته، به آن‌ها شتاب می‌دهد. همانطور که می‌دانیم ذرات باردار شتابدار از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می‌کنند. پدیده تابش سینکروترون بعلاوه شتابدار بودن حرکت ذرات باردار در سینکروترون اتفاق می‌افتد. با استفاده از منبع اشعه ایکس سینکروترون می‌توان به اشعه ایکس با شدتی به مراتب بالاتر از شیوه لوله اشعه ایکس دست یافت. علاوه بر این در تابش سینکروترون امکان تنظیم طول موج نور براحتی وجود دارد.

۴-۲-۴- نمونه

در XRD نمونه می‌تواند به صورت لایه یا ورقه نازک یا پودر نمونه باشد. بطور کل XRD نیاز به آماده سازی سخت و پیچیده ندارد. معمولاً در آزمایش XRD از پودر نمونه استفاده می‌شود. نمونه پودری، شامل صفحات نمونه می‌باشد که به صورت تصادفی در نمونه وجود دارند. این امر باعث افزایش سرعت بررسی نمونه می‌شود.

ذرات این پودر باید کوچک‌تر از ۵۰ میکرومتر باشند. نمونه‌ای با ذرات کوچک‌تر منجر به پهن‌شدگی قله‌ها در نمودار پراش می‌شود. این مسئله خود منشأ تکنیک‌هایی در XRD می‌باشد. در نمونه‌ای با ذرات بزرگ‌تر ما شاهد برجسته‌تر شدن جهتی خاص از صفحات هستیم که این امر نیز منشأ تکنیک‌هایی در XRD می‌باشد. باید توجه کرد که برجسته شدن جهتی خاص در نمونه باعث افزایش شدت اشعه پراشیده نسبت به حالت کاملاً تصادفی، برای برخی از صفحات می‌شود.

۴-۲-۵- اپتیک

منظور از اپتیک در XRD استفاده از ادوات اپتیکی، جهت کنترل و بهبود اشعه ایکس می‌باشد. بخشی از این ادوات بین منبع اشعه ایکس و نمونه قرار می‌گیرند که هدف آنها، حذف فرکانس‌های نامطلوب از تابش اشعه ایکس جهت تشکیل اشعه تکفام (تک فرکانس)، همسو کردن اشعه و کنترل واگرایی اشعه می‌باشد. قسمت دوم ادوات بین نمونه و آشکارساز قرار می‌گیرند. هدف عمده این ادوات حذف تابش‌های زمینه در اشعه ایکس پراشیده می‌باشد. در روش‌های جدید از کریستال گرافیت استفاده می‌شود. این کریستال، بین نمونه و آشکارساز قرار می‌گیرد که هم فرکانس‌های ناخواسته در تابش منبع و هم تابش‌های زمینه حاصل از پراش از کریستال را حذف می‌کند. از آنجاییکه این کریستال جایگزین ادوات اپتیکی بین منبع اشعه و نمونه و همچنین بین نمونه و آشکارساز است، استفاده از آن باعث کاهش هزینه‌ها می‌شود.

۴-۲-۶- آشکارساز

آشکارساز تأثیر بسیاری در کیفیت اطلاعات ثبت شده دارد. متداول‌ترین آشکارساز، آشکارساز تناسب (proportional detector) است. در این نوع آشکارساز، اشعه ایکس وارد محفظه‌ای شیشه‌ای شده و اتم‌های گاز موجود در آن را یونیزه می‌کند. الکترون‌های حاصل از یونیزه شدن اتم‌ها بوسیله اشعه، درون محفظه، به سمت رسانای متصل به اختلاف پتانسیل حرکت می‌کنند و جریانی را در آن ایجاد می‌کنند. شدت این جریان نشان دهنده شدت اشعه ایکس می‌باشد.

همچنین در XRD از آشکارساز (CCD = charge-coupled device) استفاده می‌شود که بازده بالاتری دارد ولی به علت قیمت بالاتر آن نسبت به آشکارساز تناسبی، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۴-۲-۷- مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می‌باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه ماکسیمم شدت اشعه پراشیده شده، شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم می‌باشد، وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال‌ها می‌باشد. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می‌باشد که باعث کاهش

هزینه ساخت می‌شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می‌باشد و نیاز به آماده‌سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می‌توان به تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد. شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می‌باشد. برای عناصر سبکتر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می‌کند. به عنوان مثال هنگامیکه که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل می‌باشد. اگر چند XRD برای عناصر سنگین‌تر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

۴-۲-۸- محاسبه اندازه بلورها با استفاده از رابطه شرر

اندازه بلورهای رشد یافته در هر جهت را می‌توان با استفاده از پهنای نصف پیک (FWHM) حاصل از طیف XRD، محاسبه کرد. بر اساس رابطه شرر، پهن شدن پیک‌های XRD به اندازه بلورها بستگی دارد. این روش، روشی سریع اما کم‌دقت برای محاسبه اندازه بلورها می‌باشد، چون برای استفاده از رابطه مذکور، فرض بر تک اندازه بودن بلورها گذاشته می‌شود و در ضمن پهن‌شدگی در اثر عیوب و اعوجاج^۱ شبکه در نظر گرفته نمی‌شود.

$$D_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

که در این رابطه، K ثابتی مربوط به شکل بلورها است که با فرض کروی بودن ذرات، مقدار آن ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود. λ طول موج اشعه X به کار رفته است که برای اشعه ناشی از منبع $Cu_{K\alpha}$ برابر ۱/۵۴۰۶ می‌باشد. β همان FWHM است که مقدار آن برابر است با:

$$\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2$$

^۱ Distortion

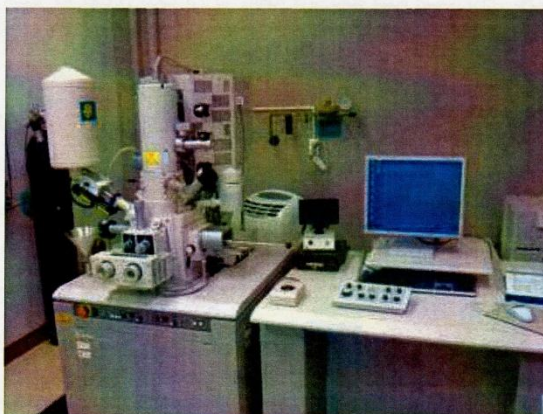
که در آن β_M ، FWHM اندازه‌گیری شده و β_S ، FWHM ناشی از خطای دستگاهی می‌باشد. باید دقت نمود که β در رابطه، بر حسب رادیان قرار می‌گیرد. θ محل پیک XRD را در طیف نشان می‌دهد و D_{XRD} نیز، اندازه بلور مربوط به صفحه‌ای است که پهنای پیک آن در رابطه قرار داده شده است. برای تخمین نسبی اندازه بلورها از نرم افزار PANanalytical X' pert highscore استفاده شد.

۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به آن Scanning Electron Microscope یا به اختصار SEM می‌گویند، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که خصوصاً کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. نخستین تلاش‌ها در زمینه توسعه میکروسکوپ‌های روبشی به سال ۱۹۳۵ باز می‌گردد که ماکس نول (Max Knoll) در آلمان پژوهش‌هایی در زمینه پدیده‌های الکترونیک نوری انجام داد و تصویری را بر اساس کنتراست کانالی الکترونی از فولاد سیلیسیمی به دست آورد. مانفرد وان آردن تحقیقات بیشتری را بر روی اصول فیزیکی SEM و برهمکنش آن با نمونه انجام داد و توانست در سال ۱۹۳۸ با اضافه کردن سیم‌پیچ‌های روبشی به یک TEM، میکروسکوپ الکترونی عبوری - روبشی بسازد. با اینحال دستگاه او از نظر عملی مورد استقبال قرار نگرفت. استفاده از SEM برای مطالعه نمونه‌های ضخیم غیرشفاف اولین بار توسط ژورکین و همکاران در سال ۱۹۴۲ در ایالات متحده آمریکا انجام شد. توسعه بیشتر SEM توسط پروفیسور چارلز اتلی و همکارش گری استوارت در دانشگاه کمبریج بریتانیا به انجام رسید و در سال ۱۹۶۵ برای اولین بار به صورت تجاری روانه بازار شد.

ساخت SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه‌ها را به سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه‌ای از سیگنال‌ها را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ می‌تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر صفحه نمایش دهد. بنابراین مکانیزم عملکرد SEM با میکروسکوپ‌های نوری کاملاً متفاوت است. در ابتدا مزیت اصلی دستگاه - SEM، تهیه تصاویر میکروسکوپی به طور مستقیم از نمونه‌های جامد با وضوح و قدرت تفکیک و تمرکز بهتر در مقایسه با میکروسکوپ‌های نوری بود. اما بعدها قدرت اجرایی و عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به روش‌های

تجزیه و تحلیل، نظیر اشعه ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی و کانال‌های الکترونی جهت تشخیص وضعیت بلوری مجهز گردید. شکل ۴-۱۴ نمونه ای از یک SEM مرسوم را نشان می‌دهد.



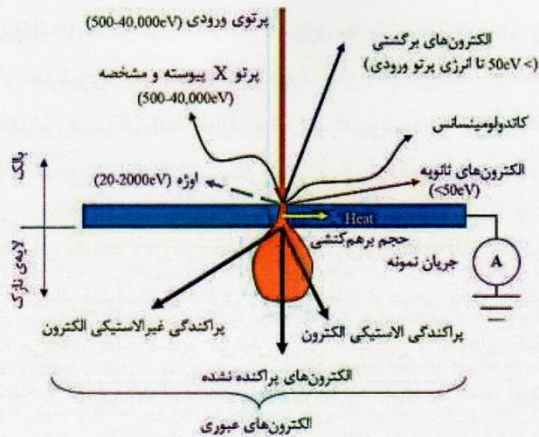
شکل ۴-۱۴- تصویری از یک دستگاه SEM امروزی

۴-۳-۱- برهم کنش نمونه و پرتوی الکترونی

اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار با هم در ارتباط هستند:

- برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه
- امکان تولید و کنترل مشخصه‌های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی
- امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می‌کند، بین آنها برهم کنش روی می‌دهد. نتیجه آن، ساطع شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می‌شوند و مشخصات ماده را آشکار می‌سازند. شکل ۴-۱۵ شماتیکی از پرتوهایی که از نمونه ساطع می‌شود را نشان می‌دهد. نوع اطلاعاتی که از این طریق به دست می‌آید به برهم کنش پرتو و نمونه بستگی دارد. به همین دلیل لازم است جزئیات این برهم کنش را بررسی کنیم. موارد ۲ و ۳ در بخش‌های بعد شرح داده خواهند شد.



شکل ۴-۱۵- برهم‌کنش پرتوی الکترونی و نمونه

در SEM، پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولاً حاوی الکترون‌هایی با انرژی ۱ تا ۵۰ الکترون ولت هستند که هنگام برخورد با ماده، رفتارهای بسیار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. در برهم‌کنش نمونه و الکترون، الکترون می‌تواند:

- بی تأثیر بوده و از نمونه عبور نماید؛
- به طور الاستیکی پراکنده شود، تغییری در انرژی آن به وجود نیامده، اما جهت آن تغییر نماید؛
- پراش یافته و انکسار یابد، در یک جهت ترجیحی که توسط ساختار بلوری نمونه تعیین می‌شود، پخش گردد؛
- به طور غیرالاستیکی پراکنده شود، در انرژی و جهت آن تغییر ایجاد گردد؛
- جذب شود.

در صورت اتفاق افتادن موارد ۴ و ۵، الکترون‌های ثانویه یا پرتوهای الکترومغناطیسی (اشعه X یا نور) منتشر می‌شود و یا اینکه حرارت آزاد می‌گردد.

کنتراست (contrast) قابل رؤیت در هر یک از موارد مزبور، به جز در مورد شماره یک، ممکن است ایجاد شود. معمولاً در نمونه‌های غیربلوری، کنتراست از تأثیرات ۲، ۴ و ۵ می‌باشد. مورد شماره ۴ دلخواه نیست. چون هنگامی که انرژی الکترون تغییر می‌کند، طول موج آن نیز تغییر نموده و در نتیجه فاصله کانونی عدسی‌ها تغییر پیدا می‌کند؛ یعنی سبب می‌شود لنزها عیب رنگی (کروماتیک) بروز دهند.

حالت ۳ به طور عمده برای مقایسه و بررسی ساختارهای بلوری ورق‌های فلزی نازک یا ذرات رسوبی به کار می‌رود. این شیوه علاوه بر ایجاد کنتراست ساختاری و تمیز جهات ترجیحی پخش الکترون‌ها، اطلاعاتی نیز در مورد ساختار بلوری ارائه می‌دهد. بدین منظور می‌توان پراش الکترونی و الگوهای کیکوچی را ثبت نموده و تصاویر جداگانه‌ای با استفاده از میدان دید تاریک از پرتوهای پراکنده شده به دست آورد. برای حصول اطلاعات بیشتر، استفاده از میدان روشن و یا پرتوهای الکترونی عبور یافته مفید است اما عمده‌ترین برهم‌کنش‌ها و خصوصاً آن مواردی که در SEM مطرح می‌باشند، موارد ۲ و ۴ می‌باشند که به طور دقیق‌تر عبارتند از:

۴-۳-۱-۱- پراکندگی الاستیکی:

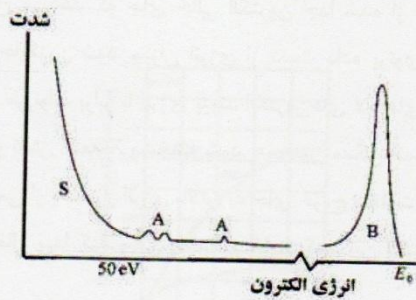
تغییر جهت حرکت پرتوی الکترونی ضمن از دست دادن مقدار قابل اغماضی انرژی. پراکندگی الاستیکی عمدتاً در برخورد پرتوی الکترونی با هسته اتم رخ می‌دهد و باعث انحراف قابل توجهی در مسیر پرتوی الکترونی ورودی به ماده می‌شود.

۴-۳-۱-۲- پراکندگی غیر الاستیکی:

از دست دادن انرژی و تغییر قابل اغماض جهت حرکت پرتوی الکترونی. پراکندگی غیر الاستیکی از طریق دو مکانیزم اتفاق می‌افتد: (۱) پراکندگی غیرالاستیکی در برخورد با الکترون‌های باندهای الکترونی اتم ماده و (۲) پراکندگی غیر الاستیکی در برخورد با هسته اتم.

در واقع، هدف برخورد الکترون‌های پرتو الکترونی ورودی، اتم‌های ماده است که خود شامل هسته و الکترون‌های اطراف آن می‌باشند. در اثر برخورد الاستیک پرتوی الکترونی ورودی با الکترون‌های اتم ماده، جهت حرکت آنها تغییر نموده و امکان برخوردهای بعدی فراهم می‌گردد. اگر پرتوی الکترونی ورودی با الکترون‌های اتم برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، دو حالت وجود دارد. ممکن است پرتوی الکترونی با

الکترون‌های لایه خارجی برخورد کند و انرژی پرتو به آن منتقل شود که باعث می‌شود الکترون آن اتم برانگیخته شود و از لایه الکترونی خارج گردد. طبق تعریف، انرژی الکترون خارج شده از اتم که به آن «الکترون ثانویه» گویند، معمولاً حدود ۵۰ الکترون ولت است. با اینحال ۹۰٪ این الکترون‌ها انرژی کمتر از ۱۵ الکترون ولت دارند. اگر عمق ایجاد الکترون‌های ثانویه کمتر از ۱۰ نانومتر از سطح نمونه باشد، با توجه به اینکه انرژی سطحی جامدات حدود ۲ تا ۶ الکترون ولت است، عملاً خروج آنها به عنوان پرتو الکترون‌های ثانویه (Secondary Electrons) از سطح امکان‌پذیر خواهد بود. اما اگر الکترون‌های ثانویه در عمقی بیش از ۱۰ نانومتر از سطح ماده ایجاد شده باشند، با توجه به برخوردهای بی‌نهایتی که ممکن است در راه رسیدن به سطح، با الکترون‌ها و هسته‌های اتم‌ها داشته باشند، شانس بسیار ناچیزی برای خروج از سطح خواهند داشت. کنتراست موجود در تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه ناشی از اختلاف در انرژی، تعداد و مسیر آنها می‌باشد.



شکل ۴-۱۶- طیف الکترونی که نشان‌دهنده فراوانی نسبی الکترون‌های ثانویه (S)، اوزه (A) و برگشتی (B) بر حسب انرژی الکترون است. توجه شود که مقیاس انرژی، پیوسته نیست؛ E_0 به طور نمونه بسیار بیشتر از ۵۰ الکترون ولت است

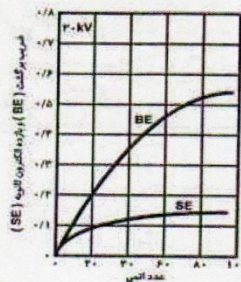


شکل ۴-۱۷- تصویر الف) SE و ب) BSE از سطح مقطع یک ذره. SE برای تصویربردای در حالت توپوگرافی و مورفولوژی و BSE برای کنتراست توزیع فازی مناسب است

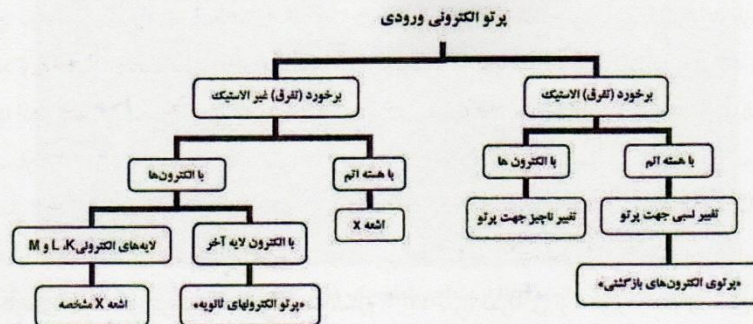
در حالت دوم پراکندگی غیرالاستیکی الکترون‌های پرتوی الکترونی ورودی، خطوط پرتوی X مشخصه تولید می‌شوند. این وضعیت وقتی رخ می‌دهد که جای خالی الکترون جدا شده از اتم با شرایط خاص به وسیله الکترون دیگر از لایه‌های بالا جایگزین شود. میزان انرژی از دست داده پرتوی الکترونی ورودی در برخورد غیرالاستیک با الکترون‌های اتم می‌تواند برابر با انرژی پیوند الکترون‌های لایه‌های K، L و M باشد و منجر به خروج الکترون لایه‌های مذکور و تابش اشعه X مشخصه شود. همچنین ممکن است به دنبال خروج یک الکترون و جایگزینی جای خالی اتم با اتمی از یک تراز انرژی بالاتر، به جای خروج متفاوت انرژی ترازها به صورت فوتون، انرژی به یک الکترون دیگر انتقال پیدا کند و آن را از اتم خارج کند. این الکترون خروجی به الکترون اوژه معروف است.

در کنار پراکندگی غیرالاستیکی، پراکندگی‌های الاستیکی هم می‌توانند اتفاق بیفتند. با پراکندگی الاستیک شدید یک پرتوی الکترونی در واکنش با هسته اتم، به خوبی می‌توان امکان تغییر جهت بیش از ۹۰ درجه در مسیر الکترون پرتوی الکترونی را متصور شد. چنین تغییر جهتی می‌تواند امکان بازگشت پرتو به سمت سطح را فراهم سازد. این الکترون‌های بازگشته از داخل نمونه را الکترون‌های بازگشتی Back Scattered Electrons می‌نامند. بیشتر الکترون‌های بازگشتی حداقل ۵۰ درصد انرژی الکترون‌های ورودی را دارند. جالب است که تغییر زاویه در پراکندگی الاستیکی پرتوی الکترونی در برخورد با هسته اتم‌های سنگین، بیشتر از اتم‌های سبک است. با توجه به تغییر زاویه کمتر پرتوی الکترونی در پراکندگی الاستیکی از هسته با عدد اتمی کمتر، احتمال (یا فراوانی) خروج الکترون‌های بازگشتی از مواد دارای عدد اتمی کمتر (اتم‌های با هسته سبک‌تر) کمتر خواهد

بود. به بیان دیگر، در اتم‌های با عدد اتمی کمتر، قبل از اینکه پرتوی الکترونی با زوایای بیشتر از ۹۰ درجه پراکنده شود و فرصت بازگشت بیابد، به اعماق ماده نفوذ نموده و بخش عمده‌ای از آن جذب می‌شود. اما در اتم‌های با عدد اتمی بیشتر، امکان تغییر زاویه بیش از ۹۰ درجه بیشتر است. در این شرایط، مقدار الکترون‌های بازگشتی بسیار بیشتر از زمانی است که پرتوی الکترونی با یک هسته سبک، به صورت الاستیک برخورد می‌کند. بنابراین مقدار الکترون‌های بازگشتی خارج شده از یک ماده به شدت متأثر از عدد اتمی ماده‌ای است که پرتوی الکترونی به آن وارد شده است. به بیان دقیق‌تر، در تصویر الکترون‌های برگشتی، فازهای حاوی عناصر سنگین، روشن‌تر و فازهای سبک‌تر تیره‌تر دیده می‌شوند. شکل ۴-۱۷ (ب) نمونه‌ای از تصویر BSE از سطح مقطع یک ذره را نشان می‌دهد. اگر پرتوی ورودی با هسته اتم ماده برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، پرتوی X ساطع می‌شود. شکلی که در ادامه آورده شده خلاصه‌ای از انواع پراکنده‌گی‌های الکترون‌ها در اثر برهمکنش پرتوی الکترونی با نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۸- ارتباط بین ضریب پراکنده شدن الکترون‌ها و بازده الکترون‌های ثانویه با عدد اتمی مواد



شکل ۴-۱۹- خلاصه‌ای از برهم‌کنش الاستیکی و غیرالاستیکی پرتوی الکترونی ورودی و ماده

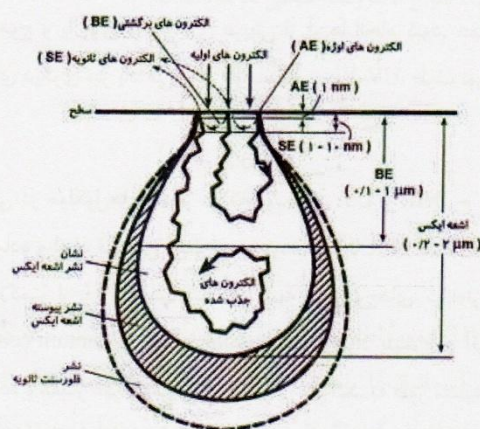
با توجه به از دست رفتن انرژی در پراکندگی غیرالاستیک پرتوی الکترونی ورودی در برخورد با الکترون‌های اتم، احتمال خروج الکترون‌های ثانویه از عمق حداکثر ۱۰ نانومتر وجود دارد. از سوی دیگر، در پراکندگی الاستیک پرتوی الکترونی ورودی با هسته اتم، مقدار از دست رفتن انرژی بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است. بنابراین عمق خروج الکترون‌های بازگشتی بیشتر و در حدود ۲ میکرومتر می‌باشد. البته باید به خاطر داشت که در هر دو مورد، میزان ساطع شدن الکترون‌های ثانویه و بازگشتی، متأثر از انرژی پرتوی الکترونی ورودی و نوع ماده است.

۴-۳-۱-۳- حجم اندرکنش

با توجه به مکانیزم‌های پراکندگی، می‌توان انتظار داشت که خروج پرتوی الکترون‌های ثانویه از عمق ۱۰ نانومتری و پرتوی الکترون‌های برگشتی از عمق ۲ میکرومتری اتفاق بیفتد. البته این اعداد بسته به شرایط پرتوی الکترونی ورودی و ماده متغیر است. به سادگی می‌توان تصور کرد که پرتوی الکترونی ورودی، به سطح ماده برخورد می‌کند و عمقی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بیان سطح و عمق در جمله قبل به وضوح حاکی از وجود یک حجم اندرکنشی (interaction volume) است.

شناخت حجم اندرکنشی کار پیچیده‌ای است که علت این پیچیدگی، تنوع و کثرت برخوردهایی است که ممکن است به وقوع بپیوندد. بهترین راه بررسی این حجم، استفاده از اصول ریاضی و آمار است. بر اساس

محاسباتی که محققین به انجام رسانیده‌اند مشخص شده است که حجم اندرکنشی به صورت گلابی شکل است که در منطقه ورود پرتو به داخل ماده قابل تصور می‌باشد. این حجم در شکل ۴-۲۰ به صورت شماتیکی نشان داده شده است. خاطر نشان می‌شود که عمق و گستردگی برهم‌کنش به شرایط پرتوی الکترونی و ماده بستگی دارد.



شکل ۴-۲۰- عمق نفوذ پدیده‌های مختلف ناشی از برهم‌کنش پرتوی الکترونی و نمونه

۴-۳-۲- بحث و نتیجه‌گیری

SEM از روش‌های پر کاربرد میکروسکوپی محسوب می‌شود. همانند دیگر میکروسکوپ‌های الکترونی، به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی در SEM، حد تفکیک بسیار بالایی قابل دستیابی است. این میکروسکوپ از زمان اختراع آن با پیشرفت‌های چشمگیری همراه بوده است. اساس عملکرد SEM، برهم‌کنش پرتوی الکترونی با ماده است که نشر الکترون‌ها و فوتون‌ها از ماده را به همراه دارد. از جمله مهم‌ترین این پرتوها که برای بررسی ماده استفاده می‌شوند، الکترون‌های ثانویه (برای بررسی مورفولوژی و توپوگرافی) و الکترون‌های برگشتی (با هدف بررسی توزیع فازی) می‌باشند.

۴-۴- طیف‌نگاری فرابنفش مرئی (UV-Vis)

طیف‌نگاری جذبی فرابنفش و مرئی (UV-Vis) اندازه‌گیری تضعیف یک پرتوی نوری بعد از اینکه از درون نمونه یا بعد از انعکاس از سطح یک نمونه، است. این آزمون تنوعی از اندازه‌گیری‌های جذبی، عبوری و انعکاسی در محدوده‌های طیفی فرابنفش (UV) مرئی و نزدیک مادون قرمز (NIR) را شامل می‌شود. این اندازه‌گیری‌ها می‌توانند در یک تک طول موج و یا روی محدوده‌ای عریض از آن‌ها انجام شود. همانطور که اشاره شد طیف-نگاری UV-Vis تحت نام‌های دیگری نیز یاد می‌شود: طیف‌سنجی UV-Vis، طیف نورسنجی UV-Vis، و طیف-نگاری انعکاسی UV-Vis

برانگیختگی‌های الکترونی در مولکول‌ها معمولاً در محدوده‌های UV و NIR رخ می‌دهند. باند ممنوعه یک نیمه‌هادی بستگی دارد به ماده و ابعاد فیزیکی آن و از محدوده UV تا NIR گسترده می‌شود. کاهش در اندازه ذره نیمه‌هادی یا ابعاد آن (کمتر از ۱۰ نانومتر) لبه نوار را به طول‌موج‌های کوتاه‌تر (با انرژی بیشتر) به علت اثرات کوانتومی (Quantum confinement) شیفت خواهد نمود. در مواد پلیمری و آلی، طیف UV-Vis کمک به تعیین گروه‌های رنگی در ماده و مقدار غیرجایگزیدگی الکترونی می‌کند. به طور مشابه اندازه‌گیری‌های جذبی نیز می‌تواند به خواص بالک مرتبط باشد. برای کمپلکس‌های غیر آلی طیف UV-Vis می‌توان اطلاعاتی در مورد حالات اکسایش، ساختار الکترونی و اندرکنش‌های فلز-لیگاند در اختیار بگذارد. برای مواد جامد طیف UV-Vis می‌تواند باند ممنوعه الکترونی را اندازه گرفته و هرگونه برانگیختگی موضعی یا ناخالصی‌ها را مشخص کند.

نکته‌ای که مطرح است این است که این روش الکترون‌های پیوندی (الکترون‌های والانس) را بیشتر تحریک کرده و حالات الکترونی آنها را مشخص می‌کند. از طریق قانون بی‌یر (Beer's law) آنالیزهای کمی هم به صورت تقریبی مناسب قابل انجام است.

روند عملیات به صورتی است که وقتی تابش الکترومغناطیسی از درون نمونه‌ای عبور می‌کند، بعضی طول-موج‌ها توسط مولکول‌های نمونه جذب می‌شوند و مولکول‌های نمونه با انرژی حاصل از تابش برانگیخته می‌شوند. حالت انرژی کل هنگرد مولکول‌ها جمع ۴ نوع انرژی است: الکترونی، ارتعاشی، چرخشی و انتقالی. انرژی‌های انتقالی مولکول‌ها مرتبط با بالا رفتن دمای نمونه است. انرژی‌های چرخشی با جذب طول‌موج‌های بسیار بلند تابش مادون قرمز (۲۵ تا ۵۰۰ میکرومتر) رخ داده و با افزایشی در انرژی چرخشی مولکول‌های نمونه مشخص

می‌شود. وقتی انرژی‌های ارتعاشی بارز می‌شوند که تابشی در منطقه میانی مادون قرمز (۲ تا ۲۵ میکرومتر) جذب شده و با افزایش در انرژی‌های ارتعاشی گروه‌های عاملی درون مولکول نمونه مشخص می‌شود. انرژی الکترونی به واسطه یک هنگرد مولکول‌ها وقتی الکترونی ترغیب شود که از طریق جذب در محدوده‌های مرئی و فرابنفش در طیف (دو دهم تا هشت دهم میکرومتر) به اربیتال مولکولی بالاتر برود، بدست می‌آید. در حالت کلی ۵ محدوده مورد علاقه در طیف امواج الکترومغناطیسی موجود است:

0.2-0.4	Ultraviolet	(electronic)
0.4-0.8	Visible	(electronic)
0.8-2.0	Near-IR	(overtones)
2.0-25.0	Mid-IR	(vibrational)
25.0-500.0	Far-IR	(rotational)

انتقالات الکترونی (UV-Vis) عموماً اطلاعاتی در مورد گروه‌های اشباع نشده در مولکول‌ها می‌دهند. الفین‌ها در نزدیک ۰/۲۲ میکرومتر، آروماتیک‌ها نزدیک ۰/۲۶ تا ۰/۲۸ میکرومتر، کربونیل‌ها نزدیک ۰/۲ تا ۰/۲۷ میکرومتر و ... جذب دارند. هر ماده‌ای که رنگی است معمولاً جذبی در طیف مرئی دارد. شدت جذب تناسب با تعداد گروه‌های رنگی که منجر به نوار جذب شده‌اند، دارد در حالی که طیف‌نگاری‌های IR، NMR و جرمی، اساساً برای مشخص کردن ساختار و تشخیص مواد به کار می‌روند، طیف‌نگاری UV-Vis امکان مشخصه‌یابی‌های کمی را به صورت دقیق و تکرار پذیر فراهم می‌کند. بنابراین استفاده و کاربرد اولیه آن در آنالیزهای کمی و داروهای پزشکی، در تعیین غلظت داروها، تأیید در داروها و به عنوان آشکارساز در فرآیندهای کروماتوگرافی است. علاوه بر این مخلوط‌ها و نیز مواد خالص قابل مطالعه بوده و اجزا به صورت کمی با روش‌های آنالیز چندجزئی مشخص می‌شوند.

نکاتی قابل ذکر است: تعداد کثیری از مولکول‌های آلی و گروه‌های عاملی در بخش‌هایی از طیف الکترومغناطیسی که نواحی ماورای بنفش (UV) و مرئی (VIS) خوانده می‌شوند (طول موج ۱۹۰ تا ۸۰۰ نانومتر) شفاف هستند. در نتیجه آن روش طیف‌سنجی که با این حدود از طول موج سر و کار دارد، از محدودیت‌هایی برخوردار است. اما در بعضی موارد، اطلاعات مفیدی از این نواحی طیف بدست می‌آید و هنگامی که این اطلاعات

با اطلاعات حاصل از طیف‌های مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای جمع گردد، می‌تواند در تعیین ساختمان یک جسم بسیار مؤثر واقع شود.

۴-۴-۱- برانگیختگی الکترونی

وقتی که تابش مداومی از یک ماده شفاف عبور کند، بخشی از پرتو جذب می‌گردد. اگر این اتفاق افتد، باقیمانده تابش در صورت عبور از یک منشور، ایجاد طیفی کرده که فواصلی میان خطوط آن وجود دارد و آن را یک طیف جذبی می‌نامند. در اثر جذب انرژی، اتم‌ها یا مولکول‌ها از یک حالت انرژی کم (حالت اولیه یا پایه) به یک حالت انرژی بالاتر (حالت برانگیخته) منتقل می‌گردند. چنین فرایندی کوانتایی است. مقدار انرژی پرتو الکترومغناطیسی جذب شده کاملاً معادل اختلاف انرژی بین حالات برانگیخته و پایه است.

در مورد طیف‌سنجی ماورای بنفش و مرئی، انتقالاتی که منجر به جذب تابش الکترومغناطیسی در این ناحیه از طیف می‌گردند، انتقالات بین ترازهای انرژی الکترونی هستند. هنگامی که مولکولی انرژی جذب کند، یک الکترون از یک اوربیتال اشغال شده به یک اوربیتال اشغال نشده با انرژی پتانسیل بالاتر ارتقا می‌یابد. معمولاً محتمل‌ترین انتقال از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) است. اختلاف انرژی بین ترازهای الکترونی در اکثر مولکول‌ها بین ۱۲۵ تا ۶۵۰ kJ/mol متغیر است. در تعداد کثیری از مولکول‌ها، پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده، اوربیتال‌های σ بوده که این اوربیتال‌های مربوط به پیوندهای σ هستند. اوربیتال‌های π در ترازهای بالاتری قرار می‌گیرند و آن اوربیتال‌هایی که جفت الکترون‌های غیرپیوندی را نگاه می‌دارند (اوربیتال‌های مولکولی غیرپیوندی n)، حتی در ترازهای انرژی بالاتری قرار دارند. اوربیتال‌های خالی یا ضد اتصال‌ی دارای بالاترین ترازهای انرژی هستند.

۴-۴-۲- منشاء ساختمان نوار UV

برای اتمی که در ناحیه ماورای بنفش جذب می‌کند، طیف جذبی، اغلب شامل خطوط بسیار تیزی است که نظیر آن از یک فرایند کوانتایی که بین دو تراز انرژی مجزا رخ می‌دهد، انتظار می‌رود. اما در مولکول‌ها، جذب UV معمولاً در محدوده گسترده‌ای از طول‌موج اتفاق می‌افتد. این بدان دلیل است که در درجه حرارت اتاق، مولکول‌ها (برخلاف اتم‌ها) معمولاً دارای حالات برانگیخته ارتعاشی و چرخشی بسیاری هستند. در واقع ارتعاش مولکول‌ها حتی در صفر مطلق هم بطور کامل متوقف نمی‌گردد. در نتیجه، مجموعه‌ای از مولکول‌ها، اعضای خود

را در بسیاری حالات برانگیخته ارتعاشی و چرخشی خواهند داشت. ترازهای انرژی برای چنین حالاتی کاملاً نزدیک به یکدیگر بوده، چنان که اختلاف انرژی میان آنها به مراتب کمتر از اختلاف انرژی ترازهای الکترونی است. بنابراین ترازهای چرخشی و ارتعاشی بر روی ترازهای الکترونی قرار دارند.

پس یک مولکول قادر است که بطور همزمان، برانگیختگی الکترونی و ارتعاشی - چرخشی را انجام دهد. چون انتقالات بسیاری وجود داشته که هر یک تفاوت اندکی با دیگران دارد، پس هر انتقال الکترونی شامل تعداد بسیاری از خطوط بوده که با فواصل بسیار جزئی از یکدیگر قرار می‌گیرند. فواصل میان این خطوط بقدری اندک است که طیف‌سنج، قادر به تفکیک آنها نیست، بلکه دستگاه مجموعه‌ای از آنها را به صورت یک طرح کلی ارائه می‌دهد. آنچه که از این مجموع انتقالات مشاهده می‌شود، آن است که طیف UV یک مولکول شامل یک نوار جذب بوده که مرکز آن نزدیک طول موج انتقال اصلی است.

۴-۳-۴- اصل طیف‌سنجی جذب

هر چه تعداد مولکول‌های جاذب نور با طول موج معین بیشتر باشد، مقدار جذب نور نیز فزونی می‌گیرد. به علاوه هر چه یک مولکول جاذب نور با طول موج معین مؤثرتر عمل کند، مقدار جذب نور هم بیشتر می‌گردد. با این عقاید می‌توان عبارت تجربی زیر را که به عنوان قانون بیر-لامبرت شناخته می‌شود، فرمول‌بندی کرد:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon c l$$

A مقدار جذب، I_0 شدت نور ورودی به سلول محتوی نمونه، I شدت نور خروجی از سلول محتوی نمونه، c غلظت مولاری حل شونده، L طول سلول محتوی نمونه (بر حسب سانتی‌متر)، ϵ قدرت جذب مولی

عبارت $\log(I_0/I)$ به عنوان مقدار جذب یا چگالی نوری شناخته شده و با A نمایش داده می‌شود. قدرت جذب مولی (قبلاً به عنوان ضریب خاموشی مولی شناخته می‌شد) خصوصیت آن مولکولی است که انتقال الکترونی انجام داده و تابع پارامترهای متغیری نیست که در تهیه یک محلول ایجاد می‌شود. قدرت جذب بوسیله اندازه یا بزرگی سیستم جاذب و نیز توسط احتمال وقوع انتقال الکترونی کنترل می‌گردد. قدرت جذب از لحاظ عددی محدوده‌ای بین صفر تا 10^6 را در بر می‌گیرد. مقادیر بالاتر از 10^4 را جذب‌های شدید گفته، در حالی که مقادیر پایین‌تر از 10^2 را جذب‌های ضعیف می‌نامند. انتقالات ممنوع دارای قدرت جذبی بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ هستند.

۴-۵- طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR)

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

۴-۵-۱- تئوری

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

برهم‌کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول این است که گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف الکترومغناطیسی ناحیه بین ۰/۸ تا ۴۰۰ میکرومتر مربوط به ناحیه مادون قرمز است ولی ناحیه‌ای که جهت تجزیه شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بین ۰/۸ تا ۵۰ میکرومتر است.

۴-۵-۲- تجزیه کیفی

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

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

۴-۵-۳- کاربردها

برخی اطلاعاتی که می‌توان از طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) بدست آورد شامل موارد ذیل است:

شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن. برای تعیین مقادیر بسیار کم یون هیدروژن فسفات در هیدروکسی آپاتیت که در اعضاء مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین برای آنالیز برخی داروهای حاوی نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد.