

به نام خدا

مقالات

سیستم جامع آموزش فناوری نانو

www.irannano.org/edu

بخش دانشجویی

قسمت دوم (۲۷۰ صفحه)

(فصل های ۵۰۴)

توجه: بدلیل رعایت انسجام مطالب و تعداد صفحات، فصل پنجم سایت (کاربردهای فناوری نانو) در این مجموعه بعنوان فصل ششم قرار گرفته است و در قسمتی دیگر ارائه خواهد شد.

مناسب چاپ پشت و رو

لازمه خواندن این مقالات، مطالعه کامل کتاب های «مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو» و «علوم و فناوری نانو مباحث عمومی» است.

بدلیل کپی شدن مقالات و ویرایش نسبی آن ها، اشکالات نگارشی و حتی علمی رایج است.

حاصل تلاش تعدادی از کاربران سایت باشگاه نانو

[http://www.nanoclub.ir](http://www.nanoclub.ir/forum/viewtopic.php?f=۱۲&t=۱۳۹۰)
/forum/viewtopic.php?f=۱۲&t=۱۳۹۰

خرداد و تیر ۱۳۹۲

❖ فصل چهارم: روش های شناسایی نانوساختارها

۱-۴ میکروسکوپ های الکترونی

SEM۱	مقدمه ای بر SEM و برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه	۱-۱-۴
SEM۲	اجزا و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی-تفنگ الکترونی ولتهای الکترومغناطیس	۲-۱-۴
SEM۳	اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی-سیستم روبشگر و آشکارسازها	۳-۱-۴
SEM۴	سیستم های تصویرسازی و خلأ، و خطاها در میکروسکوپ الکترونی روبشی	۴-۱-۴
SEM۵	شاخص های کلیدی، آماده سازی نمونه؛ و مزایا، محدودیت ها و کاربردها در SEM	۵-۱-۴
TEM۱	میکروسکوپ های الکترونی عبوری	۶-۱-۴
TEM۲	روش های ایجاد تصویر و الگوی پراش توسط TEM	۷-۱-۴
TEM۳	معرفی طیف نگار الکترونی افت انرژی (EELS)	۸-۱-۴

۲-۴ روش های تعیین اندازه ذرات

SLS	اندازه گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر	۱-۲-۴
DLS	روش پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه اندازه نانوذرات	۲-۲-۴
SAXS	پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک	۳-۲-۴

۳-۴ روش های طیف سنجی

AAS۱	طیف سنجی جذب اتمی	۱-۳-۴
AAS۲	آشنایی با دستگاه طیف سنجی جذب اتمی	۲-۳-۴
AAS۳	تجزیه با روش طیف سنجی جذب اتمی	۳-۳-۴
ICP	طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و ترکیب آن با طیف سنج جرمی (ICP-MS)	۴-۳-۴
	طیف سنجی الکترون اوره (AES): طیف نگاری الکترون های اوره	۵-۳-۴

۴-۴ روش های جداسازی

	مروری بر روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)	۱-۴-۴
--	--	-------

۵-۴ روش های مبتنی بر اشعه X

XRD	اصول و اجزاء در پراش اشعه X	۱-۵-۴
XRD۲	تکنیک ها و کاربردهای پراش اشعه X	۲-۵-۴
XPS	طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس	۳-۵-۴
UPS	طیف سنجی فوتوالکترونی ماورا بنفش	۴-۵-۴
XRF	طیف نگاری فلورسانس اشعه ایکس	۵-۵-۴

۶-۴ آنالیز ساختاری

	پراش الکترونی کم انرژی (LEED)	۱-۶-۴
--	-------------------------------	-------

۷-۴ میکروسکوپ های پروبی روبشی

SPM۱	معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشی (۱)	۱-۷-۴
SPM۲	معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشی (۲)	۲-۷-۴
STM۱	میکروسکوپ تونلی روبشی (۱)	۳-۷-۴
STM۲	میکروسکوپ تونلی روبشی (۲)	۴-۷-۴
AFM۱	میکروسکوپ نیروی اتمی	۵-۷-۴
MFM۱	میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (۱)	۶-۷-۴
MFM۲	میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (۲)	۷-۷-۴

۸-۷-۴ SNOM۱: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک (۱) ۱۶۵

۸-۷-۴ SNOM۲: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک (۲) ۱۷۳

۸-۴ روش های طیف سنجی نوری

۸-۴-۱ معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس ۱۸۱

۸-۴-۲ نکات عملی روش لومینسانس ۱۸۵

۸-۴-۳ دستگاه وری (Instrumentation) سامانه های فوتولومینسانس ۱۸۹

۸-۴-۴ فرآیندهای آسایش در پدیده لومینسانس ۱۹۵

۸-۴-۵ طیف سنجی مرئی و فرابنفش ۲۰۱

❖ فصل پنجم: تجاری سازی فناوری نانو

۱-۵ مالکیت فکری

۱-۵-۱ مالکیت فکری و اهمیت آن ۲۱۱

۱-۵-۲ آشنایی با انواع حقوق مالکیت فکری ۲۱۵

۱-۵-۳ حقوق مالکیت ادبی و هنری ۲۲۰

۱-۵-۴ حقوق مالکیت صنعتی ۲۲۴

۱-۵-۵ علائم تجاری ۲۳۰

۱-۵-۶ مدیریت دارایی های فکری و تبدیل مالکیت فکری به دارایی های منفعت ساز ۲۳۵

۱-۵-۷ قوانین و معاهدات بین المللی و داخلی در زمینه حقوق مالکیت فکری ۲۳۹

۱-۵-۸ پتنت یا حق ثبت اختراع و شرایط چهارگانه آن ۲۴۳

۱-۵-۹ ساختار و اجزای پتنت و نحوه جستجوی آن در منابع بین المللی ۲۴۸

۱-۵-۱۰ چارچوب های قانونی ثبت اختراع و نحوه استفاده از حمایت های بین المللی مالکیت فکری ۲۵۶

۱-۵-۱۱ روند ثبت اختراع در داخل و خارج از کشور ۲۶۰

۱-۵-۱۲ تحلیل پتنت در حوزه های خاص فناوری ۲۶۵

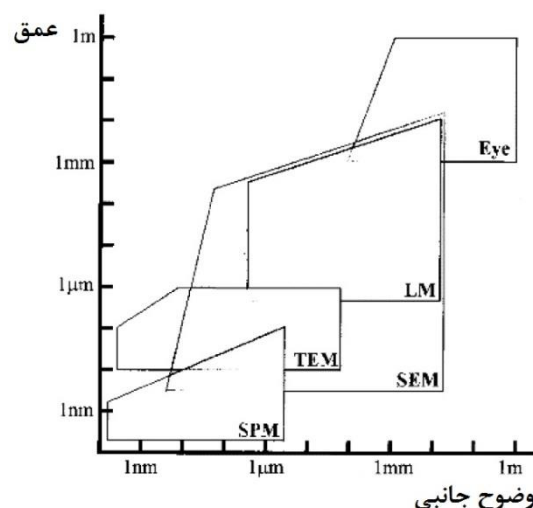
❖ فصل چهارم: روش های شناسایی نانو ساختارها

۱-۴ میکروسکوپ های الکترونی

۱-۴-۱ SEM: مقدمه ای بر SEM و برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه

امروزه روش های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف ترین آنها، روش های میکروسکوپی می باشد. در این روش ها می توان تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه به دست آورد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM که از گروه میکروسکوپ های الکترونی است، از معروف ترین روش های میکروسکوپی به شمار می رود که علاوه بر تهیه تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می تواند برای آنالیز شیمیایی و دیگر بررسی ها نیز به کار گرفته شود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم کنش پرتوی الکترونی با ماده است. پرتوهای ساطع شده از این برهم کنش می تواند جهت بررسی ها مورد استفاده قرار گیرد.

با استفاده از روش های میکروسکوپی، تصاویر با بزرگنمایی بالا از ماده به دست می آید تا بتوان جزئیات آن را با دقت مطالعه نمود. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی با توجه به نوع پرتوی مورد استفاده مشخص می شود. به عنوان مثال، با استفاده از میکروسکوپ های نوری، قدرت تفکیکی در حدود ۱ میکرومتر یا حتی ۲۰۰ نانومتر و با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی، STM، AFM و یونی با وضوح بالا در حدود یک نانومتر تا چند انگستروم قابل دسترسی است. در همین رابطه، دقت عمودی و افقی برخی از مهم ترین روش های میکروسکوپی در شکل نشان داده شده است.



طراحی که نشان دهنده ی وضوح عمودی و افقی روش های مختلف تصویربرداری است. ملاحظه می شود که بسیاری از روش ها خصوصا در محدوده ی ۱۰۰-۱۰ نانومتر هم پوشانی دارند. با اینحال این روش ها لزوما از قسمت یکسانی از نمونه تصویر تهیه نمیکنند. به عنوان مثال، SEM و TEM هر دو هم پوشانی زیادی دارند، ولی اولی از سطوح و دومی از داخل ماده تصویر تهیه میکند.

میکروسکوپ های الکترونی

میکروسکوپ های الکترونی به خاطر محدودیت میکروسکوپ های نوری توسعه پیدا کرده اند. در میکروسکوپ نوری شاید بتوان با تغییر انحنای سطح عدسی ها (میزان تقعر و تحدب) و تعداد آنها بزرگنمایی تصاویر را به هر مقدار زیاد کرد، اما به علت بلند بودن طول موج نور، عملا تصاویر در بزرگنمایی های بالای ۲۰۰۰ وضوح خود را از دست می دهند. منظور از وضوح یا حد تفکیک (resolution) کمترین فاصله بین دو نقطه ای است که بتوان آنها را از هم تفکیک کرد. میکروسکوپ های نوری معمولی، بزرگنمایی ماکزیمم، ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر و قدرت تفکیک ۰.۲ میکرون دارند که این باعث محدودیت استفاده از این

دستگاه ها می شود. به عنوان مثال، برای دیدن ساختار سلول های آلی به بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر نیاز است که به وسیله ی میکروسکوپ نوری با طول موج امواج مرئی قابل دستیابی نیست.

در میکروسکوپ های الکترونی بجای نور از پرتوی الکترونی استفاده می شود. از آنجایی که طول موج الکترون می تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ های الکترونی می توان به بزرگنمایی بسیار بالا دست یافت (تا حد یک میلیون برابر در بعضی از میکروسکوپ های الکترونی). در واقع میکروسکوپ های الکترونی براساس قوانین امواج الکترومغناطیس کار می کنند و مانند تمام میکروسکوپ ها از لنزهای شیئی و چشمی تشکیل شده اند، با این تفاوت که در میکروسکوپ های الکترونی، به جای نور از شار الکترون (پرتوهای الکترونی) پرانرژی استفاده می گردد. علاوه بر این، لنزها نیز در این نوع میکروسکوپ ها از نوع لنزهای الکترومغناطیس می باشند که با لنزهای نوری متفاوت می باشند. از نگاه تاریخی، اولین نوع از میکروسکوپ های الکترونی ابداع شده، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM=Transmission Electron Microscope) می باشد که مکانیزم عملکرد آن دقیقاً مانند یک میکروسکوپ عبوری نوری است، با این تفاوت که در آن به جای نور از یک پرتوی الکترونی و به جای لنزهای نوری از لنزهای مغناطیسی استفاده می شود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به آن Scanning Electron Microscope یا به اختصار SEM گویند، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ های الکترونی است که خصوصاً کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. نخستین تلاش ها در زمینه ی توسعه ی میکروسکوپ های روبشی به سال ۱۹۳۵ باز میگردد که ماکس نول (Max Knoll) در آلمان پژوهش هایی در زمینه ی پدیده های الکترونیک نوری انجام داد و تصویری را بر اساس کانتراست کانالی الکترونی (electron channelling contrast) از فولاد سیلیسمی به دست آورد. مانفرد وان آردن (Manfred von Ardenne) تحقیقات بیشتری را بر روی اصول فیزیکی SEM و برهمکنش آن با نمونه انجام داد و توانست در سال ۱۹۳۸ با اضافه کردن سیم پیچ های روبشی به یک TEM، میکروسکوپ الکترونی عبوری - روبشی بسازد. با این حال دستگاه او از نظر عملی مورد استقبال قرار نگرفت. استفاده از SEM برای مطالعه ی نمونه های ضخیم غیرشفاف اولین بار توسط ژورکین (Zworykin) و همکاران در سال ۱۹۴۲ در ایالات متحده ی آمریکا انجام شد. توسعه ی بیشتر SEM توسط پروفیسور چارلز اُتلی (Charles Oatley) و همکارش گری استوارت (Gary Stewart) در دانشگاه کمبریج بریتانیا به انجام رسید و در سال ۱۹۶۵ برای اولین بار به صورت تجاری روانه ی بازار شد.

ساخت SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه ها را به سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می شود تا از نمونه الکترون ها و فوتون هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه ای از سیگنال ها را فراهم می کند که بر این اساس میکروسکوپ می تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر صفحه نمایش دهد. بنابراین مکانیزم عملکرد SEM با میکروسکوپ های نوری کاملاً متفاوت است.

در ابتدا مزیت اصلی دستگاه SEM، تهیه ی تصاویر میکروسکوپی به طور مستقیم از نمونه های جامد با وضوح و قدرت تفکیک و تمرکز بهتر در مقایسه با میکروسکوپ های نوری بود. اما بعدها قدرت اجرایی و عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به روش های تجزیه و تحلیل، نظیر اشعه ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی و کانال های الکترونی (electron channeling) جهت تشخیص وضعیت بلوری مجهز گردید. شکل زیر نمونه ای از یک SEM مرسوم را نشان می دهد.



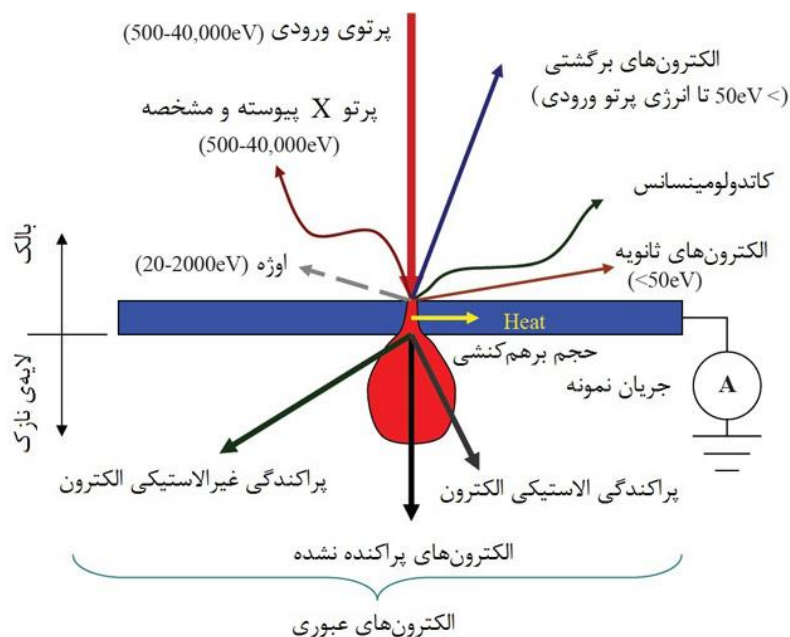
تصویری از یک دستگاه SEM امروزی

برهم کنش نمونه و پرتوی الکترونی

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

۱. برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه؛ ۲. امکان تولید و کنترل مشخصه های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان های الکتریکی و مغناطیسی؛ ۳. امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی نمونه در اثر برهمکنش آن با پرتوی الکترونی ورودی.

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می کند، بین آنها برهمکنش روی می دهد. نتیجه ی آن، ساطع شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می شوند و مشخصات ماده را آشکار می سازند. شکل زیر شماتیکی از پرتوهایی که از نمونه ساطع می شود را نشان می دهد. نوع اطلاعاتی که از این طریق به دست می آید به برهمکنش پرتو و نمونه بستگی دارد. به همین دلیل لازم است جزئیات این برهمکنش را بررسی کنیم. موارد ۲ و ۳ در بخش های بعد شرح داده خواهند شد.



برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه

در SEM، پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولاً حاوی الکترون هایی با انرژی ۱ تا ۵۰ الکترون ولت هستند که هنگام برخورد با ماده، رفتارهای بسیار متفاوتی از خود نشان می دهند. در برهمکنش نمونه و الکترون، الکترون می تواند

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

۴. به طور غیرالاستیکی پراکنده شود در انرژی و جهت آن تغییر ایجاد گردد؛

۵. جذب شود.

در صورت اتفاق افتادن موارد ۴ و ۵، الکترون های ثانویه یا پرتوهای الکترومغناطیسی (اشعه ی X یا نور) منتشر می شود و یا اینکه حرارت آزاد می گردد.

کانتراست (contrast) قابل رویت در هر یک از موارد مزبور، به جز در مورد شماره یک، ممکن است ایجاد شود. معمولاً در نمونه های غیربلوری، کانتراست از تاثیرات ۲، ۴ و یا ۵ می باشد. مورد شماره ۴ دلخواه نیست. چون هنگامی که انرژی الکترون تغییر می کند، طول موج آن نیز تغییر نموده و در نتیجه فاصله ی کانونی عدسی ها تغییر پیدا می کند؛ یعنی سبب می شود لنزها عیب رنگی (کروماتیک) بروز دهند.

حالت ۳ به طور عمده برای مقایسه و بررسی ساختارهای بلوری ورق های فلزی نازک یا ذرات رسوبی به کار می رود. این شیوه علاوه بر ایجاد کانتراست ساختاری و تمیز جهات ترجیحی پخش الکترون ها، اطلاعاتی نیز در مورد ساختار بلوری ارائه می دهد. بدین منظور می توان پراش الکترونی و الگوهای کیکوچی (Kikuchi) را ثبت نموده و تصاویر جداگانه ای 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 عمده ترین برهمکنش ها و خصوصاً آن مواردی که در SEM مطرح می باشند، موارد ۲ و ۴ می باشند که به طور دقیق تر عبارتند از

۱. پراکندگی الاستیکی: تغییرجهت حرکت پرتوی الکترونی ضمن از دست دادن مقدار قابل اغماضی انرژی.

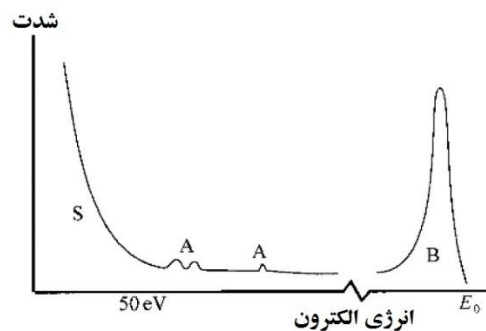
پراکندگی الاستیکی عمدتاً در برخورد پرتوی الکترونی با هسته ی اتم رخ می دهد و باعث انحراف قابل توجهی در مسیر پرتوی الکترونی ورودی به ماده می شود.

۲. پراکندگی غیر الاستیکی: از دست دادن انرژی و تغییر قابل اغماض جهت حرکت پرتوی الکترونی. پراکندگی غیر

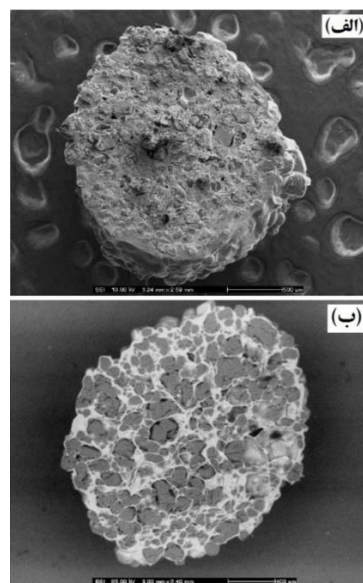
الاستیکی از طریق دو مکانیزم اتفاق می افتد: (۱) پراکندگی غیر الاستیکی در برخورد با الکترون های باندهای الکترونی اتم ماده و (۲) پراکندگی غیر الاستیکی در برخورد با هسته ی اتم.

در واقع، هدف برخورد الکترون های پرتو الکترونی ورودی، اتم های ماده است که خود شامل هسته و الکترون های اطراف آن می باشند. در اثر برخورد الاستیک پرتوی الکترونی ورودی با الکترون های اتم ماده، جهت حرکت آنها تغییر نموده و امکان برخوردهای بعدی فراهم می گردد. اگر پرتوی الکترونی ورودی با الکترون های اتم برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، دو حالت وجود دارد. ممکن است پرتوی الکترونی با الکترون های لایه ی خارجی برخورد کند و انرژی پرتو به آن منتقل شود که باعث می شود 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 این حال ۹۰٪ این الکترون ها انرژی کمتر از ۱۵ الکترون ولت دارند. اگر عمق ایجاد الکترون های 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 الکترون های ثانویه SE=Secondary» (Electrons) از سطح امکان پذیر خواهد بود. اما اگر الکترون های ثانویه در عمقی بیش از ۱۰ نانومتر از سطح ماده ایجاد شده باشند، با توجه به برخوردهای بی نهایتی که ممکن است در راه رسیدن به سطح، با الکترون ها و هسته های اتم ها داشته باشند، شانس بسیار ناچیزی برای خروج از سطح خواهند داشت. کانتراست موجود در تصاویر حاصل از الکترون های ثانویه ناشی از

اختلاف در انرژی، تعداد و مسیر آنها می باشد. در شکل (الف) یک تصویر SE از سطح مقطع یک نمونه ی پودر نشان داده شده است



طیف الکترونی که نشاندهنده ی فراوانی نسبی الکترون های ثانویه (S)، اوژه (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



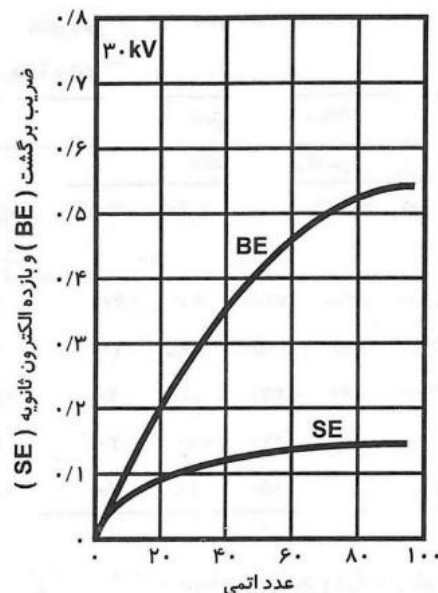
(الف) یک تصویر SE از سطح مقطع یک نمونه ی پودر نشان داده شده است. تصویر (ب) BSE از سطح مقطع یک ذره SE. برای

تصویربرداری در حالت توپوگرافی و مورفولوژی و BSE برای کنتراست توزیع فازی مناسب است

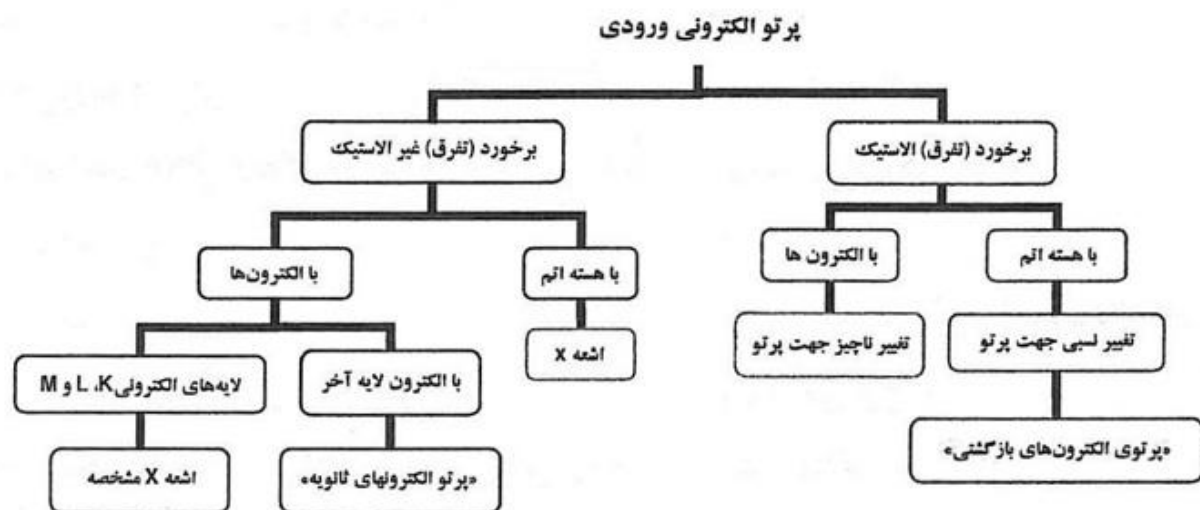
در حالت دوم پراکندگی غیرالاستیکی الکترون های پرتوی الکترونی ورودی، خطوط پرتوی X مشخصه (characteristic X-ray lines) تولید می شوند. این وضعیت وقتی رخ می دهد که جای خالی الکترون جدا شده از اتم با شرایط خاص به وسیله ی الکترون دیگر از لایه های بالا جایگزین شود. میزان انرژی از دست داده پرتوی الکترونی ورودی در برخورد غیرالاستیک با الکترون های اتم می تواند برابر با انرژی پیوند الکترون های لایه های K، L و M باشد و منجر به خروج الکترون لایه های مذکور و تابش اشعه ی 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 تفاوت 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» (AE=Auger Electron) معروف است.

در کنار پراکندگی غیرالاستیکی، پراکندگی های الاستیکی هم می توانند اتفاق بیفتند. با پراکندگی الاستیک شدید یک پرتوی الکترونی در واکنش با هسته ی اتم، به خوبی می توان امکان تغییر جهت بیش از ۹۰ درجه در مسیر الکترون پرتوی الکترونی را متصور شد. چنین تغییر جهتی می تواند امکان بازگشت پرتو به سمت سطح را فراهم سازد. این الکترون های بازگشته از داخل نمونه را «الکترون های بازگشتی» (BSE=Back Scattered Electrons) می نامند. بیشتر الکترون های بازگشتی حداقل ۵۰ درصد انرژی الکترون های ورودی را دارند. جالب است که تغییر زاویه در پراکندگی الاستیکی پرتوی الکترونی در

برخورد با هسته ی اتم های سنگین، بیشتر از اتم های سبک است. با توجه به تغییر زاویه ی کمتر پرتوی الکترونی در پراکندگی الاستیکی از هسته با عدد اتمی کمتر، احتمال (یا فراوانی) خروج الکترون های بازگشتی از مواد دارای عدد اتمی کمتر (اتم های با هسته ی سبک تر) کمتر خواهد بود. به بیان دیگر، در اتم های 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 عمده ای از آن جذب می شود. اما در اتم های با عدد اتمی بیشتر، امکان تغییر زاویه ی بیش از ۹۰ درجه بیشتر است. در این شرایط، مقدار الکترون های بازگشتی بسیار بیشتر از زمانی است که پرتوی الکترونی با یک هسته ی سبک، به صورت الاستیک برخورد می کند. بنابراین مقدار الکترون های بازگشتی خارج شده از یک ماده به شدت متأثر از عدد اتمی ماده ای است که پرتوی الکترونی به آن وارد شده است. به بیان دقیق تر، در تصویر الکترون های برگشتی، فازهای حاوی عناصر سنگین، روشن تر و فازهای سبک تر تیره تر دیده می شوند شکل (ب) نمونه ای از تصویر BSE از سطح مقطع یک ذره را نشان می دهد. اگر پرتوی ورودی با هسته ی اتم ماده برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، پرتوی X ساطع می شود. شکل صفحه بعد خلاصه ای از انواع پراکندگی های الکترون ها در اثر برهمکنش پرتوی الکترونی با نمونه را نشان می دهد.



ارتباط بین ضریب پراکنده شدن الکترون ها و بازده ی الکترون های ثانویه با عدد اتمی مواد

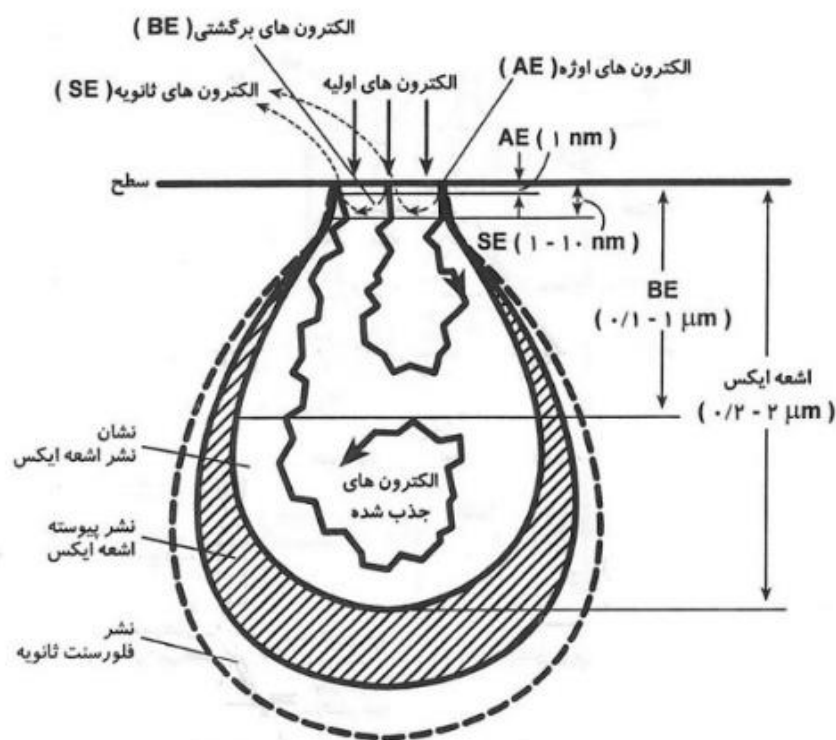


خلاصه ای از برهم کنش الاستیکی و غیرالاستیکی پرتوی الکترونی ورودی و ماده

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

حجم اندرکنش

با توجه به مکانیزم های پراکندگی، می توان انتظار داشت که خروج پرتوی الکترون های ثانویه از عمق ۱۰ نانومتری و پرتوی الکترون های برگشتی از عمق ۲ میکرومتری اتفاق بیفتد. البته این اعداد بسته به شرایط پرتوی الکترونی ورودی و ماده متغیر است. به سادگی می توان تصور کرد که پرتوی الکترونی ورودی، به سطح ماده برخورد می کند و عمقی را تحت تأثیر قرار می دهد. بیان سطح و عمق در جمله ی قبل به وضوح حاکی از وجود یک حجم اندرکنشی (interaction volume) است. شناخت حجم اندرکنشی کار پیچیده ای 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 رسانیده اند مشخص شده است که حجم اندرکنشی به صورت گلابی شکل است که در منطقه ی ورود پرتو به داخل ماده قابل تصور می باشد. این حجم در شکل زیر به صورت شماتیکی نشان داده شده است. خاطر نشان می شود که عمق و گستردگی برهمکنش به شرایط پرتوی الکترونی و ماده بستگی دارد.



عمق نفوذ پدیده های مختلف ناشی از برهم کنش پرتوی الکترونی و نمونه

SEM از روش های پر کاربرد میکروسکوپی محسوب می شود. همانند دیگر میکروسکوپ های الکترونی، به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی در SEM، حد تفکیک بسیار بالایی قابل دستیابی است. این میکروسکوپ از زمان اختراع آن با پیشرفت های چشمگیری همراه بوده است. اساس عملکرد SEM، برهمکنش پرتوی الکترونی با ماده است که نشر الکترون ها و فوتون ها از

ماده را به همراه دارد. از جمله مهم ترین این پرتوها که برای بررسی ماده استفاده می شوند، الکترون های ثانویه (برای بررسی مورفولوژی و توپوگرافی) و الکترون های برگشتی (با هدف بررسی توزیع فازی) می باشند.

۴-۱-۲ SEM: اجزا و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی-تفنگ الکترونی و لنزهای الکترومغناطیس

در مقاله گذشته به معرفی میکروسکوپ الکترونی روبشی به عنوان یکی از روش های قدرتمند آنالیز مواد پرداخته شد. در این مقاله و در ادامه بحث، به بررسی اجزاء و عملکرد این دسته از میکروسکوپ ها پرداخته خواهد شد. به طور کلی SEM دارای شش جزء اصلی است که عبارتند از: تفنگ الکترونی، لنزهای الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها، سیستم نمایش تصویر و سیستم خلأ. در این بخش دو مورد اول شرح داده خواهند شد. در میکروسکوپ های SEM، تفنگ الکترونی جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می شوند. این تفنگ ها بر مبنای نشر ترمیونیکی یا نشر میدانی عمل می کنند و از جنس تنگستن یا هگرا براید لاتانم می باشند. از آنجا که پرتوی مورد استفاده در SEM از نوع الکترونی است، لنزهای الکترومغناطیس جهت باریک کردن و متمرکز کردن آنها به کار می روند. لنزهایی که در SEM استفاده می شوند بر دو نوع متمرکز کننده و نهایی می باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه می شوند.

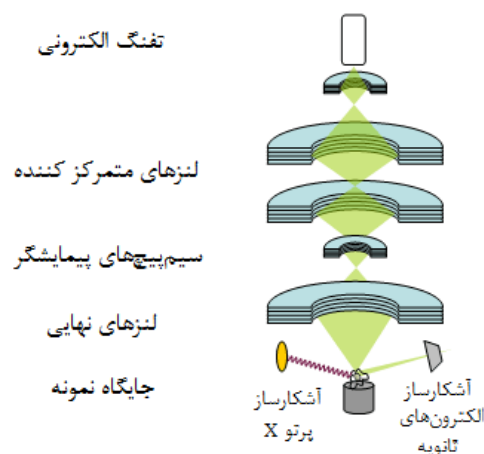
برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ های موجود به خلأ مناسب می رسد. وقتی که خلأ مورد نیاز حاصل شد، پرتوی الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می شود (scan) تا از نقاط مختلف آن اطلاعات SEM از اجزای زیر تشکیل یافته است

۱- تفنگ الکترونی ۲- لنزهای الکترومغناطیسی ۳- سیستم روبش ۴- آشکارسازها (سیستم جمع آوری و تقویت سیگنال)

۵- سیستم نمایش تصویر ۶- سیستم خلأ

شکل زیر اجزای یک SEM را نشان می دهد. در ادامه به شرح این اجزاء پرداخته خواهد شد که در واقع به نوعی، بیانگر

نحوه ی عملکرد دستگاه نیز می باشد.



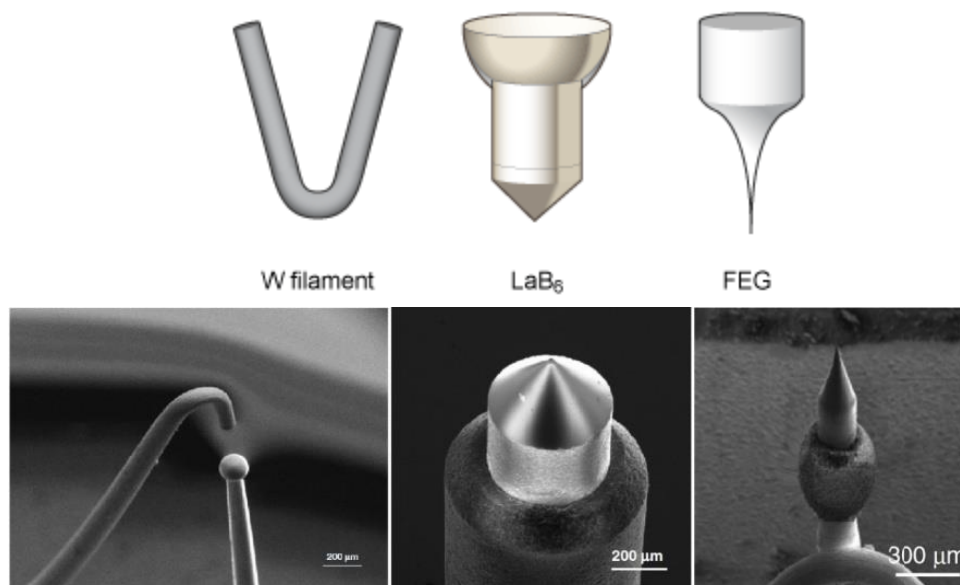
طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

تفنگ الکترونی

اولین قسمتی که مشخصات پرتوی الکترونی رقم می خورد، محل تولید آن، یعنی تفنگ الکترونی (Electron Gun) است. به بیان دیگر، تفنگ الکترونی منبع نسبتاً پایداری از الکترون است که پرتو الکترونی را ساطع می کند. تفنگ های الکترونی از نظر مکانیزم به دو دسته تقسیم می شوند. تفنگ های الکترونی نشر حرارتی (Thermionic Guns) که بر مبنای پدیده ی ترمیونی عمل می کنند. در این نوع، با گرم شدن تفنگ تا دمایی بسیار بالا، درصد معینی از الکترون های آن به سطح

مشخصی از انرژی می رسند و می توانند سطح آن را ترک کنند؛ تفنگ های الکترونی نشر میدانی (Field Emission Guns) که از پدیده ی تونلی جهت تولید الکترون استفاده می کنند. در این نوع تفنگ الکترونی، سطح تحت یک ولتاژ بسیار بالا قرار می گیرد و الکترون ها می توانند سطح آن را ترک کنند، بدون آنکه نیاز به اعمال انرژی تابع کاری ترمیونی باشد. قدرت تولید این فیلامان ها بسیار بیشتر از فیلامان های ترمیونی است. بر همین مبنا، سه نوع فیلامان تجاری به عنوان تفنگ الکترونی استفاده می شوند که عبارتند از:

۱- فیلامان تنگستن سنجاق سری؛ ۲- فیلامان لانتانیم هگزافراید (LaB₆)؛ ۳- فیلامان نشر یونی (FEG).



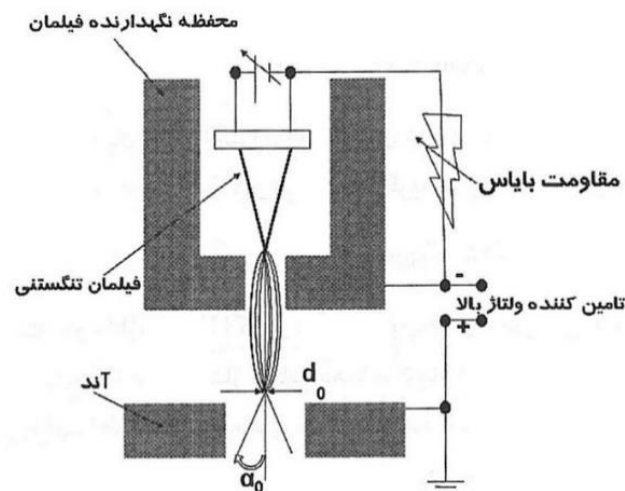
تصویر فیلامان های تجاری رایج. ملاحظه می شود که فیلامان تنگستنی سنجاق سری به علت گرم شدن بیش از حد ذوب شده است که محل ذوب شدگی و قطره ی ذوب و منجمد شده قابل مشاهده هستند.

تفنگ های با فیلامان تنگستنی

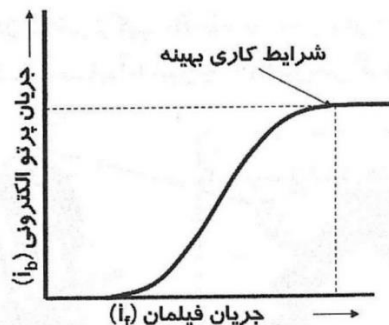
بهترین گزینه در استفاده از پدیده ی ترمیونی، استفاده از ماده ای است که اولاً نقطه ذوب بسیار بالایی داشته باشد تا شکل و مشخصات مکانیکی خود را تا دمای انتشار الکترون حفظ کند. ثانیاً، تابع کاری ترمیونی پایینی داشته باشد تا در دمای نسبتاً کمتری شروع به انتشار الکترون کند. به همین دلیل از تنگستن استفاده می شود؛ تنگستن با نقطه ذوب بالا (K۳۶۵۳) و تابع کاری مشابه اغلب فلزات (E_w) برابر با ۴٫۵ (الکترون ولت) رایج ترین ماده برای استفاده در سازه های تولید الکترون است. با این وجود، در صورت استفاده از هگزافراید لانتانیم با تابع کاری برابر با ۰٫۳ الکترون ولت قدرت تولید الکترون تا ۱۰ برابر افزایش پیدا می کند.

فیلامان تنگستن سنجاق سری به شکل V شکل و شعاع نوک آن حدود ۱۰۰ میکرومتر است که به عنوان کاتد تولید کننده ی الکترون در بالای ستون میکروسکوپ نصب می شود. دمای کاری فیلامان در هنگام انتشار الکترون حدود K۲۷۰۰ می باشد. الکترون های به دست آمده از فیلامان (کاتد)، با استفاده از اختلاف پتانسیلی معادل ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ ولت، به سمت آند شتاب داده می شوند. شماتیک این نوع تفنگ الکترونی در شکل زیر نشان داده شده است. قسمت در برگیرنده یا همان نگهدارنده ی فیلامان به صورت یک کلاهک شبکه ای (Grid Cap) یا به صورت استوانه ی فلزی است که به آن اصطلاحاً وهنلت (Wehnelt cylinder) گفته می شود. این نگهدارنده دارای یک روزنه ی مرکزی است که دقیقاً مقابل به نوک فیلامان قرار می گیرد. وهنلت نسبت به کاتد (= فیلامان) در یک ولتاژ منفی مختصر نگه داشته می شود تا الکترون های ایجاد شده در فیلامان را به خارج

از محفظه ی نگهدارنده دفع کند. ولتاژ منفی به صورت بایاس (متغیر بر حسب شرایط) و با مقادیر صفر تا ۵۰۰ ولت اعمال میشود. با این روش، پرتو به صورت همگرا با یک نقطه ی همگرایی تولید می شود.



با افزایش جریان فیلامان (if)، گرم شدن و رخداد پدیده ی ترمیونی، الکترون تولید می شود. رابطه ی جریان فیلامان با جریان انتشار الکترون (ib) در شرایطی که مقاومت بایاس به درستی تنظیم گردد) در شکل زیر نمایش داده شده است. ملاحظه می گردد که با افزایش جریان فیلامان، جریان انتشار الکترون افزایش می یابد و به یک حد اشباع می رسد. دلیل این پدیده این است که با افزایش جریان فیلامان از مقدار مورد نیاز برای انتشار الکترون، ولتاژ بایاس نیز افزایش می یابد و گرادیان میدان منفی در اطراف فیلامان شدت گرفته و با بازگشت الکترون ها به سمت فیلامان، انتشار الکترون (ib) از آن را محدود می سازد. جریان فیلامان اشباع، بهترین شرایط کاری برای فیلامان است که در آن، پرتوی الکترونی تولیدی از پایداری مناسب برخوردار است



رابطه ی جریان فیلامان (if) با جریان انتشار الکترون (ib) در شرایط تنظیم مناسب مقاومت بایاس

تفنگ های با فیلامان لانتانم هگزا براید

در این نوع تفنگ ها، تک کریستالی از جنس لانتانم هگزا براید نقش کاتد را بر عهده دارد. این تک کریستال به شکل مفتولی به قطر یک میلیمتر مربع و طول ۱,۶ سانتی متر تولید و نوک آن تا قطر ۱۰ میکرون تیز می شود (شکل ۲). در این نوع کاتد، نسبت چگالی جریان انتشار الکترون به نرخ تبخیر فیلامان بسیار بالاتر از فیلامان های تنگستنی است. با اینحال کار کردن با فیلامان های LaB6 با مشکلاتی همراه است که اصلی ترین آنها عبارتند از:

۱- نیاز به خلأ بالاتر که به حدود ۱۰ برابر خلأ کاری فیلامان های تنگستنی می رسد؛

۲- عدم امکان گرم کردن مستقیم ترکیب LaB6. این در حالیست که در فیلامان های تنگستنی، رشته ی سیم تنگستنی مستقیماً با عبور جریان الکتریکی گرم می شود.

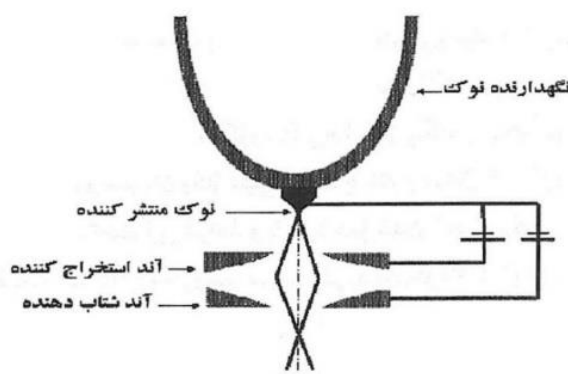
روش های مختلفی جهت گرم کردن کاتد LaB6 وجود دارد که از جمله معروف ترین روش های آن، قرار دادن مفتول LaB6 در لایه ای از جنس گرافیت یا لانتانم براید است که این نوار به عنوان واسط حرارتی فیلامان عمل می کند. سپس این

مجموعه به پایه های اتصال الکتریکی متصل می شوند.

روشنایی با افزایش درجه ی حرارت فیلامان و کاهش تابع کار ترمیونی آن افزایش می یابد. نکته ی مهم در مورد تفنگ های LaB₆، تابع کار ترمیونی آنهاست که در حدود یک پانزدهم مقدار مربوط به تنگستن است. از اینرو LaB₆ می تواند در دمای کاری پایین تر (حداکثر ۲۰۰۰ درجه کلون) تا ۱۰ برابر فیلامان های تنگستنی ترمیونی، روشنایی داشته باشد. درست به همین علت است که با وجود مشکلات کاربردی موجود، هنوز اهمیت و بازار اقتصادی خود را به عنوان فیلامانی قوی تر از فیلامان-های تنگستنی حفظ کرده است. دانشمندان نشان داده اند با توجه به دمای کاری پایین تر فیلامان های LaB₆، چگالی جریان انتشار بالا و تابع کار ترمیونی بسیار کم آن، امکان رسیدن به عمر کاری ۱۰۰۰ ساعت به خوبی فراهم است، در حالیکه عمر کاری فیلامان های تنگستنی به صورت تجاری حدود ۲۰۰ ساعت اعلام شده است. علاوه بر این، به دلیل ریزتر بودن شعاع نوک فیلامان LaB₆ و روشنایی و چگالی جریان انتشار بالای آن، امکان کاهش عمده ی شعاع نقطه ی همگرایی و در نتیجه کاهش قطر پرتوی الکترونی به ۳۰ تا ۵۰ آنگستروم وجود دارد. بنابراین این نوع تفنگ ها، در میکروسکوپ هایی که قدرت تفکیک بالا دارند و میکروآنالیز دقیق انجام می دهند، استفاده می شوند

تفنگ های نشر میدانی

تصویر این نوع تفنگ الکترونی در شکل نشان داده شده است. در این نوع تفنگ، دو آند تعبیه شده است. به اولین آند (آند استخراج کننده) ولتاژ مثبت V_1 اعمال می گردد و نقش کنترل کننده ی جریان انتشار را ایفا می کند. به همین ترتیب، به آند دوم ولتاژ V_0 اعمال می شود که این ولتاژ تعیین کننده ی انرژی نهایی پرتوی الکترونی است. شکل این آندها طوری طراحی می شود که امکان گرفتن (جذب) میدان ضعیف و ناچیز اطراف روزنه ی الکترودها را داشته باشد



قطر پرتوی الکترونی در این تفنگ ها به شدت وابسته به نسبت ولتاژ دو آند تفنگ بوده و به صورت تئوری محاسبه می شود. به طور مثال اگر نسبت ولتاژ آند اول به آند دوم ۱۲ باشد، قطر پرتوی الکترونی معادل ۲-۱۰ میکرون به دست می آید که این مقدار در عمل به ۲-۱۰×۵ میکرون می رسد. نشان داده شده است که پرتویی با این مشخصات، دارای روشنایی معادل صد تا هزار برابر روشنایی پرتوی تولید شده در تفنگ های ترمیونی فیلامان تنگستنی است.

پرتوی الکترونی تولید شده در یک تفنگ الکترونی نشر میدانی از کیفیت بالایی برخوردار است، اما باید در نظر داشت که این تفنگ ها به خلأ کاری بالایی نیاز دارند که کار کردن با آنها را مشکل می کند. دانشمندان برای حل این مشکل راه حلی پیشنهاد کردند که طبق آن به جای استفاده از پدیده ی تونلی در خلأ بالا و یا استفاده از پدیده ی گسیل ترمیونی در دمای بالا، از مجموع دو پدیده در شرایط بهینه استفاده شود. این طرح زمینه ساز تولید تفنگ هایی تحت عنوان «تفنگ های نشر حرارتی-میدانی» گردید. مشخص شده است که شرایط کاری بهینه برای این تفنگ ها، دمای ۱۸۰۰ درجه کلون و فشار 10^{-9} تور است. این تفنگ ها با نام سازنده ی آنها یعنی تفنگ های اسکاتیک یا «تفنگ های انتشار میدانی داغ» شناسایی می شوند. شایان ذکر

است که فیلامان تفنگ های اسکاتکی معمولاً دارای پوششی از جنس اکسید زیرکونیم است که با افزایش دمای کاری شرایط محافظتی بهتری را فراهم می نماید. در جدول زیر می توان مشخصات مختلف تفنگ های الکترونی را با هم مقایسه کرد.

مشخصات تفنگ های الکترونی

جنس	تنگستنی گیره سری	LaB ₆	نشر حرارتی - میدانی	نشر میدانی
تنگستن	تنگستن	LaB ₆	تنگستن و ZrO ₂	تنگستن
ترمیونی	ترمیونی	ترمیونی	تونلی - ترمیونی	تونلی
۲۰۰۰۰-۵۰۰۰۰	۱۰۰۰۰-۲۰۰۰۰	۳	۱۰-۲۰	۳-۱۰
چگالی جریان انتشار (A/cm ²)	۲۰۰۰۰	۳	۲۰-۵۰	۵۳۰۰
محدوده انرژی الکترون ها (eV)	۳-۴	۱-۲	۰/۸	۰/۱-۰/۳
خلأ کاری (Torr)	۱۰-۵	۱۰-۷	۱۰-۹	۱۰-۱۱
دمای کاری (K)	۲۷۰۰	۱۹۰۰	۱۸۰۰	دمای محیط
روشنایی (ترماله)	۱	۱۰-۳۰	۲۵۰۰	بیش از ۲۵۰۰
قیمت (ترماله)	۱	۱۰	۱۰۰	بیش از ۱۰۰
عمر فیلامان (h)	کمتر از ۱۰۰	۵۰۰-۱۰۰۰	حدود ۲۰۰۰	حدود ۵۰۰۰

SEM لنزهای الکترومغناطیسی

اصلی ترین اجزای ستون الکترون-اپتیک SEM، لنزهای مغناطیسی آن هستند که تحت خلأ کار می-کنند. در این لنزها، بر خلاف لنزهای شیشه ای، پرتوی ورودی تحت اثر هیچ محیط مادی قرار نمی گیرد و کلیه ی تغییراتی که در آن ایجاد می شود ناشی از میدان های الکترومغناطیسی ایجاد شده توسط سیم پیچ هاست. تغییر جهت و تمرکز الکترون ها در میکروسکوپ های الکترونی تنها توسط میدان های الکترومغناطیسی سیم پیچ ها انجام می گیرد و اطلاق نام لنز به آنها تنها برای درک بهتر مطلب بوده و هیچ مشابهتی بین لنزهای صلب شیشه ای با مشخصات ثابت و سیم پیچ ها با مشخصات کاملاً قابل کنترل وجود ندارد.

معمولاً دو نوع لنز در ستون وجود دارد که هر یک خود می تواند شامل مجموعه ای از لنزها باشد. این لنزها عبارتند از:

۱- لنزهای متمرکز کننده ۲- لنز نهایی

هدف اصلی از کاربرد این دو لنز در ستون اپتیک SEM، کاهش قطر پرتو و افزایش تراکم آن است به طوری که قطر آن از مقدار اولیه ی ۱۰۰-۲۵ میکرون (در تفنگ الکترونی) به قطر بسیار کم ۵۰ آنگستروم تا ۱ میکرومتر (بر حسب نیاز) کاهش پیدا کند.

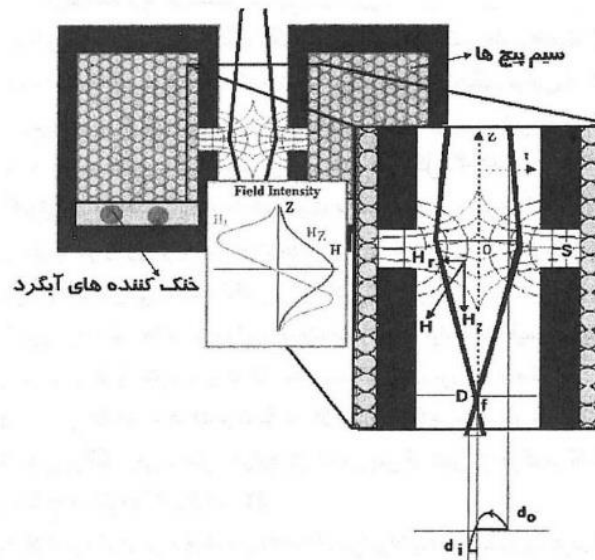
لنزهای مغناطیسی متمرکز کننده

برای ایجاد یک میدان مغناطیسی با قدرت، اندازه و شکل مناسب، معمولاً از یک سیم پیچ تنگستنی با دورهای زیاد استفاده می شود. هسته ی سیم پیچ از آهن نرم و به شکل استوانه انتخاب می شود. هسته ی سیم پیچ، یک شکاف بسیار کوچک دارد که بسیار دقیق تراشکاری شده و میدان مغناطیسی در عرض آن تشکیل می شود. عبور جریان های متفاوت از سیم پیچ که معمولاً بین صفر تا ۱ آمپر تغییر می کند منجر به تغییر قدرت میدان مغناطیسی می شود. اساس کار لنزهای مغناطیسی، یک اصل فیزیکی بسیار ساده است: «اعمال نیروی میدان مغناطیسی بر الکترون باردار متحرک». بنابراین چنانچه الکترونی با سرعت v در یک میدان مغناطیسی با شدت H حرکت کند، نیروی اعمال شده از طرف میدان برابر F خواهد بود. چون سرعت الکترون، قدرت میدان و

نیروی وارد شده از طرف آن، کمیت هایی برداری هستند (یعنی علاوه بر مقدار، جهت آنها هم مهم است)، رابطه ی بین این سه کمیت به صورت برداری مطرح می گردد:

$$F = e(H \wedge v)$$

که در آن e بار الکترون، v سرعت الکترون و H قدرت میدان است. با توجه به قانون دست راست فیزیک، به راحتی می توان جهت اعمال نیرو از میدان مغناطیسی بر الکترون در حال حرکت را تعیین نمود. در شکل شماتیکی از سطح مقطع لنز مغناطیسی استوانه ای نشان داده شده است.



شماتیکی از سطح مقطع لنز مغناطیسی متمرکز کننده که به صورت استوانه ای بوده و از نظر شدت و سایر مشخصات نسبت به محور اپتیکی متقارن است.

از شکل مشخص است که میدان مغناطیسی موازی با جهت حرکت الکترون ها و به طور دقیق تر موازی با جهت حرکت الکترون ها نزدیک به محور اپتیکی ستون الکترون-اپتیک میکروسکوپ است. قدرت میدان مغناطیسی (شدت میدان مغناطیسی) متناسب با حاصل ضرب تعداد دور سیم پیچ های القاگر (N) در جریان الکتریکی عبور کننده از لنز (I) است. «فاصله ی کانونی» لنز (f) عبارت است از فاصله ی نقطه ای که پرتوی الکترونی با محور اپتیکی موازی است تا نقطه ای که پرتو پس از عبور از لنز، محور اپتیکی را قطع می کند. فاصله ی کانونی در شکل ۶ با Of مشخص شده است. هر چه فاصله ی کانونی کمتر باشد، لنز قوی تر است و پرتوی ورودی به لنز را زودتر متمرکز می سازد. فاصله ی کانونی و میزان کاهش قطر پرتو به قدرت و شکل میدان مغناطیسی بستگی دارند. قدرت میدان مغناطیسی نیز بستگی به جریانی دارد که از سیم پیچ عبور می کند. این جریان بین صفر تا یک آمپر متغیر است. بنابراین می توان فاصله ی کانونی لنز را طبق رابطه ی زیر تنظیم نمود. این در حالیست که در میکروسکوپ های نوری، برای تغییر فاصله ی کانونی باید لنز را عوض کرد:

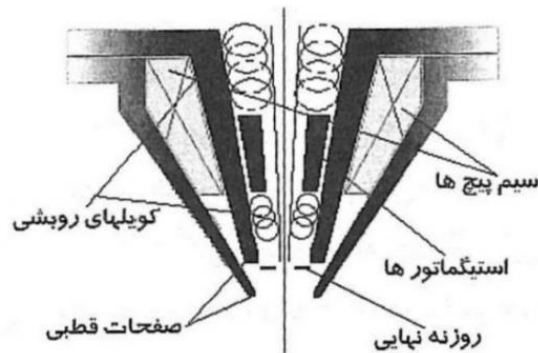
$$f = \frac{K.U}{(N.I)^2}$$

که در آن f فاصله ی کانونی، K مقدار ثابت، N تعداد حلقه های سیم پیچ و I شدت جریان عبوری از لنز می باشد. بنابراین کار کردن با لنزها بسیار ساده است، زیرا با تغییر جریان عبوری از لنز به راحتی می توان عمق تمرکز لنز را طوری تنظیم کرد که پرتوی الکترونی بر روی سطح نمونه متمرکز و به مقدار کافی نیز متمرکز شده باشد. لنزهای مغناطیسی متمرکز کننده بر حسب نیاز و قدرت میکروسکوپ الکترونی، ممکن است به صورت منفرد یا دوتایی به کار برده شوند.

لنز نهایی: مبانی روش کار لنز نهایی مشابه اصولی است که در رابطه با لنز مغناطیسی متمرکز کننده بیان شد. بخش عمده ی کاهش قطر پرتوی الکترونی در لنز نهایی اتفاق می افتد. لنز نهایی، آخرین بخش عملگر امتداد ستون اپتیکی است و تنها قطعه ی موجود بعد از لنز نهایی در ستون، روزنه ی نهایی یا روزنه ی محدود کننده است. این روزنه، یک کنترل کننده ی قطر بوده و تغییر چندانی در پرتو به وجود نمی آورد.

لنز نهایی به صورت مخروطی طراحی می شود (شکل ۷). این نوع طراحی مزایای زیر را به همراه دارد:

- ۱- پرتوهایی که پس از خروج از لنز متمرکز کننده، هنوز دور از محور اپتیکی هستند، امکان ورود به لنز نهایی را دارند. این امر منجر به افزایش قابل توجه بازده ی نهایی مخروطی، نسبت به سایر شکل های فضایی می گردد؛
- ۲- ناحیه ای از لنز که بر پرتوی الکترونی مؤثر است، در انتهای خارجی لنز قرار می گیرد. همین امر موجب می شود که کاهش قطر ناشی از تأثیر لنز نهایی، در پرتوی ارسال شده به سمت نمونه حفظ شود؛
- ۳- مسأله ی تأثیرگذاری میدان مغناطیسی لنز نهایی بر پرتوهای انتشار یافته از سمت نمونه (پس از برخورد پرتوی الکترونی) به حداقل خود می رسد. همچنین از قرار گرفتن قسمت هایی از بدنه ی لنز نهایی در مسیر پرتوی X جلوگیری می کند



شماتیک ساده ای از لنز نهایی

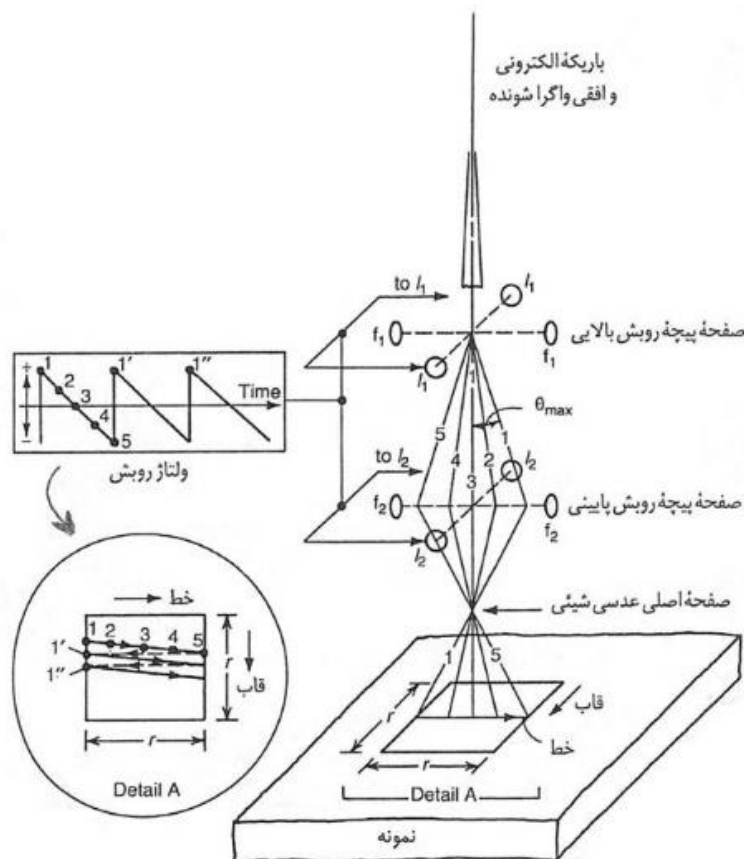
تولید پرتوی الکترونی در SEM در قسمت تفنگ الکترونی اتفاق می افتد و مکانیزم عملکرد آنها می تواند نشر ترمیونی یا نشر میدانی باشد. تنگستن به دلیل نقطه ی ذوب بالا و تابع کار کم، رایج ترین فیلامان در تفنگ الکترونی است. لانتانم هگزا باید به دلیل تابع کار کمتر، دمای کاری پایین تر و چگالی جریان انتشار بالاتر در تفنگ های الکترونی استفاده می شود. با این وجود، این نوع فیلامان نسبت به فیلامان تنگستنی گران تر بوده و به خلأ کاری بالاتری نیاز دارد. تفنگ های نشر میدانی از روشنایی و کیفیت بالاتری نسبت به تفنگ های نشر ترمیونیک برخوردارند. پرتوی الکترونی تولید شده در تفنگ های الکترونی با استفاده از لنزهای مغناطیسی متراکم و باریک می شود. با استفاده از مقدار جریان ورودی به این لنزها به راحتی می توان قدرت آنها را تنظیم نمود

۳-۱-۴ SEM: اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی - سیستم روبشگر و آشکارسازها

در مقاله قبل بررسی دو مورد از اجزاء میکروسکوپ الکترونی روبشی آغاز گردید. در این مقاله به بررسی برخی دیگر از اجزاء این میکروسکوپ پرداخته خواهد شد. SEM یک میکروسکوپ الکترونی روبشی است، بنابراین نیاز است که پرتوی الکترونی بر روی سطح نمونه روبش (حرکت) شده و نقاط مختلف آن را بررسی کند. این وظیفه بر عهده ی سیستم روبشگر در SEM است که از دو سی پیج تشکیل یافته است. علاوه بر این، به تجهیزاتی نیاز است تا پس از برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه، پرتوهای خروجی از آن به نحوی دریافت، جمع آوری و بررسی شوند. این کار توسط آشکارسازها انجام می شود. آشکارسازهای اورهارت تورنلی، نیمه هادی، رابینسون و درون لنزی از مهم ترین آشکارسازها در SEM می باشند. سیستم روبشگر و آشکارسازها موضوع مورد بحث این مقاله می باشد.

سیستم روبشگر: پس از اینکه یک پرتوی موازی با قطر مناسب تولید شد، نوبت به مرحله ی روبش می رسد. عملی که در این مرحله صورت می گیرد، زاویه گرفتن یا همان کج کردن پرتوی ساطع شده از لنزها است تا بدین ترتیب امکان انجام فرایند روبش سطح فراهم گردد. این روبش به صورت نقطه به نقطه انجام می شود تا یک خط روبش شکل گیرد و این فرایند خط به خط ادامه پیدا می کند. علاوه بر امکان کج کردن پرتو در دو جهت، یک سیستم روبش باید از قابلیت های کنترلی مناسبی برخوردار باشد تا امکان پردازش نتایج حاصل از روبش پرتو امکان پذیر باشد. پردازش موفق نتایج روبش الکترونی، تنها در سایه ی نظم در روبش امکان پذیر است که خود نتیجه ی کنترل مناسب سیستم روبش بر زوایای کج شدن پرتو می باشد.

به منظور کج کردن پرتوی الکترونی از دو سیم پیچ (scan coil) استفاده می شود که هر دو با اعمال میدان های مغناطیسی عمود بر محور اپتیکی، پرتوی الکترونی را به سمت مناسب کج می کنند. اولین سیم پیچ، زاویه ی مناسب با محور اپتیکی را ایجاد می کند و دومی آن را به سمت محور اپتیکی برمی گرداند. این عمل به نحوی انجام می شود که پرتو بتواند از روزنه ی ورودی لنز نهایی وارد منطقه ی داخلی لنز نهایی شود (سیستم پیماشگر قبل از لنز نهایی قرار دارد). در این منطقه، قطر پرتو به طور مؤثر کاهش یافته و با ادامه دادن به مسیر خود، از محور اپتیکی زاویه می گیرد. اگر تنها یک مرحله ی کج کردن پرتو وجود داشت، با زاویه گرفتن پرتو و دور شدن آن از محور اپتیکی، امکان ورود آن از روزنه ی ورودی لنز نهایی وجود نداشت و اگر هم درصدی از پرتو می توانست به آن وارد شود، علاوه بر بازده ی ناچیز عبور پرتو، کنترلی بر امتداد پرتو و زاویه ی نهایی آن وجود نداشت. اما با استفاده از طراحی دو مرحله ای سیم پیچ های روبشی، علاوه بر تعیین دقیق و نهایی زاویه ی کج شدن پرتو، قبل از ورود به لنز نهایی، بازده ی ورود پرتو به لنز نهایی بسیار بالا خواهد بود. در شکل بعد شماتیک کار سیم پیچ های روبش نشان داده شده است. در تصویر کوچک بالایی واقع در سمت چپ شکل می بینیم که یک ولتاژ دندانه اری به ای به جفت سیم پیچ های I_1-I_1 و I_2-I_2 اعمال می شود. میدان های مغناطیسی تولید شده توسط سیم پیچ ها، نیرویی اعمال می کنند که پرتوی الکترونی را از چپ به راست و در امتداد خطی که در پایین روی نمونه رسم شده است، منحرف می کند. میدان های مغناطیسی متغیر در جفت سیم پیچ های f_1-f_1 و f_2-f_2 انحراف های کوچک تری را از نقطه ی ۱ به ۱' و به ۱'' که با جزئیات در تصویر کوچک A نشان داده شده است، تولید می کنند. بنابراین پرتوی الکترونی به طور مکرر، پهنای نمونه را از چپ به راست و با الگوی شبکه ای روبش می کند که نهایتاً کل سطح قاب $r \times r$ روی نمونه را در بر می گیرد.



سیستم روبش دو مرحله ای SEM وقتی سیم پیچ های روبشی بالایی ($I_1 - I_2$)، پرتوی الکترونی را تحت زاویه ی θ منحرف می کنند، سیم پیچ های روبش پایینی ($I_2 - I_3$) آن را تحت زاویه ی θ برمی گرداند و الکترون ها به ترتیب در امتداد خط نشان داده شده، به نمونه برخورد می کنند. تصویر کوچک بالایی در سمت چپ شکل، ولتاژی دندانان ای را نشان می دهد که جریان عبوری از سیم پیچ های روبش I_1 را کنترل می کند. تصویر کوچک پایینی در سمت چپ شکل، دنباله ی نقاط روی نمونه برای مسیرهای الکترونی مختلف ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ در امتداد میکروسکوپ را نشان می دهد. سیم پیچ های روبش f_1 و f_2 انحراف پرتو برای دنباله ی نقاط ۱، ۲ و ۳ را موجب می شوند

آشکارسازها

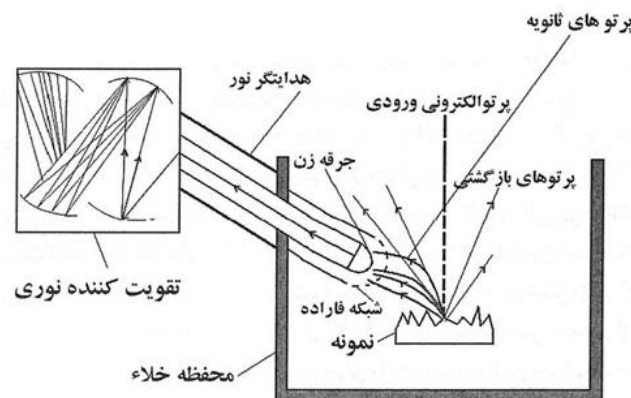
پرتوی الکترونی تولید شده در تفنگ الکترونی با طی مسیری بسیار پیچیده از میان لنزهای متمرکز کننده، سیم پیچ های روبشی و لنزهایی آماده سازی می شود. پرتوی نهایی به گونه ای است که نهایتاً دارای قطر مناسب، توزیع تراکمی خوب و حتی الامکان متقارن و دایره ای باشد. این پرتو روی سطح روبش می شود و با برخورد آن به هر واحد از سطح نمونه، واکنش متقابل پرتوی الکترونی و ماده رخ می دهد که موجب گسیل پرتوهای خاصی می گردد. برای تصویر سازی، نیاز به جمع آوری این پرتوها و ترجمه ی آنها به یک تصویر دیجیتال عموماً دو بعدی است.

می توان یک فضای بزرگ (به صورت یک نیم کره را در بالای نمونه متصور شد که پرتوهای خروجی از نمونه در آن انتشار می یابند. بنابراین اگر بخواهیم از تمامی این پرتوهای خروجی استفاده کنیم، باید تمامی این فضا پوشیده از آشکارسازها باشد که این حداقل از نظر طراحی فیزیکی دستگاه امکان پذیر نیست. بنابراین جمع آوری و آشکارسازی پرتوها کار مشکلی بوده و به طور کلی بخش کوچکی از این پرتوها برای ساخت تصویر مورد استفاده قرار می گیرند. از اینرو، برای اینکه بتوان از مقدار ناچیز پرتو جمع آوری شده، تصویر ساخت، نیاز به یک تقویت کننده ی بسیار قوی است. در این بخش انواع آشکارسازهای مورد استفاده در SEM شرح داده می شوند

آشکارساز اورهارت-تورنلی (E-T) Everhart-Thornley

تصویر شماتیکی از این آشکارساز در شکل زیر نشان داده شده است. جزء اصلی این آشکارسازها، یک جرقه زن (Scintillator) است. ماده ی تشکیل دهنده ی این جرقه زن به گونه ای است که در صورت اصابت یک الکترون پر انرژی، شروع به ساطع کردن نور می کند که البته شدت نور ساطع شده، متأثر از مقدار الکترون برخورد کرده به سطح جرقه زن می باشد. نور تولید شده پس از عبور از داخل یک هدایتگر نور (Light pipe)، وارد قسمت تقویت کننده ی نور (Photomultiplier) می شود. در اکثر جرقه زن ها، حداقل انرژی لازم برای الکترون اصابت کننده، ۱۰ تا ۱۵ کیلو الکترون ولت است که البته اگر انرژی الکترون اصابت کرده از این مقدار کمتر باشد، جرقه زنی انجام نشده و نور ساطع نمیگردد. در عمل، اگر گستره ی انرژی پرتو الکترونی ورودی عمدتاً بیش از ۲۰ الکترون ولت باشد، بخش عمده ای از پرتوی الکترونی بازگشت یافته از نمونه، قدرت جرقه زنی را دارد. با اینحال، معمولاً الکترون های پرتوی ثانویه بسیار کم انرژی تر از ارقام مذکور هستند و بنابراین به آشکارساز این الکترون ها، ولتاژ مثبتی معادل با ۱۲ کیلو ولت اعمال می شود. در اثر این ولتاژ، الکترون ها قبل از برخورد به جرقه زن شتاب می گیرند و با انرژی کافی به آن برخورد نموده و نور تولید می کنند. جرقه زن توسط یک شبکه ی فلزی که به آن «شبکه ی فاراده» گفته می شود، احاطه شده است. این شبکه فلزی در ولتاژی بین ۵۰- تا ۲۵۰+ ولت نگه داشته می شود که به آن «ولتاژ جمع کننده» گفته می شود. وجود شبکه ی فلزی با قابلیت تغییر ولتاژ در یک بازه ی حدود ۳۰۰ ولتی می تواند دو تأثیر مهم داشته باشد: (۱) از تأثیر گذاری ولتاژ بسیار بالای جرقه زن (۱۲۰۰۰ ولت جهت شتاب دهی به الکترون های

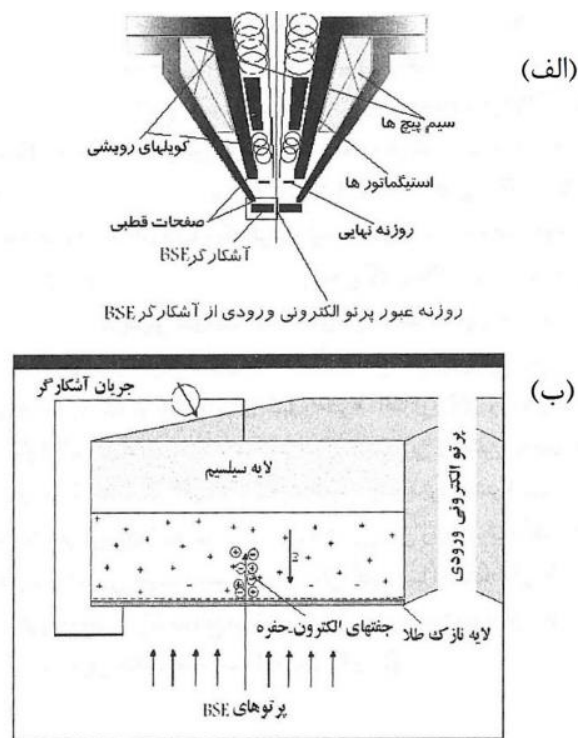
ثانویه) بر پرتوی الکترونی جلوگیری کند و (۲) منجر به جذب انتخابی (ثانویه یا برگشتی) پرتوی الکترونی نمونه، به سمت جرقه زن شود. لذا با اینکه عموماً آشکارساز به طور دقیق مقابل نمونه قرار نمی گیرد، اما از بازدهی جذب مناسبی برخوردار است.



آشکارساز اورهارت-تورنلی

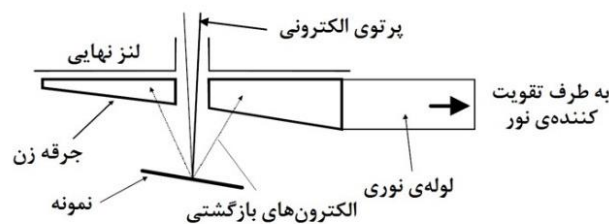
هرچند که در آشکارساز E-T مقداری از الکترون های برگشتی نیز جمع آوری می شوند، اما بازدهی این کار بسیار کم است. بر این اساس، همه ی میکروسکوپ های الکترونی به انواع آشکارسازهای مخصوص پرتوی الکترونی برگشتی مجهز هستند که در ادامه توضیح داده می شود.

آشکارسازهای نیمه هادی: اساس کار آشکارسازهای نیمه هادی یا همان آشکارسازهای حالت جامد (Solid State Detectors)، ایجاد تعداد بسیار زوج های «الکترون-حفره»، با ورود یک الکترون پرنرژی به یک ماده ی نیمه هادی است. در این شرایط، اگر دو الکترون به دو طرف قطعه ی نیمه هادی وصل شده و توسط یک مدار خارجی پتانسیلی بین دو الکترون ایجاد شود، آنگاه الکترون های آزاد به سمت الکترون مثبت جذب می شوند و همزمان با این پدیده حفره ها نیز در جهت عکس الکترون ها حرکت خواهند کرد. لذا جریانی به وجود می آید که در مدار خارجی قابل مشاهده است. اگر جریان مذکور به نحوی مناسب تقویت شود، می تواند به صورت یک سیگنال تصویری درآید. در این نوع آشکارساز، هر چه انرژی الکترون برخورد کننده بیشتر باشد، تعداد جفت های «الکترون-حفره» بیشتر و در نتیجه جریان ایجاد شده نیز قوی تر خواهد بود. به بیان دیگر، آشکارسازهای مذکور به مقدار انرژی الکترون های ورودی حساس هستند و به همین دلیل نمی توانند برای الکترون های کم-انرژی ثانویه مفید باشند. اثر الکترون های ثانویه در آشکارساز E-T نیز، با وجود انجام عملیات شتاب دهی، بسیار ناچیز و مستلزم حساسیت بسیار بالای آشکارساز می باشد. لذا آشکارسازهای نیمه هادی عموماً در آشکارسازی الکترون های برگشتی مورد استفاده قرار می گیرند. طراحی از آشکارسازهای نیمه هادی در شکل زیر نشان داده شده است. در این آشکارسازها می توان از تراشه های نیمه هادی دایره ای شکل با قطر ۲۵ میلیمتر یا حتی بیشتر استفاده نمود. این تراشه ها که وسط آنها روزنه ای برای عبور پرتو اولیه وجود دارد، معمولاً در انتهای ستون، در بالای نمونه و در نزدیک ترین جای ممکن نسبت به نمونه کار گذاشته می شوند. در چنین شرایطی، زاویه ی فضایی شکل گرفته در حین جمع آوری الکترون های برگشتی بسیار نزدیک به نیم کره خواهد بود و از این نظر، آشکارسازهای نیمه هادی از بازدهی بالاتری نسبت به آشکارسازهای E-T برخوردارند. علاوه بر این، هزینه ی ساخت و نگهداری آشکارسازهای نیمه هادی بسیار پایین تر از آشکارسازهای E-T است، زیرا اصلی ترین قطعه ی مورد نیاز آن تنها یک تراشه ی نیمه هادی است. معایب آشکارسازهای نیمه هادی، نیاز به انرژی تحریک بالا و نیز موضوع کیفیت و سرعت پایین تقویت کننده های مورد استفاده برای آنهاست.



شماتیک آشکارساز نیمه هادی: (الف) محل قرار گرفتن، (ب) جزئیات عملکرد و اجزای آشکارساز

آشکارسازهای رایبسنون: ساختار آشکارسازهای رایبسنون بسیار شبیه به آشکارسازهای E-T بوده و مشابه آنها از بخش های اصلی: جرقه زن (معمولاً از جنس پلاستیک)، هدایتگر نوری و تقویت کننده ی نوری تشکیل شده است. سطح آشکارگرهای مذکور، بسیار وسیع تر از آشکارسازهای حالت جامد است و اندازه ی نسبتاً بزرگ این نوع آشکارسازها منجر به محدود کردن فاصله ی کاری شده و معمولاً جلوی رسیدن پرتوی X به آشکارساز آنالیزگر را می گیرد (آشکارساز آنالیزگر، آنالیز شیمیایی نمونه را به عهده دارد). بنابراین معمولاً برای انجام آنالیز نیاز به دور کردن آشکارساز مذکور از امتداد ستون است. مزیت آشکارساز مورد بحث (مشابه آنچه در رابطه با آشکارساز E-T گفته شد)، زمان پاسخ کوتاه آن است که تهیه ی تصاویر BSE در مد تلوزیون نیز امکان پذیر می سازد. آشکارساز رایبسنون معمولاً در بررسی نمونه های بیولوژیکی و به طور کلی غیرصلب (در میکروسکوپ های الکترونی روبشی محیطی (ESEM: Environmental Scanning Electron Microscope) مورد استفاده قرار می گیرد. در شکل زیر یک نوع آشکارساز رایبسنون ساده نشان داده شده است.

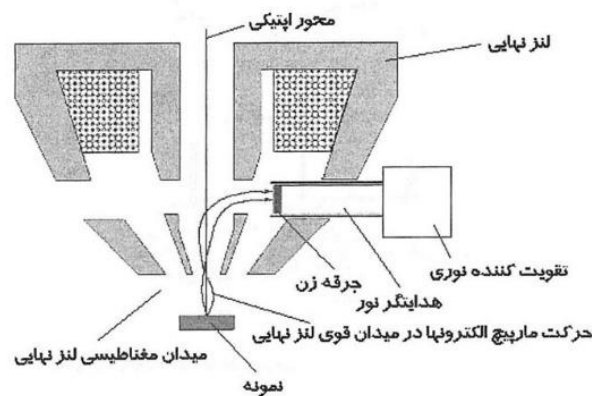


شماتیک آشکارساز رایبسنون ساده

آشکارسازهای درون لنزی (Through the Lens (TTL) detectors)

آشکارسازهای درون لنزی که شماتیک ساده ای از آنها در شکل آورده شده است، بیشتر در میکروسکوپ های الکترونی روبشی مجهز به تفنگ های الکترونی پر قدرت نشر میدانی به کار می روند. در این میکروسکوپ ها، لنز نهایی دارای میدان مغناطیسی بسیار قوی است و خطای کروی در آن به حداقل خود رسانده خواهد شد (انواع خطاها در بخش های بعد شرح داده خواهند شد)

روش عملکرد این آشکارساز به این صورت است که بخش عمده ای از پرتوهای ثانویه ی ساطع شده از سوی نمونه، تحت اثر میدان مغناطیسی بسیار قوی لنز نهایی شروع به حرکت مارپیچ به سمت بالا (داخل ستون) نموده و به یک آشکارساز از نوع جرقه زن- هدایتگر نوری و تقویت کننده ی نوری که در داخل لنز کار گذاشته شده است، برخورد می کنند. این سیستم بازده ی بسیار بالایی در جمع آوری پرتوهای ثانویه دارد، اما فاصله ی کاری در آن نسبتاً کم است که خود منجر به محدودیت هایی در شکل و اندازه ی نمونه می شود.



وظیفه ی سیستم روبشگر، حرکت دادن پرتوی الکترونی بر روی سطح نمونه است که توسط دو سیم-پیچ انجام می شود. علت استفاده از دو سیم پیچ به جای یک سیم پیچ، دستیابی به کنترل، دقت و بازده ی بالاتر است. برای دریافت و ترجمه ی پرتوهای گسیل شده از نمونه از آشکارسازها استفاده می شود. علاوه بر این، تقویت پرتوهای دریافت شده، جهت دستیابی به تصویری با کیفیت بهتر، به وسیله ی تقویت کننده ها انجام می شود. آشکارساز اورهارت- تورنلی E-T که رایج ترین آشکارساز است، بیشتر برای کار با الکترون های ثانویه استفاده می شود و از دیگر آشکارسازهایی چون نوع نیمه هادی، رابینسون و درون لنزی برای الکترون های برگشتی استفاده می شود. آشکارساز E-T و رابینسون مبنای سیستم جرقه زن و تقویت کننده عمل می کنند، در حالیکه اساس عملکرد آشکارساز نیمه هادی، زوج های الکترون- حفره و جریان حاصل از آنها می باشد.

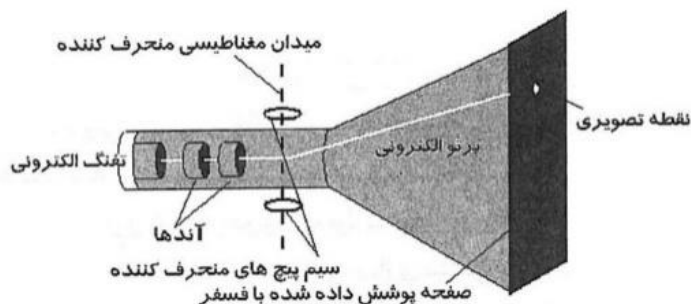
۴-۱-۴ SEM: سیستم های تصویرسازی و خلأ، و خطاها در میکروسکوپ الکترونی روبشی

پس از جمع آوری پرتوهای نشر شده از نمونه توسط آشکارسازها، نوبت به تشکیل تصویر با استفاده از آنها می رسد. این کار وظیفه ی سیستم تصویرسازی است. علاوه بر این، یک بخش مهم میکروسکوپ، سیستم خلأ آن می باشد. ستون میکروسکوپ به دلایل مختلفی باید به خلأ کافی برسد که این کار توسط پمپ های مربوطه انجام می شود. همچنین یکی از موضوعات مهم در میکروسکوپ ها، خطاهایی است که باعث می شوند تصویر از آنچه که از نظر تئوری انتظار می رود انحراف داشته باشد. سیستم تصویرسازی، سیستم خلأ و خطاهای موجود در دستگاه SEM در ادامه شرح داده خواهند شد.

سیستم تصویرسازی

سیستم تصویر برداری در SEM بر استفاده از لوله ی پرتوی کاتدی (Cathode Ray Tube) CRT مبتنی است. تصویرسازی به این روش در کلیه ی سیستم های تصویری مانند انواع تلویزیون ها و مانیتورها رایج بوده است و تا قبل از ابداع تکنولوژی نمایش مبتنی بر استفاده از کریستال مایع (Liquid Crystal Display) LCD، از عمومیت گسترده ای برخوردار بوده است. شماتیک لوله های پرتوی کاتدی مورد استفاده در تلویزیون ها و صفحه های نمایش در شکل زیر آورده شده است. لوله ی پرتوی کاتدی، یک محفظه ی استوانه ای تحت خلأ است که در آن، تصویر با استفاده از تهییج نقاط مختلف یک صفحه ی فسفرسنت با انرژی مختلف ایجاد می گردد. با دقت در شکل ۱ که نشانگر اجزای مختلف یک لوله ی پرتوی کاتدی

تصویرساز است، به عبارت های آشنایی در مقوله ی میکروسکوپ الکترونی برخورد می کنیم: تفنگ الکترونی، سیم پیچ های منحرف کننده و پرتوی الکترونی. لذا به خوبی می توان کاربرد CRT در تصویرسازی توسط SEM را متصور شد. با اینحال یک مشکل اساسی در سر راه استفاده از CRT به طور مستقیم، در تصویرسازی در SEM، وجود دارد و آن انرژی کم پرتوهای الکترونی به دست آمده از نمونه (خصوصاً پرتوهای الکترون های ثانویه) نسبت به انرژی مورد نیاز برای تهییج صفحه ی فسفرست (مورد استفاده در CRT) است. بنابراین پیش از برخورد پرتوی الکترونی ناشی از نمونه به صفحه ی فسفرست، نیاز به مراحل است که در ادامه شرح داده می شوند.



با برخورد پرتوی الکترونی ساطع شده از نمونه به جرقه زن، فوتون های نور تولید می شوند. انرژی هر یک از فوتون ها با انرژی پرتوی الکترونی برخورد کرده با آشکارساز متناسب است. فوتون های مذکور توسط هدایتگر نوری به داخل تقویت کننده ی نوری (که در خارج از محفظه ی خلأ دستگاه قرار دارد) هدایت شده و در آنجا با شدت بالایی در مراحل متعدد تقویت می شوند. پس از این مرحله، فوتون های نوری تقویت شده، با حفظ نسبت انرژی متناسب با انرژی پرتوی الکترون برخورد کرده به جرقه زن، وارد بخش تولید سیگنال الکتریکی می شود. این کار توسط یک فوتو کاتد انجام می گیرد. در این مرحله، مجدداً نور به الکترون تبدیل شده و با برخورد به صفحه ی فسفرست، موجب ایجاد نقاط تصویری قابل مشاهده بر روی صفحه ی نمایش دستگاه می گردد.

بنابراین ایجاد یک تصویر بر روی CRT نیاز به تعیین و کنترل دو عامل دارد:

۱- شدت پرتوی الکترونی ۲- محل برخورد الکترون به صفحه ی فسفرست

بنابراین شدت سیگنال الکتریکی (پرتوی الکتریکی) برخورد کننده به صفحه ی فسفرست، بر مبنای شدت پرتوی الکترونی ساطع شده از نمونه و در آشکارساز تعیین می گردد. بعلاوه، محل این سیگنال، دقیقاً منطبق بر محل ساطع شدن الکترون از نمونه در قاب تصویر بر روی نمونه است. به عبارت دیگر، متناظر با هر نقطه بر روی نمونه، نقطه ای بر روی CRT ایجاد می شود.

اندازه ی CRT ثابت است و از آنجا که هر نقطه بر روی نمونه، نقطه ی نظیری بر روی CRT دارد، با کاهش اندازه ی قاب تصویر یا همان مساحت روبش بر روی نمونه، می توان بزرگنمایی را افزایش داد و بالعکس. چندرسانه ای ۱ روبش پرتوی الکترونی و تشکیل تصویر در دو بزرگنمایی مختلف را نمایش می دهد. لازم به ذکر است که هر چه ذرات پوشش فلورسنت صفحه ی CRT ریزدانه تر باشد، قدرت تفکیک بهتر خواهد بود. همچنین برای اینکه تصویری با کیفیت مناسب حاصل شود باید افزایش زمان تقویت کننده ویدئویی چندین برابر کوچکتر از زمان لازم برای حرکت پرتوی الکترونی روی اجزای نمونه مورد بررسی باشد و نیز اندازه ی اجزای تصویر بزرگنمایی شده نباید از محدوده ی قدرت تشخیص چشم انسان (۰.۲ میلیمتر) کوچکتر باشد.

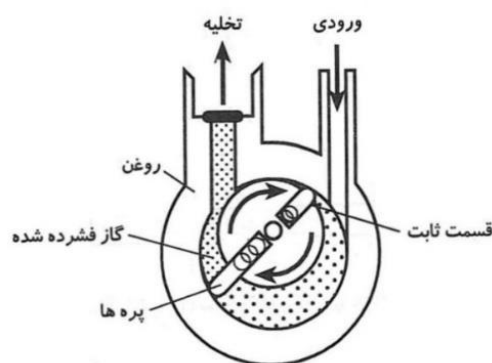
سیستم خلأ

علت اصلی نیاز به برقراری خلأ در سیستم های الکترونی و به خصوص میکروسکوپ های الکترونی از یک تفاوت عمده ی نور و پرتوی الکترونی نشأت می گیرد. الکترون ها در محیط های گازی به شدت پراکنده می شوند، درحالیکه پراکنده شدن نور در محیط های مشابه، بسیار کمتر از الکترون است. شدت پراکنده شدن الکترون ها در محیط های گازی آنقدر زیاد است که لازم است تمام مسیرهای اپتیکی در میکروسکوپ الکترونی تا فشاری کمتر از 10^{-10} پاسکال خلأ شوند. پراکنده شدن الکترون ها در شرایط خلأ نامناسب باعث کاهش قدرت تفکیک و وضوح تصویر می گردد. علاوه بر این، با توجه به دمای بسیار بالای فیلامان های ترمیونی و حساسیت شدید فیلامان های نشر میدانی به حضور اکسیژن و سایر مواد گازی، نیاز به کاهش شدید فشار گاز توسط سیستم های خلأ و کنترل حضور مواد گازی اجتناب ناپذیر است. پایین بودن خلأ در میکروسکوپ های الکترونی باعث تخلیه ی الکتریکی ناگهانی در طول مسیر اپتیکی و همچنین آلودگی نمونه و تجهیزات موجود می گردد.

سیستم خلأ میکروسکوپ های الکترونی نیز با پیشرفت های زیادی همراه و یکی از ارکان مهم تجاری شدن این میکروسکوپ-ها بوده است. از عمومی ترین تجهیزات ایجاد خلأ بالا در میکروسکوپ های الکترونی روبشی، پمپ های چرخشی (Rotary Pump) مکانیکی هستند که خلأ اولیه را ایجاد می کنند. به منظور ایجاد خلأ نهایی در سیستم، پمپ مکانیکی مذکور به همراه پمپ های قوی تر توربومولکولی (Turbo Molecular Pump) یا پمپ های نفوذی (Diffusion Pump) به کار می روند.

پمپ های مکانیکی چرخشی

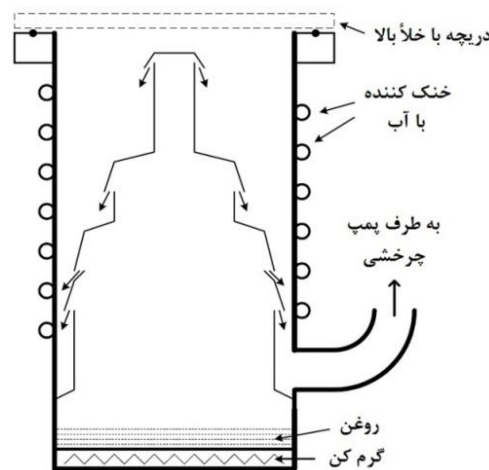
پمپ های چرخشی که به پمپ های پره ای نیز مشهورند، با اعمال فشار روغن بر یک پره ی خارج از مرکز کار می کنند که با چرخش پره ی مذکور جابجایی ساده ی هوا انجام می گیرد. نتیجه ی کار این پمپ، ایجاد خلأ ضعیفی در حدود 10^{-2} تور می باشد. شماتیکی مقطع این پمپ در شکل زیر نشان داده شده است.



سطح مقطع یک پمپ مکانیکی چرخشی

پمپ های نفوذی

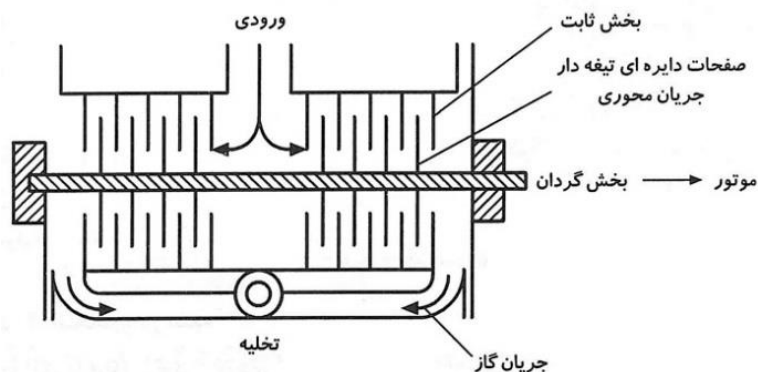
پمپ نفوذی مستقیماً در زیر ستون SEM قرار می گیرد و مرحله ی نهایی ایجاد خلأ را به پشتیبانی پمپ مکانیکی انجام می دهد. شماتیک این پمپ در شکل ۳ نشان داده شده است. حداکثر خلأ ایجاد شده توسط پمپ های نفوذی 10^{-5} تور می باشد.



سطح مقطع یک پمپ نفوذی

در پمپ های نفوذی از بخار روغن در ایجاد خلأ استفاده می شود که این امر منجر به باقی ماندن مقادیر بخار روغن در محفظه می شود. بخار روغن مورد استفاده در پمپ نفوذی، معمولاً روی کلیه ی سطوح در تماس محفظه ی خلأ و نمونه رسوب می نماید. با انجام عملیات روبش الکترونی بر روی سطح نمونه و ایجاد امکان افزایش دما، در نواحی بسیار کوچک قاب تصویری بر روی نمونه، روغن مذکور سوخته و منجر به ایجاد دوده در سطح نمونه می شود. بعلاوه، وجود روغن در محفظه، منجر به خطا در تعیین کربن نمونه توسط آنالیز گر های همراه SEM می شود.

پمپ های توربو مولکولی: این نوع پمپ ها از اهمیت بالایی برخوردارند، زیرا توانایی بالایی در به حداقل رساندن آلودگی در SEM دارند. این موضوع خصوصاً هنگامی که دقت بالایی در آنالیز عناصر موجود در نمونه نیاز باشد اهمیت پیدا می کند. نمونه ای از پمپ های توربو مولکولی در شکل نشان داده شده است. تنها محدودیت این پمپ ها نسبت به پمپ های نفوذی، قیمت بالای آنها می باشد.

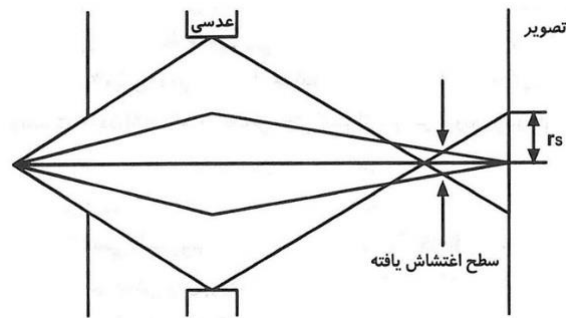


سطح مقطع یک پمپ توربو مولکولی

خطاهای لنزهای الکترونی: وقتی که از یک لنز دستی برای بزرگنمایی یک جسم خاص استفاده می شود، فرض بر این است که هر نقطه ی تصویر، به وسیله ی لنز، از یک نقطه ی جسم نشأت گرفته است. در مواجهه با بزرگنمایی هایی کم برای مقاصد عملی در چنین لنزهایی، این فرض به قوت خود باقی است. اما در میکروسکوپ های الکترونی که لنزها با هم تلفیق شده و بزرگنمایی قابل توجهی ایجاد می نمایند، فرض «نقطه تصویر-نقطه جسم» به میزان کارکرد مناسب وابسته است. این امر نیز دور از حقیقت نیست که معمولاً لنزها (شیشه ای یا مغناطیسی) دارای انحرافات هستند. در تصویرسازی نقطه به نقطه، خطاها کم ترند، اما واقعیت تصویرسازی به صورت نقطه به صفحه (دایره ای) است. بنابراین با توجه به مقدار خطای لنز، هر نقطه از جسم به صورت یک صفحه ی دایره ای شکل (Disc) تصویر می شود. این صفحه به «صفحه ی آشفستگی» (Disc of Confusion) یا صفحه

ی اغتشاش یافته معروف است. در ادامه به تشریح برخی از خطاها یا عیوب لنزهای مغناطیسی با ذکر منشأ خطاها و اثر آن بر پرتوی الکترونی پرداخته می شود

خطای کروی: این خطا هنگامی بروز می نماید که قدرت میدان در عرض فاصله ی لنز متغیر باشد. همانطور که در شکل بعد ملاحظه می شود، در صورت وجود خطای کروی، میزان کج شدن و انحراف دورترین الکترون ها نسبت به محور لنز بیشتر از الکترون های نزدیک تر است. با نصب یک صفحه ی شکاف دار یا روزنه در مقابل پرتوهای ورودی می توان خطای کروی را به حداقل رسانید. افزایش قدرت میدان نیز قادر است از میزان خطای کروی بکاهد. صرف نظر از این توضیحات، خطای کروی به عنوان یک محدودیت در استفاده از میکروسکوپ الکترونی برای ایجاد تصویر از جزئیات نمونه های بسیار ریز است.



خطای کروی در یک لنز مغناطیسی

خطای رنگی

همانطور که از نام آن نیز مشخص است، خطای رنگی به امکان غیر تک رنگ شدن پرتوهای روشن کننده یا انرژی منتشر شده از الکترون ها مرتبط می شود. در صورت بروز حالت های زیر ممکن است عیب رنگی افزایش یابد:

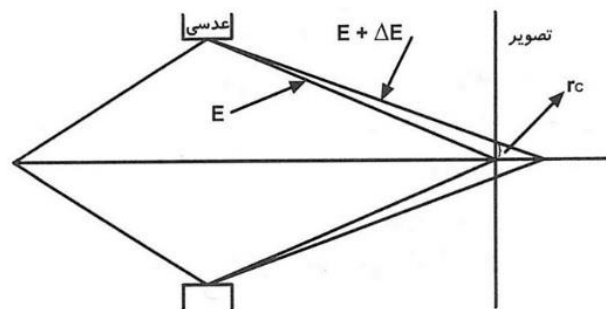
- همه ی الکترون ها، پرتاب کننده ی الکترون را با همان سرعت اولیه ترک نکنند؛
- وسایل پایدار کننده ی ولتاژ بالا ناکافی بوده و یا خوب عمل نکنند (در این صورت فاصله ی کانونی لنز متغیر خواهد

بود)؛

- جریان سیم پیچ ها به درستی کنترل نشوند (که باعث تغییر مقدار فاصله ی کانونی می شود)؛

- هنگام برخورد یا عبور الکترون ها به نمونه، تلفات انرژی وجود داشته باشد.

در شکل زیر شمایی از خطای رنگی نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، اختلاف انرژی در پرتوها باعث ایجاد عدم تطابق و تمرکز در نقطه ی مشترک شده است. با کم شدن فاصله ی کانونی لنز نهایی و افزایش ولتاژ شتاب دهنده، ضمن افزایش توان تفکیک، خطای رنگی کاهش می یابد



خطای رنگی در یک لنز مغناطیسی

همراه با خطای رنگی، اثری به نام «اثر پر کردن فضای خالی» (Space-Charge Effect) وجود دارد و پاسخ دهنده ی این سؤال است که چه مقدار الکترون ها می توانند بدون رانش متقابل (Mutual Repulsion) در یک نقطه ی کانونی متمرکز شوند. وقتی چگالی پرتوی الکترونی کم است، این اثر قابل اغماض می باشد. اما در چگالی بالای الکترون ها، این امر باعث تلفات سرعت و در نتیجه تغییر طول موج می شود.

آستیگماتیسم

در میکروسکوپ ها فرض بر این است که لنز ها با تقارن کامل تهیه شده اند. اما هرگونه انحراف از میدان های مغناطیسی متقارن کامل، باعث ایجاد تصویر یک نقطه از جسم به صورت خط یا رگه خواهد شد. بنابراین سعی سازندگان لنز بر این است که با طراحی مناسب، ماشینکاری و ساختمان صحیح لنزهای مغناطیسی و قطعات قطب های آنها، خطای آستیگماتیسم را به حداقل برسانند. هر چند به دلیل افزایش آلودگی در حین کارکرد معمولی میکروسکوپ از تکه های قطب لنز و روزنه ها ممکن است این خطا افزایش یابد. این آلودگی ها از خود نمونه و سیستم خلأسازی نیز می توانند ناشی شوند.

تصویر در SEM با استفاده از لوله ی پرتوی کاتدی CRT و بر روی صفحه ی فسفرسنت تشکیل می شود. از تقویت کننده جهت تقویت شدت پرتوهای گسیل شده از نمونه استفاده می شود. محل برخورد پرتوی الکترونی به صفحه ی فسفرسنت و شدت آن، تصویر را نقطه به نقطه شکل می دهد. به عبارت دیگر، هر نقطه روی تصویر متناظر با یک نقطه روی نمونه است. برای اینکه SEM بتواند عمل کند محیط داخل ستون اپتیکی باید کاملاً خلأ باشد تا اولاً پرتوی الکترونی با برخورد به مولکول های هوا و دیگر گازها دچار پراکندگی نشوند و دوماً فیلانمان هایی که در دمای بالا عمل می کنند اکسید نشوند. برای دستیابی به خلأهای پایین 10^{-2} تور از پمپ چرخشی و برای خلأهای بالاتر از پمپ های نفوذی و توربو مولکولی استفاده می شود. خطاها در میکروسکوپ باعث می شوند که تصویر از حالت ایده آل خارج و به طور مثال هر نقطه به یک دیسک مبدل شود. مهم ترین خطاها، خطای کروی، رنگی و آستیگماتیسم می باشند. برای کاهش هر چه بیشتر این خطاها می توان راهکارهایی چون استفاده از روزنه ی مناسب، کم کردن فاصله ی کانونی لنز، افزایش ولتاژ شتاب دهنده و طراحی دقیق لنز ها را به کار گرفت.

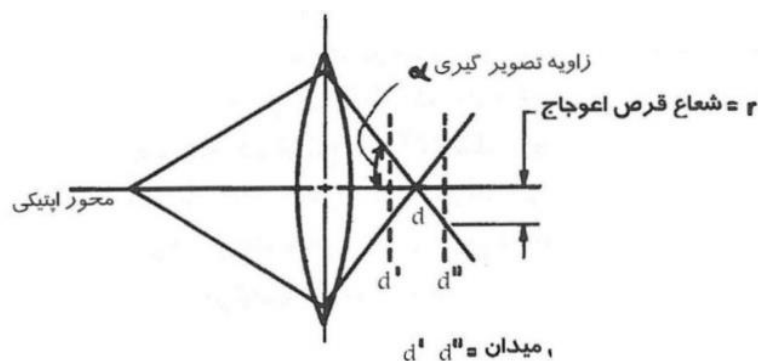
SEM ۵-۱-۴: شاخص های کلیدی، آماده سازی نمونه و مزایا، محدودیت ها و کاربردها در SEM

نمونه ی مورد مطالعه در SEM، مانند تمامی روش های میکروسکوپی دیگر باید ویژگی هایی داشته باشد که مهم ترین آنها ابعاد محدود و صلب بودن نمونه است. برای بررسی نمونه ها با میکروسکوپ SEM باید آنها را آماده سازی کرد. رسانا بودن سطح نمونه شرط لازم نمونه است تا بتوان آن را مورد بررسی قرار داد. به همین جهت، برای نمونه های نارسانا، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می شود. انجام مطالعات میکروسکوپی با SEM مزایای بسیاری چون عمق میدان بالا، بزرگنمایی و حد تفکیک زیاد، متنوع بودن نتایج، دستیابی به تصاویر سه بعدی و ... را به همراه دارد که باعث گردیده کاربردهای گسترده ای در علوم مختلف فیزیک، شیمی، زمین شناسی، کشاورزی، صنایع غذایی، پزشکی و مهندسی مواد، نساجی، عمران، مکانیک، بیوفناوری و نانوفناوری داشته باشد.

شاخص های کلیدی در SEM

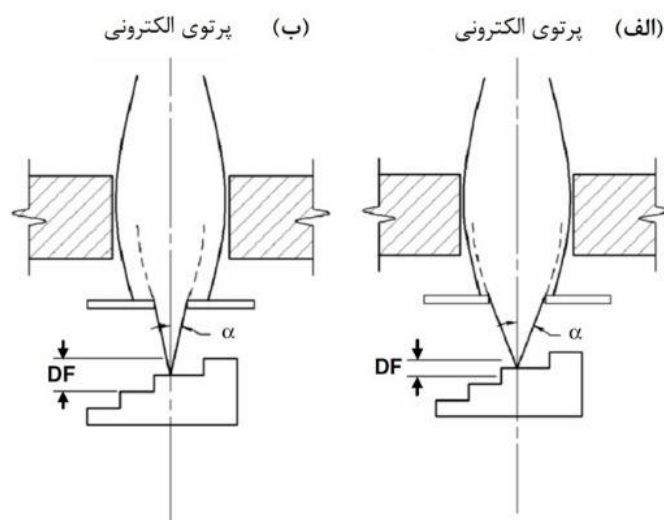
عمق میدان (Depth of Field)

عمق میدان بزرگ یکی از مزایای SEM می باشد. عمق میدان فاصله ای است که می توان جسم را درون آن جابجا کرد، بدون آنکه چشم، تغییری در کیفیت تصویر آن تشخیص دهد و بتوان به طور همزمان تصویر واضحی از آن تهیه نمود. در شکل زیر، عمق میدان با $d'd$ مشخص شده است.

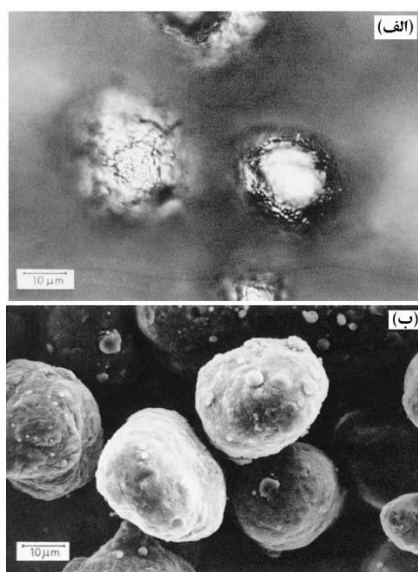


شماتیک ساده ی عمق میدان در یک لنز (نقص ها در نظر گرفته نشده اند)

عمق میدان در SEM ها، در بزرگنمایی های کمتر، بسیار بیشتر است. به طور مثال، عمق میدان در بزرگنمایی های زیر ۲۰، حدود ۲ میلیمتر است. بعلاوه، در یک بزرگنمایی ثابت، عمق میدان یک SEM بیش از ۱۰۰ برابر عمق میدان میکروسکوپ نوری است. شکل زیر به خوبی اثر عمق میدان بالای یک SEM را در تهیه ی تصویر نشان می دهد. جهت افزایش عمق میدان می توان از دو

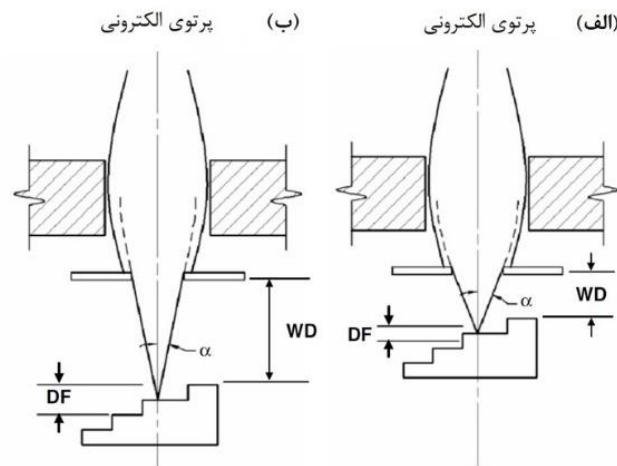


روش استفاده نمود: (۱) کاهش اندازه ی روزنه ی نهایی با استفاده از روزنه های ریزتر (شکل ۳) و (۲) افزایش فاصله ی سطح نمونه با لنز نهایی که منجر به کاهش زاویه ی تصویرسازی می گردد.



اثر عمق میدان در تهیه ی تصاویر در (الف) میکروسکوپ نوری و (ب) SEM (ملاحظه می شود که در SEM به دلیل عمق میدان بالاتر به تصاویر بسیار بهتری می توان دست یافت. ذرات از جنس آلایژ آلومینیوم هستند که به روش انجماد سریع تولید شده اند

اثر اندازه ی روزنه ی نهایی بر عمق میدان: روزنه ی کوچکتر (الف) عمق میدان بیشتری را نسبت به روزنه ی بزرگتر (ب) فراهم می کند.



اثر فاصله ی سطح نمونه با لنز نهایی بر عمق میدان: فاصله ی کاری کمتر (الف) عمق میدان کمتری را نسبت به فاصله ی کاری بزرگتر (ب) فراهم می کند

قدرت تفکیک (Resolution)

طبق تعریف، قدرت تفکیک عبارت است از حداقل فاصله ی دو نقطه ی غیر مشابه (با خصوصیت تصویری متفاوت (Separate Features)) از نمونه که به صورت دو نقطه ی متفاوت (قابل تشخیص) بر روی تصویر دیده می شود. قدرت تفکیک در میکروسکوپ ها با رابطه ی زیر بیان می شود.

$$r = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \alpha}$$

که در آن λ طول موج پرتوی تصویرساز، μ ضریب شکست محیط تصویر و α زاویه ی تصویرسازی می باشد. به کمک این رابطه به خوبی می توان قدرت تفکیک میکروسکوپ های نوری و الکترونی را مقایسه نمود. زاویه ی تصویرگیری در میکروسکوپ های الکترونی بسیار کمتر از میکروسکوپ های نوری است و از همه مهم تر طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتوهای نور مرئی می باشد (طول موج فوتون های نور مرئی ۳۹۰ تا ۷۵۰ نانومتر و طول موج رایج در میکروسکوپ های الکترونی کمتر از ۰.۰۶ نانومتر است. این مقدار با افزایش ولتاژ شتاب دهنده ی میکروسکوپ الکترونی کاهش پیدا میکند). با توجه به اثر بسیار بزرگ تفاوت طول موج پرتوهای نوری و الکترونی، اثر تغییرات ضریب شکست ناچیز خواهد بود. بنابراین قدرت تفکیک میکروسکوپ الکترونی بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری است. لازم به ذکر است که قدرت تفکیک همواره از قطر پرتوی الکترونی ورودی بزرگتر می باشد. الکترون های ثانویه دارای حد تفکیک بسیار بالایی هستند که علت این ویژگی این است که فضایی که الکترون های ثانویه از آن خارج می شوند، تقریباً برابر قطر پرتوی الکترونی اولیه است. به علت حد تفکیک کوچکتر الکترون های ثانویه، در بزرگنمایی های بسیار بالاتر از تصاویر الکترون های ثانویه استفاده می شود

بزرگنمایی (Magnification)

در میکروسکوپ های نوری، لنزها در مسیر پرتوهای عبور یافته یا منعکس شده از سطح نمونه قرار گرفته و با تغییر زاویه حرکت پرتو و به دنبال آن تغییر محل تقاطع پرتوها، منجر به بزرگنمایی می شوند. این موضوع در مورد لنز شیء در میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز صادق است. اما در SEM اینطور نیست. نکته ی بسیار مهم و جالب در رابطه با مکانیزم بزرگنمایی در SEM، این است که لنزها تنها مشخصات پرتوی الکترونی اولیه را تنظیم می کنند و بر مشخصات پرتوهای ساطع شده از نمونه تأثیری ندارند. از اینرو می توان گفت که لنزها در بزرگنمایی تصاویر SEM تأثیر مستقیمی ندارند. با این وجود باید به خاطر داشت که قطر و سایر مشخصات پرتوهای ساطع شده از نمونه متأثر از پرتوی الکترونی اولیه است که توسط لنزهای تعبیه شده در ستون اپتیکی آماده سازی شده است.

مکانیزم بزرگنمایی در میکروسکوپ الکترونی، درواقع نتیجه یک نسبت هندسی بوده و بر اساس رابطه زیر قابل محاسبه

است

$$M = \frac{L_{\text{CRT-Raster}}}{L_{\text{Sample-Raster}}}$$

که در آن، بزرگنمایی عبارت است از نسبت طول خط تصویری CRT به طول خط تصویری روی نمونه (یا نسبت ضلع مربع تحت اثر پرتو (روی نمونه) به ضلع مربع (CRT) با توجه به ثابت بودن مشخصات CRT به عنوان یک عامل سخت افزاری، با کاهش اندازه ی مربع تحت اثر پرتو (که به آن قاب تصویر (Frame Store) می گویند)، می توان بزرگنمایی را افزایش داد. بنابراین بزرگنمایی در SEM به وسیله ی جریان سیم پیچ های روبش X و Y مشخص می شود. به عنوان مثال اگر پرتوی الکترونی، سطحی به اندازه ی ۱۰ در ۱۰ میکرومتر مربع را روی نمونه روبش کند و تصویر روی CRT، ۱۰۰ در ۱۰۰ میلیمتر مربع باشد، بزرگنمایی خطی ۱۰ هزار برابر خواهد بود. حال اگر بخواهیم بزرگنمایی خطی را به ۱۰۰ هزار برابر برسانیم، با توجه به ثابت بودن سخت افزاری ابعاد CRT، باید سطح روبش شده توسط پرتوی الکترونی را به مربعی با اضلاعی به اندازه ی ۰٫۱ میکرومتر کاهش دهیم. ممکن است به جای بزرگنمایی خطی از بزرگنمایی سطح و به جای استفاده از نسبت طول ها از نسبت مساحت ها استفاده شود

خصوصیات نمونه های SEM

در اکثر SEM ها، نمونه ها بر روی یک نمونه گیر متصل به یک پایه نصب می شوند و به طور مستقیم یا پس از عبور از یک محفظه ی میانی، وارد محفظه ی اصلی می شوند. ابعاد نمونه با توجه به ابعاد هندسی محفظه و تجهیزات سخت افزاری عملیات روبش و آشکارسازی محدود می شود. این محدودیت ابعادی از جهت X، Y و Z وجود دارد که البته میزان این محدودیت به مدل دستگاه بستگی دارد. به دلیل محدودیت ابعادی نمونه ها معمولاً نیاز به کوچک کردن نمونه های اصلی وجود دارد. صلب بودن نمونه ی مورد مطالعه از دیگر خواص لازم است. جامد بودن شرط لازم برای صلب بودن است، اما شرط کافی نیست. با توجه به مکش بسیار شدیدی که در حین برقراری خلأ در محفظه وجود دارد، علاوه بر جامد بودن نمونه، خشک بودن و عدم خروج مواد فرار، رطوبت و انواع چربی از نمونه بسیار حائز اهمیت است. خروج این مواد از نمونه می تواند باعث آلوده شدن محفظه، منافذ و مجاری سیستم خلأ و تداخل در مسیر و پراکندگی پرتوهای الکترونی گردد

آماده سازی نمونه های SEM

تمیز کردن

هرگونه آلودگی و ماده ی اضافی موجود روی نمونه بر پردازش با اشعه ی ایکس و الکترون و حصول تصویر مناسب تأثیر میگذارد. این لایه ها و ذرات مزاحم، علائم جعلی تولید نموده و نتایج را تغییر دهند. برای تمیز کردن نمونه از حلال های آلی چون استون، اتانول و متانول یا مخلوطی از آنها استفاده می شود.

ثابت کردن نمونه

برخی از نمونه ها به صورت پودری یا به صورت ترد (مانند دوده) هستند. اگر این نمونه ها در هنگام کار با SEM در محل نمونه گیر محکم نشوند، صدمات جدی به دستگاه و سیستم خلأ وارد می آورند. نمونه گیری از نمونه های پودری باید با دقت زیادی انجام شود. نمونه سازی با پودر معمولاً با استفاده از چسب های دوطرفه انجام می گیرد. این چسب ها از یک طرف به سطح نمونه گیر واسطه و از طرف با پودر تماس داده می شوند. برای پراکنده سازی خوب پودرها می توان از روش آلتراسونیک استفاده نمود.

نمونه ها در هنگام کار با میکروسکوپ باید کاملاً ثابت باشند که برای این منظور نمونه گیرهایی اختصاص داده شده است. اگر نتوان نمونه را در نمونه گیر جای داد، از انواع چسب های هادی مقاوم در برابر خلأ استفاده می شود.

برقراری اتصال الکتریکی

به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد: (۱) عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون های پرتوی الکترونی روی سطح فراهم شود و (۲) پرتوهای الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند. بدین ترتیب، باید سطح نمونه های SEM با نمونه گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس اولاً سطح نمونه ها باید رسانا باشد و دوماً اتصال الکتریکی آن با نمونه گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون ها تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون ها می شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه ی سفید شده وجود نخواهد داشت. این پدیده شارژ سطحی الکترون (Electron Surface Charging) نام دارد. نمونه هایی که در مانت غیرهادی (Mount) قرار گرفته اند نیز باید با محل نمونه گیر اتصال الکتریکی برقرار نمایند. این کار با اتصال چسب رسانا، از نمونه ی داخل مانت به سطح زیرین انجام می شود. چند رسانه ای ۲ تأثیر وجود لایه ی رسانا بر روی نمونه ی نارسانا را نمایش می دهد.

برای رسانا کردن سطح نمونه های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوشش های کربنی استفاده می شود که به روش رسوب فیزیکی بخار (Physical Vapor Deposition) یا کندوپاش (Sputtering) بر سطح اعمال می شود. نمونه ی این دستگاه در شکل زیر مشاهده می شود. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر موفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از ۵ آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ آنگستروم برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است



شمایی از دستگاه کندوپاش جهت پوشش دهی نمونه ی SEM از



عنکبوت پوشش داده شده با طلا جهت بررسی با SEM

اچ کردن

هنگامی که از کانتراست عدد اتمی استفاده می شود، اچ کردن نیاز نیست چرا که اختلاف عدد اتمی خود باعث مشخص شدن فازها می شود. بدین صورت که فاز با عدد اتمی کمتر، تیره تر و فاز حاوی عناصر سنگین تر روشن تر ظاهر می شود. اچ کردن در هنگام استفاده از کانتراست توپوگرافی نیاز است تا بتوان پستی ها و بلندی های سطح را با اچ کردن نمایان کرد. برای این منظور میتوان از اچ یونی یا الکترولیتی استفاده کرد

کاربردها

SEM در مطالعات بسیاری از مواد نظیر فلزات، آلیاژها، مواد مغناطیسی، ابررساناها، نیمه رساناها، سرامیک ها، کامپوزیت ها، دوفلزی ها، پودرها، بلورهای یونی، پلیمرها، عایق ها، لاستیک ها و پلاستیک ها به کار برده می شود. این تحقیقات در شاخه های گوناگونی چون رشد بلور و دانه، انجماد، جهات دوقلویی و بلوری، شکست، بازیابی، تبلور مجدد، خستگی، خوردگی، اکسیداسیون، سایش، فرسایش، تغییر شکل مکانیکی، اتصالات الکتریکی، مغناطیس ها، اجزای نیمه رسانا، مدارهای الکترونی و پوشش دهی صورت می گیرد. با بررسی با SEM می توان اطلاعاتی در حوزه های مورفولوژی، توپوگرافی، ترکیب و کریستالوگرافی به دست آورد.

چندین نمونه از کاربردهای SEM عبارتند از

- شکست نگاری: (Fractography) : ۱- ارزیابی کلی سطح شکست و تعیین عامل شروع شکست ۲- تعیین مکانیزم شکست ۳- بررسی شکست های ناشی از خستگی (Fatigue)
- متالوگرافی (در بزرگنمایی های بالا) :

- ۱- تعیین اندازه ی دانه ۲- تعیین ساختار متالوگرافی در نمونه های مختلف ۳- بررسی مرزدانه ها حتی در حالت اچ نشده ۴- ارزیابی چگونگی حضور فازهای مختلف در ساختار، خصوصاً فازهای رسوبی ۵- ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه ها در فواصل میکرو و نانومتری ۶- بررسی گسترش و مسیر انتشار ترک ها نسبت به اجزای ساختاری (مرزدانه ها، درون دانه، رسوبات، آخال ها و ...) در نمونه ی پولیش و اچ شده

• ریخته گری و انجماد:

- ۱- بررسی ساختار دندریتی حاصل از انجماد ۲- بررسی پدیده ی جدایش فازی در حین انجماد ۳- بررسی ساختار کامپوزیت های ریخته گری

• مهندسی سطح:

- ۱- شناسایی حفره ها ۲- بررسی ساختار پوشش ها ۳- تریبولوژی و بررسی سایش

• خوردگی:

۱. تشخیص نوع و مکانیزم خوردگی

علاوه بر موارد ذکر شده، SEM کاربردهای بسیاری نیز در فناوری نانو دارد که از این جمله می توان اندازه گیری محدوده ی اندازه ی نانوذرات و بررسی مورفولوژی آنها، بررسی ساختار نانوکامپوزیت ها، ساختار نانولوله ها، تغییرات نانوساختارها در عملیات مختلف، نانوالیاف، پوشش های نانوساختار، نانوساختارهای دارویی، نانوفیلترها، ساختار نانوفلورها (Nano Flowers)، نمونه های بیولوژیک و بررسی پدیده ها و استحاله ها در مقیاس نانو را نام برد.

مزایا

• امکان بررسی تقریباً تمامی انواع نمونه ها چه هادی و چه غیر هادی؛ • عدم نیاز به نمونه های شفاف (به دلیل مکانیزم عمل که بر اساس برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه است)؛ • امکان تصویربرداری در سه بعد X ، Y و Z ؛ • امکان برقراری ارتباط و تنوع نتایج با استفاده از آشکارسازهای مختلف؛ • راحت بودن کار با دستگاه با وجود آموزش های مناسب و پیشرفت های کامپیوتری همراه با نرم افزارهای ویژه؛ • سریع بودن کار با دستگاه؛ • نیاز به آماده سازی اولیه ی کم برای اغلب نمونه ها.

محدودیت ها

• گران، بزرگ و نیاز به محیطی عاری از تداخل های الکتریکی، مغناطیسی و ارتعاشی؛ • وضوح پایین، معمولاً در بیشتر از چند ده نانومتر؛ • سیاه - سفید بودن تصاویر به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی (با اینحال در سیستم های مدرن که مجهز به نرم افزار آنالیز تصویر هستند می توان با ایجاد رنگ های مصنوعی (Pseudo-color) تصاویر نسبتاً رنگی به دست آورد)؛ • نیاز به خلأ بالا در سیستم؛ • نیاز به آموزش ویژه و تجربه جهت دستیابی به نتایج عالی و تشخیص نتایج گمراه کننده (Artifacts).

عمق میدان بالا، حد تفکیک و بزرگنمایی زیاد از مزایای SEM محسوب می شود. عمق میدان در SEM بیش از ۱۰۰ برابر میکروسکوپ نوری است که می توان با کاهش اندازه ی روزنه ی نهایی و افزایش فاصله ی کاری آن را افزایش داد. حد تفکیک و بزرگنمایی بالای دستگاه نیز به علت استفاده از پرتوی الکترونی با قطر کم و طول موج کم است.

نمونه های مورد مطالعه در دستگاه باید ابعاد مشخصی داشته باشند و صلب باشند. مهم ترین مراحل آماده سازی، تمیز کردن، ثابت کردن، برقراری اتصال الکتریکی و اچ کردن است. برقراری اتصال الکتریکی برای نمونه های رسانا با ایجاد یک لایه پوشش نازک رسانا بر روی آنها حاصل می شود. امروزه SEM با مزایای بسیاری که دارد به یکی از مهم ترین و رایج ترین دستگاه های شناسایی مواد تبدیل شده است.

۴-۱-۶ TEM: میکروسکوپ های الکترونی عبوری

میکروسکوپ های الکترونی عبوری (TEM = Transmission electron microscope) ابزارهایی ویژه در مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می شوند که مطالعات ریزساختاری مواد با قدرت تفکیک بالا، و بزرگنمایی خیلی زیاد را امکان پذیر می سازند. علاوه بر این از این میکروسکوپ ها جهت مطالعات ساختارهای بلور، تقارن، جهت گیری و نقائص بلوری می توان استفاده نمود. این موارد سبب شده است که TEM امروزه به یک ابزار بسیار مهم در بسیاری از تحقیقات پیشرفته فیزیک، شیمی، بلورشناسی، علم مواد و زیست شناسی شناخته شود.

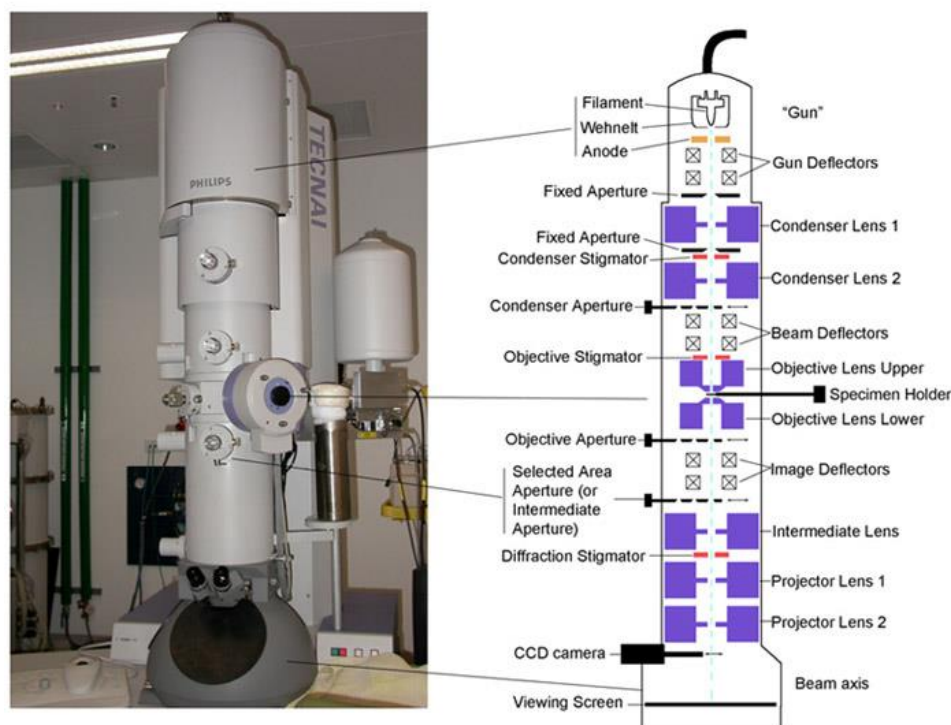
چرا باید از الکترون ها استفاده نمود؟

چرا باید از میکروسکوپ های الکترونی استفاده نمود؟ از نظر تاریخی به دلیل محدودیت قدرت تفکیک میکروسکوپ های نوری که از طول موج نور مرئی ناشی می شود، میکروسکوپ های الکترونی ارائه شدند. بعدها مشخص شد که دلایل محکم دیگری نیز برای استفاده از الکترون ها وجود دارد که در قابلیت این نوع میکروسکوپ نهفته است و در میکروسکوپ های جدید، اغلب آنها مورد استفاده قرار می گیرند.

اولین بار در سال ۱۹۲۵ لوئیس دی بروگلی (Louis de Broglie) تئوری موجی بودن الکترون با طول موجی کمتر از نور مرئی را مطرح نمود. در سال ۱۹۳۱ نول و رسکا (Knoll & Ruska) با استفاده از این اصل اولین نمونه آزمایشی میکروسکوپ الکترونی را ارائه نمودند. در سال ۱۹۳۳ رسکا میکروسکوپ الکترونی ارائه نمود که وضوح آن برای اولین بار از میکروسکوپ نوری فراتر رفته بود. در سال ۱۹۳۸ نیز برای اولین بار نمونه تجاری میکروسکوپ الکترونی در دانشگاه تورنتو ساخته شد.

بخش های مهم میکروسکوپ الکترونی عبوری

اگرچه دستگاه های TEM پیشرفته دارای اجزاء اصلی و فرعی فراوانی می باشند که هر کدام از عملکرد ویژه ای برخوردار هستند، اما در هر نوع TEM بخش های اصلی زیر قابل مشاهده اند.



بخش های مهم ستون میکروسکوپ های الکترونی عبوری

تفنگ الکترونی

تفنگ الکترونی، باریکه ای از الکترون های پر قدرت ایجاد می کند که قادر به عبور از داخل نمونه های نازک در TEM است. این تفنگ شامل یک منبع الکترونی (معروف به کاتد) و یک سیستم شتاب دهنده، تامین کننده ولتاژ پایدار، است. تفنگ الکترونی در بخش فوقانی دستگاه قرار گرفته است. رایج ترین تفنگ الکترونی مورد استفاده در TEM از نوع حرارتی (thermoionic) می باشد که می تواند الکترون ها را در محدوده اختلاف پتانسیل ۲۰۰-۴۰۰ کیلوولت شتاب دهند. اینکه انرژی الکترون ها باید چقدر باشد، به طبیعت نمونه و اطلاعات مورد نیاز بستگی دارد. در برخی کاربردها خصوصاً در ضخامت های نسبتاً زیاد نمونه و یا در مواردی که نیاز به قدرت تفکیک بالا باشد، احتیاج به انرژی های الکترونی بالاتری است. برای این منظور میکروسکوپ هایی با ولتاژ متوسط (۳۰۰-۴۰۰ کیلوولت) و یا ولتاژ بالا (۳۰۰۰-۶۰۰۰ کیلوولت) ساخته شده اند. امروزه از میکروسکوپ های با انرژی بسیار بالا کمتر استفاده می شود زیرا قدرت تفکیک میکروسکوپ هایی با انرژی کمتر نیز به دلیل طراحی بهتر عدسی ها بهبود یافته اند و همچنین تکنیک های موثرتری برای آماده سازی نمونه ایجاد گردیده است. علاوه بر این،

امروزه تفنگ های انتشار میدانی (field emission) ساخته شده اند که می توانند پرتوهای الکترونی بسیار ظریفی تولید کنند (در حد ۱ نانومتر بر نمونه) و اینگونه تفنگ ها کاربرد فزاینده ای پیدا کرده است.

سیستم گسیل گرمایونی

همانطور که عنوان شد معمولترین سیستم مورد استفاده در تفنگ الکترونی، سیستم گسیل گرمایونی از یک رشته داغ است. در تفنگ الکترونی، الکترون ها از میان اختلاف پتانسیل ده ها یا صدها شتاب داده می شوند تا پرتویی از الکترون ها با انرژی کنترل شده را ایجاد کنند، که حاصل آن ایجاد پرتوی متراکم از الکترون های پرانرژی است.

در این تفنگ ها معمولاً از سیم تنگستن به عنوان کاتد استفاده شده که با عبور جریان، تا حدود ۲۸۰۰ کلوین گرم و در حالت پتانسیل منفی بالایی نسبت به آند و بقیه میکروسکوپ نگه داشته می شود. در این تفنگ ها، الکترون ها از فیلامنت داغ منتشر و به سوی آند شتاب داده می شوند. در نتیجه پرتویی از الکترون ها، از محفظه آند خارج می شود. آند صفحه مثبت است که موجب شتاب پیدا نمودن پرتوهای الکترونی می شود. فیلامنت ماده ای با نقطه ذوب بالا و تابع کار نسبتاً پایین است که امکان ساطع نمودن الکترون های بیشتری را می تواند فراهم نماید. فیلامنت معمولاً از تنگستن یا لانتانیم هگزaborاید (LaB_6) ساخته می شوند.

تفنگ گسیل میدانی

اگر سطح یک فلز تحت ولتاژ بسیار زیاد قرار گیرد ($100 \text{ V/m} <$) به احتمال زیاد الکترون ها می توانند سطح آن را ترک کنند بدون اینکه نیازی به اعمال انرژی پیشنهادی توسط تابع باشد. این امر به دلیل اتفاق افتادن پدیده تونل زنی است که توسط مکانیک کوانتوم پیش بینی شده است. نتیجه این است که می توان الکترون های بسیار بیشتری نسبت به انتشار ترمیونیک از تنگستن استخراج کرد و روشی را هزار برابر یا بیشتر افزایش داد. جریان انتشار میدانی بر مبنای رابطه فولر-نوردلهم (Fowler-Nordlhm) به میدان اعمال شده F بستگی دارد:

$$j = 6.2 \times 10^{-6} \frac{\left(\frac{E_f}{\phi}\right)^{1/2} F^2}{(E_f + \phi)} e^{\left(\frac{-6.8 \times 10^9 \phi^{3/2}}{F}\right)} \text{Am}^{-2}$$

که در آن E_f انرژی فرمی بوده که برای تنگستن حدود ۵ eV در دمای محیط است. برای میدانی بیش از حدود 5×10^9 ولت بر متر جریانی که توسط انتشار میدانی در دمای محیط منتشر می شود بیش از آن چیزی است که به صورت ترمیونیک می تواند منتشر شود. برای اینکه چنین میدان بالایی اعمال شود باید منتشر کننده، معمولاً تنگستن، به شکل نوک تیز تهیه شود. قطر نوک منتشر کننده حدود ۰٫۱ μm یعنی چندین برابر کوچکتر از نوک سوزن است. برای حفظ این نوک تیز در حین استفاده، باید محیط کاری آن حاوی یون های بسیار کمی باشد، پس باید از تکنیک خلا بسیار بالا استفاده نمود. جدول زیر مقایسه سه نوع منبع تولید کننده الکترون را در ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت را نشان می دهد.

	Units	Tungsten	LaB ₆	Schottky FEG	Cold FEG
Work function, ϕ	eV	4.5	2.4	3.0	4.5
Richardson's constant	$\text{A/m}^2\text{K}^2$	6×10^9	4×10^9		
Operating temperature	K	2700	1700	1700	300
Current density (at 100 kV)	A/m^2	5	10^2	10^5	10^6
Crossover size	nm	$> 10^5$	10^4	15	3
Brightness (at 100 kV)	$\text{A/m}^2\text{sr}$	10^{10}	5×10^{11}	5×10^{12}	10^{13}
Energy spread (at 100 kV)	eV	3	1.5	0.7	0.3
Emission current stability	%/hr	< 1	< 1	< 1	5
Vacuum	Pa	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-9}
Lifetime	hr	100	1000	> 5000	> 5000

مقایسه سه منبع تولید کننده الکترون در ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت

سیستم های عدسی

هر کدام از عدسی های موجود در TEM دارای نام خاصی می باشند. عدسی هایی که بین منبع الکترونی و نمونه قرار میگیرند، عدسی متمرکز کننده نامیده می شود که برای کانونی نمودن پرتوهای الکترونی استفاده می شوند، به گونه ای که وقتی این پرتوها به نمونه می رسند به صورت پرتوی ظریف و پر قدرت ظاهر شوند. برای محدود نمودن پرتوهایی که برخورد می نمایند، از یک یا چند متمرکز کننده استفاده می شود. روزنه (Aperture) شیئی نیز در صفحه کانونی پشتی عدسی های شیئی قرار داده می شود تا پرتوهایی که با زاویه باز پراکنش می یابند را محدود نمایند. عدسی های شیئی از حساسترین بخش های TEM محسوب می شوند که نمونه بین آنها قرار می گیرد. بزرگنمایی اولیه، کانونی نمودن تصویر و ایجاد الگوهای پراش توسط همین عدسی ها انجام می گیرد.

در یک TEM، عدسی های اضافی دیگری نیز وجود دارد که بین نمونه و تصویر قرار می گیرند. اولین آنها، عدسی پراش میباشد که برای ایجاد الگوی پراش مورد استفاده قرار گیرد. هر عدسی نیز تصویر حاصل از عدسی های قبلی را بزرگتر می نماید. عدسی هایی که بعد از عدسی های پراش قرار دارند، عدسی های میانی نامیده شده و آخرین عدسی، عدسی پروژکتوری می باشد. جریانی که از هر عدسی عبور می نماید، فاصله کانونی و در نتیجه بزرگنمایی را کنترل می نماید. تصویر نمونه توسط هر عدسی به طور متوالی بزرگ شده تا اینکه در نهایت تصویری با بزرگنمایی مطلوب ایجاد شود.

عملکرد عدسی های الکترومغناطیس

ایده کانونی شدن پرتوهای الکترونی توسط میدان مغناطیسی در سال ۱۹۲۰ عنوان شد و تاکنون نیز در میکروسکوپ های الکترونی مورد استفاده قرار می گیرد. نکته کلیدی در فهم مکانیزم کار عدسی های مغناطیسی، جهت نیرویی است که روی الکترون در حال حرکت در یک میدان مغناطیسی اعمال می شود. یک عدسی الکترومغناطیس طوری طراحی می شود که میدانی مغناطیسی تقریباً موازی با حرکت الکترون ایجاد نماید. الکترونی که به عدسی وارد می شود تحت تاثیر میدان مغناطیسی (B) به دو مولفه محوری و شعاعی تبدیل می شود که اولی در طول محور میکروسکوپ و دومی در جهت شعاعی قرار می گیرد. در ابتدا الکترون تحت تاثیر نیروی کوچکی از مولفه شعاعی قرار می گیرد. این نیرو باعث می شود تا الکترون در مسیر یک منحنی مارپیچ در طول عدسی حرکت نماید. به محض آنکه الکترون شروع به حرکت مارپیچ نمود، مولفه سرعتی عمود بر صفحه پیدا می نماید و تحت تاثیر نیرویی در جهت شعاعی قرار می گیرد. در نتیجه مسیر مارپیچ تنگتر و کوچکتري را می پیماید و اثر آن این است که پرتوهای الکترونی موازی وارد عدسی می شود، در یک نقطه همگرا می شوند (این دقیقاً همان عملی است که یک عدسی شیشه ای در مقابل نور انجام می دهد).

با عبور جریان از میان سری سیم پیچ ها، میدان مغناطیسی قوی ایجاد می شود این میدان همانند یک عدسی، پرتوها را کانونی می نماید. در این عدسی ها، تصویر با توجه به قدرت عدسی الکترومغناطیس چند درجه ای می تواند چرخش نماید. فاصله کانونی نیز با تغییر مقدار جریان می تواند قابل تغییر باشد.

مشخصات و عملکرد عدسی های الکترومغناطیس عبارتند از:

- ۱- الکترون ها با عدسی ها تماس واقعی ندارند. ۲- الکترون ها در میدان مغناطیسی چرخش پیدا می نمایند. ۳- الکترون ها همدیگر را دفع می نمایند. ۴- عمل تمرکز و بزرگنمایی عدسی ها به صورت الکتریکی کنترل می شود و هیچ حرکت فیزیکی وجود ندارد. ۵- عدسی های الکترونی می توانند همانند عدسی های همگرا عمل نمایند.

سیستم متمرکز کننده (condenser)

در زیر تفنگ الکترونی دو یا چند عدسی متمرکز کننده قرار دارند. این عدسی ها به کمک یکدیگر پرتوی منتشره از طریق تفنگ الکترونی را باریک نموده و قطر آن را در هنگام برخورد با نمونه کنترل می کنند. این امر باعث می شود تا اپراتور بتواند سطحی از نمونه را که در معرض پرتو قرار می گیرد و نیز شدت پرتو تابیده شده بر روی نمونه را کنترل کند. دریچه ای (aperture) بین عدسی های متمرکز کننده قرار دارد که به دریچه متمرکز کننده معروف بوده و جهت کنترل مقدار زاویه همگرایی پرتو مورد استفاده قرار می گیرد. پارامترهایی که از طریق سیستم متمرکز کننده کنترل می شود عبارتند از: میزان روشنایی، کنترل بر روی قسمتی از نمونه که تحت اثر پرتو قرار می گیرد و نوع الگوی پراشی که تشکیل می شود. بیان جزئیات بیشتر از سیستم متمرکز کننده با دو سری عدسی می تواند مفید باشد. عدسی های سری اول (C_1) که اغلب به عنوان عدسی های "اندازه نقطه (spot size)" معروفند، میزان پرتوی خروجی از تفنگ الکترونی را تنظیم می نماید. سری دوم عدسی ها (C_2) که اغلب به عنوان عدسی های "تنظیم کننده شدت" معروفند می توانند زاویه همگرایی پرتویی که از کل سیستم متمرکز کننده خارج می شود را کنترل کنند.

محفظه نمونه (Specimen chamber)

محفظه نمونه یکی از قسمت های بسیار مهم میکروسکوپ می باشد که در زیر قسمت سیستم متمرکز کننده قرار دارد. باید نمونه ای بسیار کوچک به طور بسیار دقیقی در جای مناسب خود در بین عدسی های شیئی قرار گیرد. محفظه نمونه باید بتواند در حد چند میلی متر جابجا شده و به میزان زیادی بچرخد. علاوه بر این اگر از میکروسکوپ برای آنالیز شیمیایی نیز استفاده شود، پرتو X باید بتواند از این محل خارج شود. برای دستیابی به این مشخصات از میله نگهدارنده نمونه استفاده می شود که می تواند نمونه ای به قطر ۳ میلی متر یا کوچکتر را که بر روس شبکه حمایتی با اندازه ۳ میلی متر قرار دارد، مابین قطب های عدسی های شیئی قرار دهد.



نگهدارنده نمونه در میکروسکوپ الکترونی عبوری

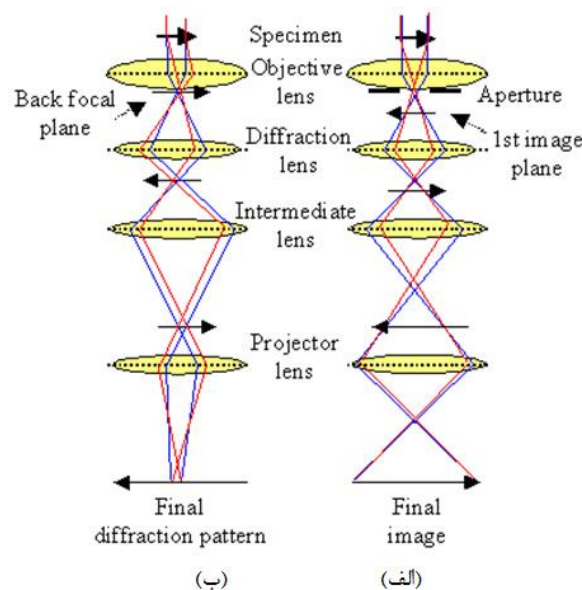
میله نگهدارنده نمونه از طریق دریچه (airlock) به داخل ستون میکروسکوپ برده می شود. این میله می تواند در جهت های X و Y تا ۲ میلی متر حرکت کند تا نمونه در محل مناسب و مورد نظر قرار گیرد. این میله همچنین می تواند در حد کسری از میلی متر در جهت Z جابجا شود تا نمونه در موقعیت صفحه شیئی عدسی جای گیرد

عدسی های میانی و شیئی (Objective and intermediate lenses)

عدسی های شیئی آنقدر قدرت دارند که نمونه می تواند در میان قطب های آن ها قرار گیرد. نقش عدسی شیئی تشکیل اولین تصویر و یا الگوی پراش میانی است که بعداً توسط عدسی های تصویری بزرگ شده و بر روی صفحه نمایش نمایانده می شود.

اپتیک عدسی های شیئی در شکل زیر نمایش داده شده است. اولین سری عدسی های شیئی که اغلب عدسی های میانی و یا پراش نامیده می شوند به یکی از دو صورت که در قسمت الف و ب این شکل نمایش داده شده است تنظیم می گردند. در حالت تصویر (image mode)، فوکوس بر روی صفحه تصویر عدسی شیئی صورت می گیرد (الف) و بزرگنمایی تصویر نهایی که بر روی صفحه نمایش دیده می شود از طریق عدسی های تصویری (projector) صورت می گیرد. در حالت پراش

(diffraction mode) عدسی های میانی بر روی صفحه کانونی پشتی عدسی های شیئی فوکوس می شوند و الگوی پراش بر روی صفحه نمایش، نمایانده می شود



عدسی شیئی و اولین عدسی میانی

مشخصه اصلی سیستم شیئی، نگهدارنده دریچه (aperture) می باشد که این امکان را فراهم می آورد که یکی از سه یا چهار دریچه کوچک بتوانند در جایی که صفحه کانونی پشتی قرار دارد به درون ستون میکروسکوپ برده شود. دریچه شیئی محدوده ای را که الکترون های پراکنده شده می توانند به طرف پایین ستون میکروسکوپ حرکت و در تشکیل تصویر مشارکت کنند تعیین می کند. بنابراین قطر دریچه، قدرت تفکیک نهایی را کنترل می کند.

سیستم تصویری - تصویرها (Projector system-images)

اولین تصویر که توسط عدسی های شیئی ایجاد می شود، معمولاً از بزرگنمایی ۵۰-۱۰۰ برابر برخوردار است. این تصویر توسط یک سری از عدسی های میانی و تصویری بزرگ شده و نهایتاً بر روی صفحه نمایش فلورسانس میکروسکوپ تابانده می شود. با استفاده از سری عدسی، که هر سری می تواند تا بیست برابر تصویر را بزرگ نماید، براحتی بزرگنمایی نهایی تا یک میلیون قابل دستیابی خواهد بود. برای بزرگنمایی کمتر نیازی به استفاده از تمام عدسی ها نیست، لذا می توان یک یا تعداد بیشتری از عدسی های تصویری را خاموش کرد. برخی از میکروسکوپ های تخصصی از یک فیلتر انرژی در زیر نمونه بهره می برند. این فیلتر را می توان طوری تنظیم نمود که فقط الکترون هایی که به صورت الاستیکی متفرق شده اند و یا الکترون هایی که به مقدار خاصی انرژی خود را از دست داده اند از آن عبور کنند. این موضوع از مزایای قابل توجهی برخوردار است، به عنوان مثال در میکروسکوپ های با قدرت تفکیک بالا می توان از این مزیت استفاده کرد زیرا الکترون هایی که به صورت غیرالاستیک پراکنده می شوند کیفیت تصویر را کاهش می دهند.

سیستم تصویری - الگوهای پراش (Projector system- diffraction patterns)

غالباً بهره گیری از الگوی پراش به دست آمده از ناحیه مورد نظر در یک نمونه می تواند مفید باشد. دو روش برای انجام این کار وجود دارد. این دو روش بطور اساسی از هم مجزا و مختلف می باشند. در یکی از روش ها به نام "پراش از ناحیه انتخاب شده (selected area selection)" معروف است، ناحیه ای از نمونه (معمولاً به صورت دایره) انتخاب می گردد، اگرچه منطقه بزرگتری نسبت به ناحیه انتخاب شده تحت تاثیر تابش الکترونی قرار می گیرد. روش دوم "پراش پرتو همگرا" (convergent beam diffraction) نامیده می شود. این روش به "ریز پراش (microdiffraction)" نیز معروف است.

در این روش پرتوهای الکترونی بر روی نقطه ای کوچک از نمونه متمرکز می گردد و نتیجتاً الگوی پراش ناشی از تمام ناحیه ای است که تحت تاثیر پرتوی الکترونی قرار می گیرد، البته این ناحیه کوچک است.

پراش از ناحیه انتخاب شده یا از طریق وارد نمودن یک دریچه بر صفحه ای که نمونه بر روی آن قرار دارد و یا در محلی که اولین تصویر تولید شده توسط عدسی های شیئی تشکیل می شود، بدست می آید.

دوربین (camera)

به طور سنتی وقتی از دوربین صحبت می شود این مفهوم به ذهن می آید که برگه ای ظریف که همان فیلم عکاسی است در زیر صفحه نمایش قرار داده می شود و از طریق شاتر تحت تاثیر پرتو قرار می گیرد. در TEM فضای کافی و وسیعی در بخش زیرین صفحه نمایش وجود دارد، لذا می توان سیستم تصویربرداری گوناگونی را در آن جای داد. بدلیل در دسترس بودن و نیز پیچیده بودن تکنولوژی تصویربرداری دیجیتال، امروز استفاده از دوربین های (CCD = charge-coupled device) (camera) فراگیری بیشتری برخوردار است. ساده ترین سیستم های دیجیتالی از مورد مصرف، از یک سیستم ویدیویی کامپیوتری که به سوی صفحه نمایش جهت گیری شده است، بهره می گیرند. اما این سیستم از محدودیت هایی نیز برخوردار است که به پایین بودن میزان نور ساطع شده از صفحه فسفری مربوط است. همچنین پایین بودن قدرت تفکیک این نوع سیستم بر محدودیت های آنها می افزاید. دوربین های بسیار پیچیده تری نیز موجود می باشند که می توانند تصاویر را با قدرت بالاتر که به معنی هزاران نقطه تصویری می باشد نشان دهند. این دوربین ها میزان نور صفحه فسفری را نیز می سنجند، اما در این حالت نور از طریق یک فیبر نوری به CCD کانالیزه و منتقل می گردد معمولاً CCD باید خنک گردد تا از میزان نویز کاسته شده و زمان های طولانی در معرض قرار گرفتن در برابر پرتو امکان پذیر گردد.

پمپ خلا

یکی از سوالاتی که در ذهن کاربران میکروسکوپ های الکترونی ایجاد می شود این است که چرا این میکروسکوپ ها به سیستم خلا بالا (10^{-4} میلی بار) نیاز دارند. دلایل آن عبارتند از:

۱- الکترون ها توسط مولکول های گاز براحتی پراکنش یافته بحدی که در شرایط اتمسفر معمولی، الکترونی با انرژی ۱۵ KeV تنها ۱۰ cm امکان نفوذ پیدا می نمایند. ۲- از اکسیداسیون نمونه جلوگیری می شود. ۳- ستون میکروسکوپ تمیز باقی می ماند.

سه نوع پمپی که جهت ایجاد خلا در TEM بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

۱- پمپ دورانی (چرخشی): (Rotary pump) (پمپ مکانیکی ساده ای که گازها را خارج و فشار را تا حدود 10^{-3} میلی بار کاهش می دهد. ۲- پمپ پخشی (Diffusion pump) که فشار را به 10^{-4} تا 10^{-7} میلی بار می تواند تقلیل دهد. ۳- پمپ یونی کندوپاش (Sputter ion pump)، که با جذب گازهای یونیزه شده به طرف الکتروود عمل نموده و فشار را به کمتر از 10^{-7} میلی بار می تواند تقلیل دهد.

میکروسکوپ های الکترونی عبوری ابزارهایی ویژه در مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می-شوند. این دسته از میکروسکوپ ها شامل تجهیزاتی از جمله تفنگ الکترونی، عدسی های متمرکز کننده، عدسی های شیئی، عدسی های پراش، عدسی های حد واسط، عدسی های پروژکتوری، سیستم خلا، دوربین و ... در ستون خود می باشد.

TEM ۴-۱ تا ۴-۷: روش های ایجاد تصویر و الگوی پراش توسط TEM

با توجه به گوناگونی مفاهیم مرتبط با رفتار بین نمونه و الکترون، تکنیک های متعددی مرتبط با کار میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود دارد. بر این اساس و جهت تصویرسازی در TEM، در ابتدا یک الگو با استفاده از پرتوهای عبوری و یا

پراکنده شده، که با استفاده از دریچه‌ها انتخاب می‌شوند، تهیه شده و سپس تحت تاثیر عدسی های مناسب به منظور به دست آوردن تصویری با کنتراست بالا قرار می‌گیرد. این فرایند انتخاب پرتو، تکنیک هایی مانند اندازه گیری های میدان روشن و میدان تاریک و تصویربرداری با رزلوشن بالا (HR-TEM) را از یکدیگر تفکیک می‌کند. در این بین پراش الکترون یکی از مهمترین پدیده های است که در میکروسکوپ های الکترونی عبوری و در هنگام بررسی نمونه های بلوری اتفاق می‌افتد، که با بررسی آن طیف وسیعی از داده ها در مورد ویژگی های ساختاری مواد نشان داده خواهد شد.

تصاویر ایجاد شده در میکروسکوپ الکترونی عبوری

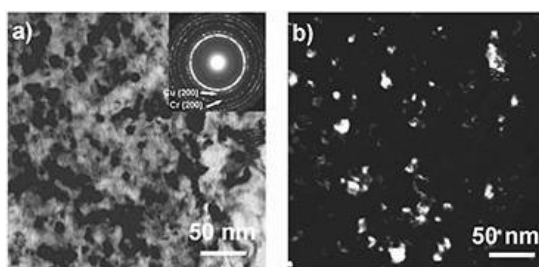
تصاویر زمینه روشن

در یک نمونه نازک در آزمون TEM، تعدادی از الکترون های اولیه ای که به نمونه برخورد می‌کنند، از آن عبور کرده، ولی با این وجود محدوده زاویه ای انتشار برخی از آنها به گونه ای است که تحت تاثیر پراکنش الاستیک و غیر الاستیک قرار دارد. تاثیر دریچه (aperture) جهت دستیابی به تصاویر زمینه روشن این است که الکترون هایی که با هر نوع مکانیزمی تحت زاویه های بزرگتر پراکنش یافته اند را متوقف می‌نماید. هنگامی که دریچه در محور کانونی قرار گرفته و نمونه برداشته شود (در غیاب نمونه)، یک زمینه روشن دیده می‌شود که به عنوان زمینه روشن معروف است. نواحی ضخیم تر یا چگال تر نمونه نیز پراکنش قوی تری داشته و در تصویر به صورت تاریک، به این دلیل که روزه اجازه عبور اینگونه پرتوها را نمی‌دهد، ظاهر می‌شوند. با این نوع تصاویر، کنتراست جرم و پراش در تصاویر ریزساختارهای داخلی به خوبی نمایان می‌شوند. حد خصوصیتی که توسط این نوع تصاویر قابل تفکیک می‌باشد، ممکن است تا یک نانومتر هم برسد. لازم به ذکر است که نمونه های آمورف، بلورین، بیولوژیک یا فلزی، کنتراست جرم-ضخامت را به گونه های مختلف نشان می‌دهند، بنابراین از این نوع تصاویر معمولاً در بررسی حالت های بلوری، وضعیت دانه ها و نقایص بلوری استفاده می‌شود

مکانیزم کنتراست ناشی از ضخامت-جرم در اغلب میکروسکوپ های مورد مصرف در بیولوژی به کار گرفته شده است. در این میکروسکوپ ها نمونه نازک توسط یک فلز سنگین مانند اسمیوم (osmium) آغشته می‌شود تا بخش های خاصی از نمونه که مورد نظر می‌باشند از جرم بالاتری برخوردار گردیده و در تصویر از بخش های دیگر متمایز شوند.

تصاویر زمینه تاریک

همانطور که ذکر شد در تصاویر زمینه روشن، دریچه شیئی برای متوقف کردن تمامی پرتوهای پراش یافته مورد استفاده قرار می‌گرفت و تنها به الکترون های انحراف نیافته اجازه می‌داد تا در ایجاد تصویر مشارکت نمایند. در حالت جدید اگر دهانه به گونه ای جابجا شود تا برای انتخاب پرتوهای پراش یافته خاص مورد استفاده قرار گیرد، تصویری حاصل می‌شود که به دلیل آنکه در غیاب نمونه، زمینه تاریک باقی می‌ماند تصویر زمینه تاریک گفته می‌شود. در تصاویر زمینه تاریک از الکترون های خاص پراش یافته براگ، برای تشکیل تصویر استفاده می‌شود. در این صورت امکان مرتبط شدن اطلاعات پراش با فازها و یا نواحی خاصی از نمونه، امکان پذیر می‌شود. مهمترین موارد کاربرد این تصاویر در کنتراست پراش و مشخص نمودن نقایص بلوری می‌باشد.



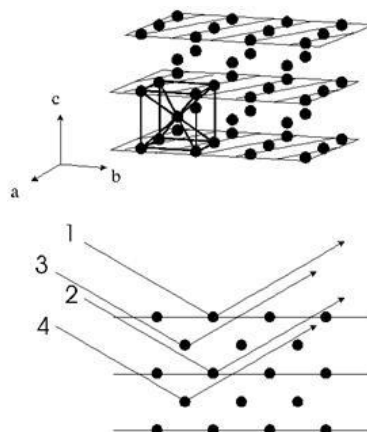
a) زمینه روشن b) زمینه تاریک کامپوزیت CuCr

پراش الکترون توسط ماده

تکنیک های پراش الکترون، مبنای بسیاری از تحقیقات ماده محسوب می شوند. تهیه الگوی پراش و تصاویر از الکترون های عبوری با انرژی بالا نیز از اهمیت زیادی در تعیین ساختار مواد بلوری مواد ناشناخته برخوردار است. یک پرتو الکترونی که از میان یک نمونه نازک عبور می نماید دارای سه مولفه زیر می باشد:

۱- پراکنش الاستیک (کشسان) الکترون ها ۲- پراکنش غیرالاستیک (غیر کشسان) الکترون ها ۳- الکترون هایی که وارد هیچ برهمکنشی با نمونه نمی شوند.

از آنالیز توزیع فضایی الکترون های پراش یافته که به عنوان الگوی پراش الکترون معروف است می توان اطلاعات با ارزشی در مورد نحوه قرارگیری اتم ها در نمونه بدست آورد. معادله احتمال پراکنش کشسان نشان می دهد که شدت پراکنش کشسان یک اتم خاص، زمانی بیشتر است که زاویه پراکنش (θ) برابر صفر باشد و با افزایش θ ، به صورت یکنواخت، شدت پراکنش کاهش می یابد. بنابراین انتظار می رود که الگوهای پراش مواد جامد با یکدیگر مشابهت هایی نشان دهد. البته الگوهای پراش مواد بلورین مختلف با یکدیگر تفاوت های زیادی را نیز نشان می دهند که به اختصار در مورد آنها بحث خواهد شد. مقطعی از نمونه بسیار نازکی از این ماده در شکل نشان داده شده است. برهمکنشی بین یک پرتو الکترونی با یک بلور کامل، که همه اتم های آن در شبکه سیستم مکعبی قرار دارند، را در نظر می گیریم. اکنون اگر پرتو الکترونی به این نمونه بتابد، توسط برخی از اتم های تشکیل دهنده به طور کشسان پراکنش می یابد.



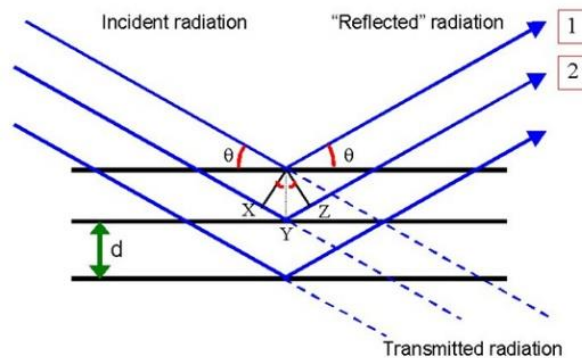
پراش از صفحه (۰۰۱) یک شبکه مکعبی مرکزدار.

همانطوریکه در شکل بالا نشان داده شده است، هر موج پراکنش یافته ای که همفاز باشد با امواج دیگر تقویت و پرتو قوی تری از الکترون ها را ایجاد می نماید، در صورتیکه هر موج پراکنش یافته ناهمفاز، تقویت نخواهد شد. اگر طول مسیر برای هر دو موج پراکنش یافته یکسان و یا طول مسیر با عدد صحیحی از طول موج تفاوت پیدا نماید، امواج پراکنش یافته هم فاز خواهند بود. بنابراین اگر تفاوت مسیر ($xy+yz$) برابر $n\lambda$ و n هم یک عدد صحیح باشد، مشخص است که $xy+yz = n\lambda = 2d \sin \theta$ و بنابراین شرایط برای تقویت به صورت زیر است:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۱) \text{ رابطه}$$

به رابطه (۱)، قانون براگ گفته می شود. در این رابطه d فاصله بین اتم هایی است که موجب پراکنش الکترون ها می شوند و در یک بلور سه بعدی فاصله بین صفحات اتمی است. عدد صحیح n در معادله براگ، نظم پراش می باشد و در یک صفحه بخصوص پراش زمانی رخ می دهد که $n=1, 2, 3, \dots$ باشد. در پراش الکترون مرسوم است که مرتبه اول پراش یا $n=1$ مورد استفاده قرار می گیرد

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (۲) \text{ رابطه}$$



شماتیکی از برهمکنش تشعشع و بلور با استفاده از قانون براگ

با توجه به اینکه پراش الکترون ها در زوایای کوچکی اتفاق می افتد، رابطه $\sin\theta \approx \theta$ را می توان بیان نمود و بنابراین معادله بالا به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\lambda = 2d\theta \quad (3)$$

به دلیل اینکه θ خیلی کوچک می باشد در عمل یک پرتو الکترونی فقط زمانی پراش شدید از صفحات اتمی خواهد داشت که تقریباً موازی با صفحات اتمی حرکت کند. این فاکتور سبب می شود که الگوی پراش الکترون ها از الگوی پراش پرتوهای ایکس که در آنها θ بزرگ است ساده تر باشد.

برای فهم پراش الکترون ها، سیستم عدسی هایی که الگوی پراش را بزرگ می نمایند نادیده گرفته شده است. هنگامی که پرتویی از الکترون ها بر روی یک نمونه بلوری برخورد می کند، بعضی از الکترون ها بدون برهمکنش از نمونه عبور می نمایند و به صفحه یا فیلمی که در فاصله L از نمونه در نقطه O قرار دارد برخورد می نماید. دیگر الکترون ها با زاویه θ توسط سطح بلوری با فاصله d پراش پیدا کرده و این الکترون ها در نقطه A به فیلمی که به فاصله r از O قرار دارد برخورد می نماید. با استفاده از قواعد هندسی برای زاویه کوچک پراش می توان نوشت:

$$r/L = 2\theta \quad (4)$$

با ترکیب این رابطه با رابطه (3) رابطه زیر بدست می آید:

$$r/L = \lambda/d \quad \text{یا} \quad rd = L\lambda \quad (5)$$

از آنجا که طول دوربین و طول موج پرتوی الکترونی λ مستقل از نمونه می باشد و برای دستگاه ثابت است، $L\lambda$ ثابت بوده و ثابت دوربین نامیده می شود. می توان دید که فاصله نقطه ای که توسط پرتو پراشیده بر روی صفحه ایجاد می شود تا نقطه ای که توسط پرتویی که پراش نکرده است بوجود آمده است، r ، با فاصله صفحاتی که باعث ایجاد پراش شده اند، d ، نسبت معکوس دارد.

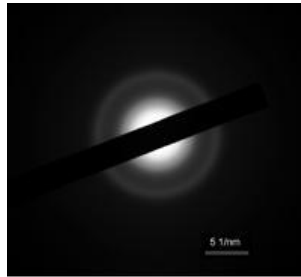
تکنیک های پراش: از جمله تکنیک های پراش که در TEM معمولتر است می توان به روش های زیر اشاره نمود.

۱- الگوهای پراش حلقه ای ۲- الگوهای پراش نقطه ای ۳- پراش الکترونی پرتوهای همگرا ۴- الگوهای کی کوچی

الگوهای پراش مواد آمورف و بی نظم

الگوهای پراش الکترونی برای گازها، مایعات و مواد جامد آمورف به صورت هاله های پخشیده می باشد. برای فازهایی با چگالی بیشتر نیز نظم اتمی اندکی به صورت آرایه بلوری در نواحی با ابعاد 10^{-10} - 10^{-20} ممکن است وجود داشته باشد. در این حالت بخشی از الگوی پراش به صورت حلقه ای ظاهر می شود. حلقه های منفرد ممکن است به حدی پهن شوند که همپوشانی

پیدا نموده و ظاهر الگو تقریباً همانند نظم و ترتیب تصادفی اتم ها شود. در این حالت الگوهای پراش نه به عنوان ساختار بلوری بلکه به عنوان احتمال رخداد فواصل بین اتمی خاص تفسیر می شوند.

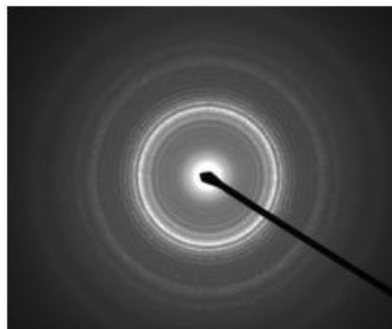


الگوی پراش الکترونی از یک لایه نازک SiN آمورف

الگوهای پراش حلقه ای مواد پلی کریستال

الگوهای پراش حلقه ای زمانی ایجاد می شوند که تعداد زیادی بلور با جهت گیری متفاوت نسبت به باریکه الکترونی تابیده شده قرار داشته باشند و پراش الکترونی نیز به طور همزمان رخ دهد که در بلورشناسی و مشخص کردن مواد ناشناخته کاربرد پیدا می کند.. شعاع و فاصله حلقه ها از یکدیگر در این حالت از فرمول مقابل تبعیت می نماید

$$Rd = \lambda L \quad (6)$$



الگوی پراش یک ماده پلی کریستال.

الگوی پراش نقطه ای: الگوی پراش تک بلورها

اگر صفحات یک بلور تقریباً موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند الکترون ها پراش خواهند یافت. بنابراین اگر یک بلور به صورتی جهت گیری پیدا نماید که چندین مجموعه از سطوح آن موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند، الگوی پراشی متشکل از آرایش منظم نقاط نورانی ایجاد خواهد کرد



الگوی پراش تک کریستال. Si

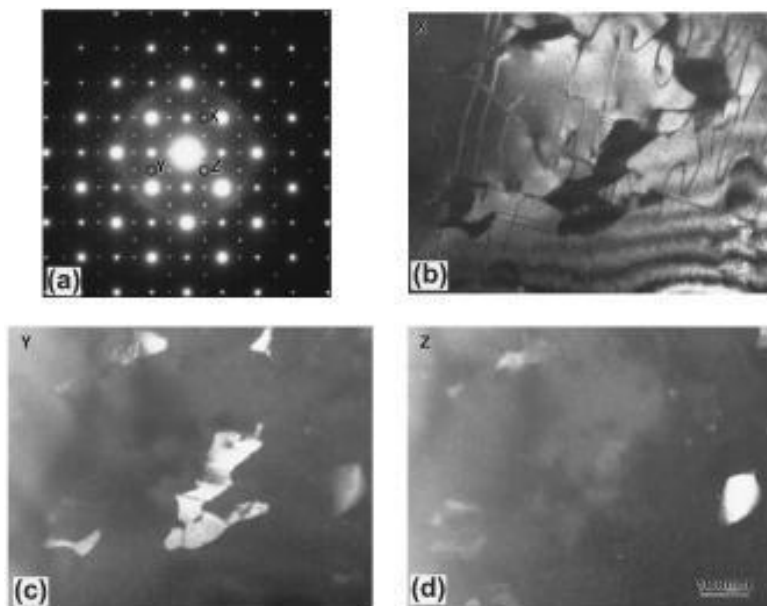
اگر نمونه حاوی چندین بلور با جهت گیری متفاوت باشد، الگوی پراش پیچیدگی بیشتری خواهد داشت. به دلیل اینکه پراش فقط در صفحات بلوری خاص می تواند صورت گیرد، تعداد فواصل d ممکن و بنابراین فواصل r در الگوی پراش محدود بوده و نقاط نورانی به طور تصادفی پراکنده می شوند، اما در عوض در حلقه هایی با r ثابت قرار می گیرند. در این حالت، نقاط نورانی در روی حلقه ها به قدری نزدیک به یکدیگرند که حلقه ها به صورت پیوسته است. قابل ذکر است که در بحث فوق فرض

بر این بوده است که الگوی پراش از کل نمونه بدست آمده اما در عمل بدست آوردن الگوی پراش از بخش کوچکی از نمونه نیز امکان پذیر می باشد. این الگو زمانی ایجاد می شود که الکترون ها از ناحیه ای از تک بلور در نمونه مورد نظر پراش حاصل نمایند. نقطه مرکزی مربوط به باریکه الکترونی عبوری و دیگر نقاط مربوط به پراش بخش هایی از باریکه الکترونی اولیه می باشند. از الگوی پراش نقطه ای در تعیین ساختار های بلوری، جهت گیری و نیز شناسایی فازهای ناشناخته استفاده می شود

پراش الکترونی ناحیه گزینشی (Selected Area Electron Diffraction)

پراش الکترونی منبع با ارزشی از داده های دقیق می باشد که برای استنتاج اطلاعات قابل اعتماد در بلورشناسی می تواند مورد استفاده قرار گیرد. البته کیفیت داده ها بستگی به نوع نمونه تحت مطالعه، تکنیک های آماده سازی و افت انرژی پرتوها دارد.

پراش الکترونی ناحیه گزینشی از سال ۱۹۶۰ بطور وسیعی مورد استفاده قرار گرفت. در پراش الکترونی ناحیه گزینشی، بررسی نمونه با سیستم تابشی تقریباً موازی انجام می شود. با قرار دادن دهانه کوچکی در سیستم عدسی میکروسکوپ، در ناحیه ای که پراش رخ می دهد، الگوی پراش SAED ایجاد می شود

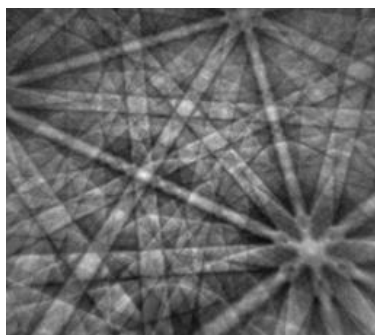


a- الگوهای پراش الکترونی ناحیه گزینشی از SrRuO_3 نشان دهنده منطقه و نیز (b, c و d) به ترتیب با استفاده از بازتاب های X، Y و Z تصاویر زمینه تاریک گرفته شده است.

الگوهای پراش الکترونی ناحیه گزینشی

الگوهای خطوط کیکوچی

با افزایش ضخامت کریستال، زمینه الگوی پراش حالتی پیدا می کند که مربوط به پراش الکترون ها به صورت غیرالاستیک است. شدت الکترون هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده اند وابسته به زاویه تفرق می گردد و حداکثر آن در جهت مستقیم می باشد. در نمونه های بلورین برخی از الکترون هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده اند، ممکن است دوباره به صورت الاستیک تفرق حاصل کنند و همین باعث می شود که خطوط کیکوچی به وجود آیند. بنابراین نقش خطوط کیکوچی و باندهای کیکوچی بیشتر در زمینه الگوهای پراش الکترونی تک بلورها دیده می شوند و این خطوط نقش های غالب در بلورهای نسبتاً ضخیم می باشند. نقاط نورانی پراش یافته و خطوط کیکوچی به خوبی در یک الگوی پراش ممکن است دیده شوند. البته شدت خطوط کیکوچی با زیاد شدن ضخامت نمونه افزایش می یابد ولی برعکس، شدت نقاط نورانی پراش یافته با زیاد شدن ضخامت نمونه کاهش می یابد.



الگوی پراش الکترون های برگشتی کیکوچی.

خطوط کیکوچی به صورت قرینه در دوطرف صفحاتی که موجب پراش شده اند قرار گرفته اند و اگر نمونه چرخانده شود، خطوط حرکت می کنند بطوری که بنظر می رسد به صورت ثابت به نمونه متصل شده اند. اگرچه خطوط کیکوچی بر اثر چرخش نمونه در عرض الگوی پراش حرکت می کنند ولی محل قرارگیری نقاط پراش ثابت باقی می ماند. از این خطوط برای تعیین جهت دانه در دوطرف مرز دانه های فرعی استفاده می شود

آماده سازی نمونه برای TEM

جهت انجام مطالعات ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی عبوری باید ابتدا آماده سازی های لازم بر روی نمونه انجام گیرد. در این راستا باید نمونه به اندازه کافی نازک شود (با ضخامت چند ده نانو) که این امر کار دشواری است. از دشواری های موجود می توان به لزوم بدست آوردن یک ناحیه نماینده نمونه (یا گاهی یک ناحیه ویژه) با خواص استحکام و دوام کافی برای جابجایی نمونه، حداقل برای بررسی در میکروسکوپ اشاره نمود. تکنیک های آماده سازی نمونه را می توان به دو دسته تقسیم بندی نمود. تکنیک های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود.

الکتروپولیش و پولیش شیمیایی

متداولترین تکنیک برای نازک کردن مواد هادی الکتریسته نظیر فلزات و آلیاژها، الکتروپولیش است. اساس این روش قرار دادن نمونه به صورت آند در سلول الکترولیت است. با عبور جریان، نمونه به صورت آند عمل کرده و ضخامت آن کاهش می یابد. چنانچه ترکیب شیمیایی الکترولیت و ولتاژ کاری مناسب انتخاب شود نمونه نه تنها نازک تر بلکه صاف تر هم می شود. نهایتاً سوراخی در نمونه به وجود می آید و چنانچه نواحی اطراف آن به اندازه کافی صاف باشند (یعنی خوب پولیش شده باشند) برای مشاهده در TEM به اندازه کافی نازک خواهند بود. در دستگاه های الکتروپولیش اتوماتیک معمولاً از نمونه های دیسکی شکل به قطر ۳ mm که لبه های ضخیم تر آنها منطقه نازک تر مرکزی را تقویت می کند، استفاده می شود. این دیسک ها مستقیماً در نمونه گیر میکروسکوپ قرار می گیرند. معمولاً لازم است که نمونه های نازکی که تهیه شده اند با دیسک های مشبک ۳ mm ساخته شده از مس یا سایر موادی که با آنالیز تداخل نمی کنند، تقویت شوند.

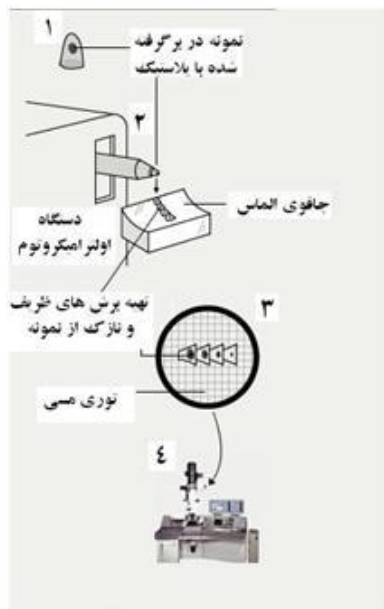
اصلی ترین محدودیت الکتروپولیش عدم توانایی آن در مقابل مواد غیر هادی است. بنابراین نازک کردن شیمیایی با استفاده از مخلوط اسیدها بدون اعمال پتانسیل غالباً برای سرامیک ها، شیشه ها و نیمه هادی ها بکار می رود

پولیش مکانیکی: اغلب نمونه های TEM، در اولین مرحله فرایند نمونه سازی به صورت مکانیکی ساییده یا پولیش می شوند. ساییدن معمولاً با استفاده از کاغذهایی که لایه ای از ذرات سخت (غالباً SiC) روی یک طرف آنها چسبانده شده است صورت می گیرد. این ورق های سمباده بر مبنای اندازه ذرات، از کسری از میلیمتر تا چند میکرون درجه بندی شده اند. این

کاغذهای سمباده روی صفحه چرخانی که آب کمی جهت روانسازی بر روی آن جریان دارد، نصب می شود. نمونه می تواند با چسب یا موم ترموپلاستیک روی پایه مخصوصی نصب می شود تا نرخ نازک کردن آن، کنترل شود. نمونه ابتدا با کاغذ سمباده خشن، صاف شده و در مراحل بعدی با کاغذ سمباده های نرم تر خسارت وارد شده بر نمونه توسط مرحله قبل برطرف می شود. برای آخرین مرحله پولیش از پودر الماسه با اندازه یک میکرون یا کمتر به صورت معلق در روغن یا آب نصب شده بر روی فیلم پلاستیکی، استفاده می شود. می توان با روش های مکانیکی-شیمیایی پولیش ظریف تری هم انجام داد. برای این کار غالباً از مخلوط کلئیدی ذرات معلق سیلیکا در مایع قلیایی استفاده می شود. روش های مختلفی بر پایه این فرایند وجود دارد. این تکنیک بطور گسترده ای برای تهیه نمونه هایی از مقاطع نیمه هادی ها به کار می رود.

سایش یونی و اتمی: چنانچه پرتویی از یون ها یا اتم های پر انرژی به یک نمونه تابانده شود، احتمال بیرون انداختن اتم های نمونه وجود دارد. این فرایند که کند و پاش (sputtering) نامیده می شود، می تواند برای نازک کردن نمونه به کار رود. معمولاً از دو نوع تفنگ برای نازک کردن نمونه های TEM استفاده می شود، تعدادی از این تفنگ ها از گاز (معمولاً آرگون) استفاده می کنند و در برخی از تفنگ های یونی انتشار میدان از گالیم مایع استفاده می شود.

اولترامیکروتومی: اولترامیکروتومی، دستگاه برش زنی ظریفی است که از دستگاه های مورد استفاده برای مقاطع بافت ها جهت بررسی در میکروسکوپ بیولوژیکی، توسعه یافته است. در اولترامیکروتومی نمونه ای با سطح کمتر از $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ کاملاً ثابت شده است از مقابل یک کارد با شیشه یا الماس ثابت عبور می کند. این روش را می توان علاوه بر مقاطع بافت، برای بسیاری دیگری از نمونه ها نیز بکار برد. این روش به صورت گسترده ای برای تهیه نمونه های پلیمری برای TEM به کار می رود و استفاده از آن برای نمونه های فلزی رو به افزایش است. به منظور تثبیت نمونه در حین برش، در بسیاری از موارد لازم است تا نمونه در رزین قرار داده شود. بنابراین ممکن است تهیه یک مقطع نازک زمان نسبتاً زیادی بگیرد.



استفاده از ریلیکا

روش دیگری که برای بررسی نمونه های بیولوژیکی و غیربیولوژیکی در TEM وجود دارد شامل تهیه ریلیکا از سطح نمونه است. به جای اینکه تمام نمونه تا حد شفافیت در مقابل الکترون، نازک شود می توان اینکار را با نشانیدن یک لایه نازک از کربن (یا چند ماده دیگر) در خلاء انجام داد. کربن اتمی را می توان از بوجود آوردن قوس الکتریکی بین دو میله کربنی یا کندوپاشی از یک بلوک کربنی، به دست آورد. کربن اتمی که به این صورت تولید شده روی تمام سطوح محفظه خلاء که در دید مستقیم منبع باشد، از جمله نمونه، نشانده می شود. پس از تشکیل یک لایه نازک، این فرایند متوقف می شود. می توان با

تقسیم این لایه به قطعات حدود ۱ میلیمتر مربع یا بزرگ تر و شناور کردن آن در مایع، آن را از سطح نمونه جدا کرده و برای بررسی در یک میکروسکوپ روی نگهدارنده قرار دارد. با اختلاف ضخامت کربن نشاندۀ شده روی سطوح مختلف یا با لایه نشانی مجدد یک فلز سنگین (نظیر پلاتین) تحت زاویه نسبت به سطح، می توان ساختار نمونه را آشکار نمود. این تکنیک تقریباً به صورت کامل توسط میکروسکوپ پروبی روبشی که سطوح را سریع تر، دقیق تر و مستقیماً بررسی می کند، کنار گذاشته شده است، اما رپلیکای استخراجی که از مشتقات این روش است هنوز به صورت گسترده ای استفاده می شود. اگر نمونه حاوی ذرات ریز فاز ثانویه قابل آشکار شدن توسط اچ باشد، می توان این ذرات را با استفاده از نمونه بر روی رپلیکا استخراج نمود. بنابراین رپلیکای استخراجی حاوی اطلاعاتی درباره اندازه، شکل و توزیع ذرات در نمونه اصلی خواهد بود

در مقاله حاضر به بررسی نحوه تصویر سازی و استنتاج نتایج در میکروسکوپ های الکترونی عبوری پرداخته شده است. بر این اساس جهت تصویر سازی از روش های تصاویر زمینه روشن و تصاویر زمینه تاریک استفاده می گردد. همچنین جهت بررسی نتایج مربوط به الکترون های پراش یافته از الگوهای پراش متفاوت استفاده می شود. از سوی دیگر نیز باید برای دستیابی به نتایج مطلوب نمونه مورد بررسی تحت شرایط آماده سازی اولیه قرار گیرد که این تکنیک ها به دو دسته قرار می گیرند. تکنیک های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود.

TEM^{۳۸-۱-۴}: معرفی طیف نگار الکترونی افت انرژی (EELS)

طیف نگاری الکترونی افت انرژی (Electron energy loss spectroscopy) به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می شود که برای آنالیز نمونه های نازک مورد استفاده قرار می گیرد. اساس این روش بر مبنای برخورد های غیرالاستیکی است که در طی برخورد الکترون ها به نمونه ایجاد می شود. بعضی از الکترون هایی که متحمل پراکنش غیرالاستیک می شوند بدون اینکه در مسیر حرکت آنها تغییر قابل توجهی بوجود آید، مقداری از انرژی خود را از دست می دهند. بنابراین آنها در باریکه الکترونی عبوری به همراه الکترون های پراکنش نیافته حضور خواهند داشت. مقدار افت انرژی که الکترون ها در طی پراکنش غیرالاستیک دارند، تابعی از عمل پراکنش تحمیلی می باشد. این الکترون ها اصطلاحاً الکترون های افت انرژی EELS نامیده شده و جهت تصویر یا میکروآنالیز شیمیایی می توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین الکترون های ورودی که مقداری از انرژی خود را در طی این فرایند از دست می دهند، منبع اطلاعات EELS می باشند. برای هر نوع اتمی که برهمکنش می دهد، مقدار مشخصی انرژی از دست میرود. با اندازه گیری انرژی الکترون پراکنش یافته و کسر آن از انرژی الکترون ورودی، مقدار انرژی از دست رفته قابل محاسبه می باشند. این افت انرژی مشخص می کند که چه نوع اتمی با الکترون ورودی برهمکنش داده که در نهایت امکان شناسایی نمونه فراهم میشود.

زمانیکه الکترون ها به نمونه برخورد می کنند، با اجزای تشکیل دهنده نمونه از طریق نیروهای الکترواستاتیک کولمبی برهمکنش می کنند. در نتیجه این نیروها، برخی از الکترون ها پراکنده شده، جهت حرکت آنها تغییر نموده یا در بسیاری موارد مقداری از انرژی خود را به نمونه انتقال می دهند. براین اساس می توان پراکندگی الکترون ها را در برخورد به نمونه به دو دسته الاستیک و غیرالاستیک طبقه بندی نمود.

پراکندگی الاستیک شامل برهمکنش کولمبی الکترون با هسته اتم است. هر هسته تمرکز بالایی از بار را نشان می دهد و میدان الکتریکی در نزدیکی آن از شدت بالایی برخوردار است، در نتیجه زمانیکه الکترون برخوردی به آن نزدیک می شود با

زاویه زیاد منحرف می شود. این نوع پراکندگی به پراکندگی رادرفورد معروف است زیرا توزیع زاویه ای این پراکندگی مشابه با محاسبات انجام گرفته توسط رادرفورد برای پراکندگی ذرات آلفا است.

اکثر الکترون ها در فاصله بیشتری از هسته یک اتم حرکت می کنند جایی که میدان هسته ضعیف تر است و در حقیقت هسته توسط الکترون های اتم مورد محافظت قرار می گیرد. در نتیجه بیشتر الکترون های برخوردی در زوایای کوچکتري پراکنده می شوند، عمدتاً در مورد انرژی برخوردی 100 KeV در حد چند درجه ($10-100$ میلی رادیان) است. در گاز یا جامد آمورف، اتم ها یا مولکول ها به طور مستقل از یکدیگر در پراکندگی نقش دارند، اما در جامد بلوری ماهیت موجی الکترون های برخوردی نمی تواند نادیده گرفته شود و تداخل بین امواج الکترونی پراکنده شده، پیوستگی توزیع شدت پراکندگی را تغییر می دهد و در زوایایی که مشخصه فاصله اتمی است پیک های تیزی ایجاد می شود

پراکندگی غیرالاستیک

پراکندگی غیرالاستیک ناشی از برخورد بین الکترون برخوردی با الکترون های اتمی اطراف هر اتم است. پراکندگی غیرالاستیک یک عبارت کلی است که به هر فرآیندی که باعث می شود الکترون اولیه مقدار محسوسی از انرژی خود ΔE را از دست بدهند اطلاق می گردد. برای تجهیزاتی که معمولاً در میکروسکوپ های الکترونی به کار می رود، ΔE باید بسیار بیشتر از 0.1 eV بوده تا قابل مشاهده باشد. فرایندهای بسیاری وجود دارد که باعث از دست رفتن انرژی الکترون اولیه و انتقال آن به الکترون ها یا اتم های نمونه می شوند. فرایندهای تفرق غیرالاستیکی (احتمالاً به صورت ترکیبی) باعث توقف یک الکترون توسط یک جامد می شوند. تقریباً تمام انرژی سینتیک الکترون اولیه، در نمونه به حرارت تبدیل می شود. بخش کوچکی از انرژی ممکن است به صورت پرتو X ، نور یا الکترون های ثانویه فرار کند.

پراکندگی فونون

فونون ها کوانتای ارتعاشات اتمی در جسم جامد هستند. یک الکترون اولیه می تواند با تولید یک فونون، انرژی از دست داده و انرژی حرارتی به جسم وارد کند. مقدار افت انرژی در این تفرق (معمولاً کمتر از 1 eV و پویش آزاد میانگین برای الکترون ها (معمولاً در محدوده میکرومتر) بسیار کوچک هستند. این حقیقت بدین معناست که تفرق فونون بی اهمیت بوده و قابل اندازه گیری نیست. باید به این نکته توجه شود که تمام الکترون هایی که در جسم باقی می ماند احتمال دارد که بعد از اینکه مقادیر بیشتری از انرژی را به روش های دیگر از دست دادند نهایتاً فونون ایجاد کنند. همچنین وقتی تفرق اتفاق می افتد الکترون متفرق شده معمولاً تحت زاویه نسبتاً بزرگی (بیش از 10 درجه) منحرف می شود

پراکندگی پلاسمون

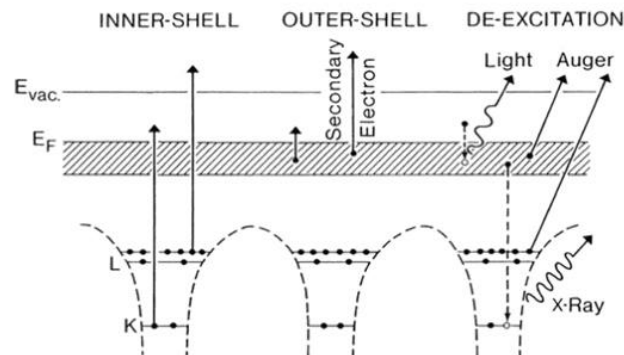
پلاسمون یک موج ایجاد شده توسط دریای الکترون های باند هدایت فلزات است. در غیرفلزات نیز اثرات مشابهی در الکترون های پیوندهای اتمی به وجود می آید. در پراکندگی پلاسمون، پرتو اولیه 5 تا 30 الکترون ولت از دست داده و پویش آزاد میانگین کوچکی (برای اغلب مواد حدود چند صد نانومتر) برای الکترون ثانویه ایجاد می کند. این نوع تفرق تفرق، در واکنش الکترون-جسم جامد بسیار اتفاق می افتد.

برانگیختگی تک الکترون ظرفیت

احتمال کمی وجود دارد که یک الکترون اولیه به جای دریای الکترون، مقداری انرژی به یک تک الکترون ظرفیت منتقل کند. پویش آزاد میانگین برای این فرایند بزرگ (در حد میکرومتر) و افت انرژی کوچک (حدود 1 الکترون ولت) و زاویه تفرق هم کوچک است. این فرایند در میکروسکوپ الکترونی اهمیت زیادی ندارد.

برانگیختگی مدار داخلی

یک شکل نادر ولی با ارزش تفرق غیرالاستیک، بیرون کردن یکی از الکترونهاى مدار داخلی است. از آنجا که انرژی پیوند الکترون های مدار K و L بزرگ است، افت انرژی الکترون اولیه هم بسیار بزرگ خواهد بود. به عنوان مثال، ۶۹,۵۰۸ الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون تنگستن K و ۱۱۰۰ الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون مس L لازم است



دیگرام سطح انرژی یک جامد، شامل لایه L، K و باندهای ظرفیت حالات غیرمستقر، E_F سطح فرمی و E_{vac} سطح خلأ است.

طیف نگار

طیف نگار الکترونی بعد از نمونه نصب می شود و معمولاً آخرین قسمت میکروسکوپ را تشکیل می دهد. اصول کار دستگاه این است که از یک میدان مغناطیسی برای انحراف تمام الکترون ها در زاویه حدود ۹۰ درجه استفاده می شود. هرچه انرژی الکترون ها بیشتر باشد میزان انحراف آنها کمتر است. و بنابراین پرتو الکترونی به طیفی از انرژی های مختلف تقسیم می شود.

دو راه برای آشکارسازی طیف وجود دارد. اگر فقط یک آشکارساز وجود داشته باشد، می توان با تغییر دادن قدرت میدان، طیف را در مقابل شکاف آشکارساز، اسکن نموده و به این ترتیب هر انرژی به نوبت آشکار می شود. اما با استفاده از آشکارساز حساس به موقعیت می توان تمام طیف را به صورت همزمان آشکار کرد. این را طیف نگار موازی می نامند و این تکنیک به عنوان طیف نگاری موازی افت انرژی الکترون نامیده می شود. اغلب طیف نگارهای اولیه از نوع سری بودند. اگرچه امروزه طیف نگارهای موازی به دلیل راندمان بالا بسیار متداول شده اند. فرض کنید طیفی شامل یک هزار نقطه، شمارش الکترون هایی با یک هزار انرژی متفاوت لازم باشد. یک طیف نگار سری یک هزارم وقت آنالیز را صرف شمارش یک انرژی می کند، در حال که یک طیف نگار موازی تمام انرژی ها را در تمام طول زمان آنالیز می شمارد. بعضی عدم کارایی ها در آشکارساز موازی باعث می شود که مزیت آن کاملاً هزار به یک نباشد ولی به هر حال سیستم های آشکارساز موازی در حال حاضر اکثریت طیف نگارها را تشکیل می دهند

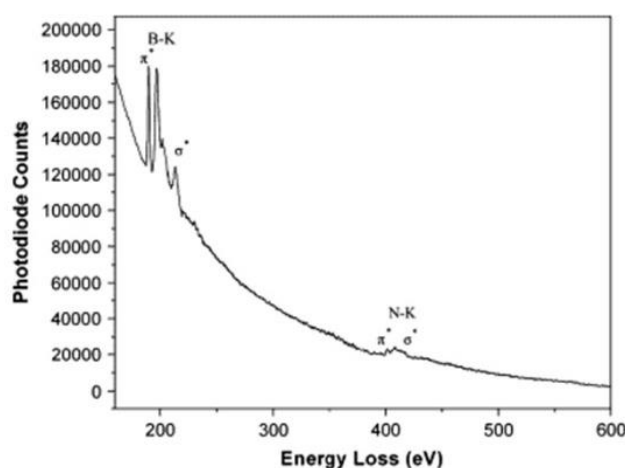
طیف آنالیز کمی

معمولاً طیف EEL از سه ناحیه تشکیل می شود:

الکترون هایی که تفرق غیرالاستیک قابل توجهی ندارند. این الکترون ها که معمولاً اکثریت الکترون ها را تشکیل می دهند، پیک صفر را تشکیل می دهند.

ناحیه با افت انرژی کم که شامل الکترون هایی است که تا ۵۰ eV انرژی از دست داده اند. این ناحیه معمولاً در اثر تفرق پلاسماون پدیدار می شود. همچنین ممکن است چند پیک مربوط به افت پلاسماون در طیف وجود داشته باشد. اولین پیک، مربوط

به الکترون هایی است که در طی عبور از نمونه یک پلاسمون به وجود آورده اند. این در حالی است که دومین پیک پلاسمون و پیک های بعدی مربوط به الکترون هایی است که دو پلاسمون یا بیشتر را ایجاد کرده اند. پیک های پلاسمون چندان برای آنالیز مناسب نیستند. برای مقاصد مشخصه یابی مواد، مطالعه لبه های مشخصه در مقادیر بیشتر افت انرژی مفیدتر است. تعداد الکترون هایی که لبه های مشخصه رامی سازد، الکترون هایی که انرژی زیادی از دست می دهند، کم است. اما انرژی های لبه های مربوط به تحریک لایه های داخلی، به اندازه پیک های پرتو X مشخصه، عناصر مورد بررسی هستند. این لبه ها هستند که معمولاً برای آنالیز EELS استفاده می شوند. آنالیز کیفی با تعیین انرژی هر لبه قابل مشاهده، معمولاً ۲۰۰۰-۱۰۰ الکترون ولت، و مقایسه آنها با جداول مربوط به عناصر انجام می شود. شکل زیر قسمتی از طیف EEL نیتريت بور را نشان می دهد. در این شکل لبه ۱۸۸ eV از انتقال K مربوط به عنصر بور ناشی می شود. این در حالی است که لبه ۳۹۹ eV مربوط به نیتروژن است.



قسمتی از طیف EEL از نیتريت بور که لبه های K مربوط به بور و نیتروژن را نشان می دهد.

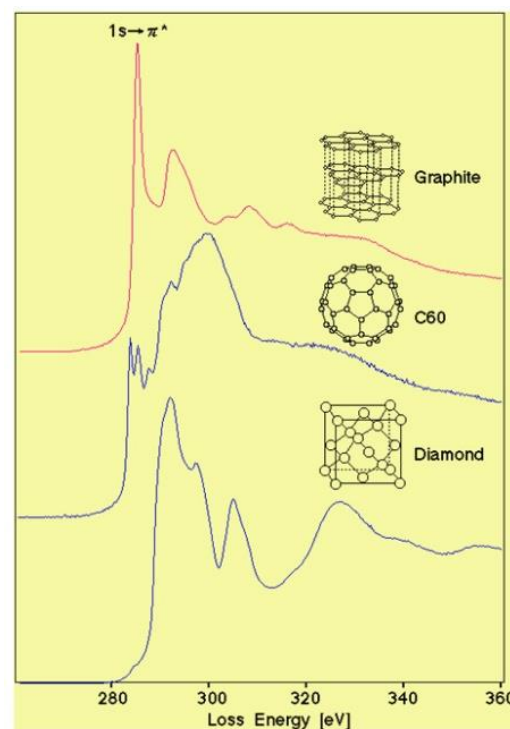
لبه های انرژی EELS و پرتو X مشخصه، به دلیل منشاء مشترک دارای انرژی های تقریباً مشابه هستند. البته اصولاً لبه های انرژی (جذب EELS) (باید کمی بالاتر از پیک های (انتشار) پرتوهای X مربوطه باشند. یکی از نقاط قوت EELS آن است که میتوان از آن برای آشکارسازی لبه های عناصری که پرتو X نمی توانند آن را آشکار کند (هلیوم، لیتیم و بریلیم) استفاده کرد. در اصل استنتاج ترکیب شیمیایی یک نمونه از روی طیف EEL انجام می پذیرد. اندازه هر لبه با تعداد اتم های آن عنصر در ناحیه آنالیز شده نمونه، متناسب است. اگر بتوان لبه هر عنصر در نمونه را شناسایی و اندازه هر لبه را اندازه گیری نمود، می توان ترکیب شیمیایی نمونه را محاسبه کرد. این اساس آنالیز کمی است اما انجام آنالیز مقداری نیز پیچیده می باشد.

باید ابتدا احتمال اینکه الکترون هایی با انرژی مشخص، یک اتم را تحریک کنند در نظر گرفته شود. این احتمال با استفاده از یک سطح مقطع احتمالی برای تحریک مدار داخلی استنتاج می شود. سطح مقطع لازم برای تحریک یک لایه بخصوص (معمولاً از لایه K به عنوان مثال در نظر گرفته می شود)، به نوع عنصر، محدوده زوایایی که الکترون هایی به درون طیف سنج پذیرفته می شوند β ، و محدوده انرژی Δ که در نظر گرفته می شود بستگی دارد. سطح مقطع برای عناصر با عدد اتمی بالا کاهش می یابد. این در حالی است که با افزایش β یا Δ سطح مقطع افزایش می یابد. طیف نگاری با β ثابت، لبه های عناصر سبک را با شدت بسیار بیشتری از عناصر حتی با عدد اتمی متوسط نشان می دهد. از آنجا که لبه های عناصر با جرم اتمی متوسط، بسیار کوچک هستند، تکنیک EELS خصوصاً برای آنالیز عناصر سبک، ابزار قدرتمند است.

یکی از محدودیت های عمده آنالیز EELS این است که هر لبه همانند ناحیه با افت انرژی کم، پهن می شود. به عبارت دیگر هر الکترونی که یک مدار داخلی را تحریک می کند، می تواند یک یا چند پلاسمون نیز ایجاد کند. این باعث می شود که لبه در طیف حاصله در افت انرژی بالاتری ظاهر شود و در نتیجه شکل ایده آل لبه از دست می رود و پهن شود. با ضخیم تر شدن

نمونه این اثر شدیدتر می شود. تیزترین لبه ها توسط نواحی بسیار نازک نمونه تولید می شوند. اما معمولاً آنالیز مناطقی که آنقدر نازک باشند که پلاسمون های کمی را ایجاد کند عملی نیست. همچنین در این موارد سیگنال (یعنی تعداد شمارش های طیف) بسیار کوچک و صحت آماری هم بسیار پایین است. بنابراین در اغلب موارد آنالیز، باید شرایط بهینه ای بین قدرت و سیگنال و عدم وضوح لبه، برقرار شود. مثالی از آنالیز EELS در شکل زیر از الماس، گرافیت و C_{60} نشان داده شده است. این مواد از نظر ترکیب شیمیایی تنها از کربن ساخته شده اند و به دلیل وجود کربن در ساختار آنها، همگی آنها با پیک های جذبی در حدود ۲۴۸ eV در EELS مشخص شده اند. از آنالیز شکل پیک های جذب، اختلاف پیوند و وضعیت الکترونی آنها می تواند آشکار

شود



اطلاعات مورد استفاده از روش EELS:

* آنالیز ترکیب عنصری * اطلاعات در مورد پیوندهای شیمیایی * پراکندگی اتم های مجاور * ضخامت بلور * اطلاعات مربوط به ظرفیت * تابع دی الکتریک کمپلکس
معایب روش EELS:

* همراه با دستگاه TEM ساخته می شود بنابراین تکنیک پرهزینه ای است که با تخریب نمونه نیز همراه است. * آماده سازی نمونه خیلی وقت گیر است. * ابعاد نمونه کوچک می باشد. * گرچه EELS قادر به استخراج اطلاعات به کمک انرژی می باشد اما تفکیک مکانی آن توسط دستگاه TEM محدود می شود.

طیف نگاری الکترونی افت انرژی به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می شود که برای آنالیز نمونه های نازک مورد استفاده قرار می گیرد. از این تکنیک جهت دستیابی به اطلاعاتی نظیر آنالیز ترکیب عنصری، پیوندهای شیمیایی، پراکندگی اتم های مجاور، ضخامت بلور، ظرفیت اتم و تابع دی الکتریک کمپلکس استفاده می گردد.

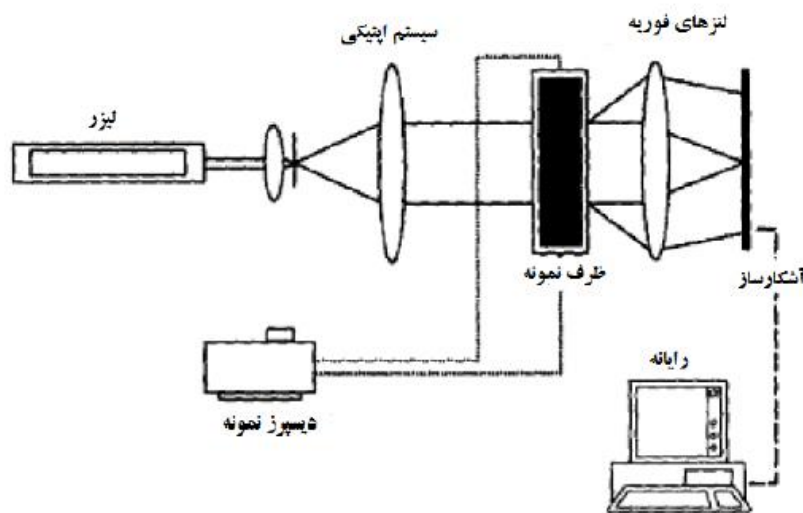
۲-۴ روش های تعیین اندازه ذرات

۱-۲-۴ SLS: اندازه گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر

اندازه گیری ذرات با استفاده از روش پراکندگی استاتیک نور لیزر روشی براساس الگوی نور پراکنده شده بر روی آشکارساز است. این الگوی نور پراکنده شده مجموعه ای از الگوهای پراکندگی است که توسط هر یک از ذرات ایجاد می شود.

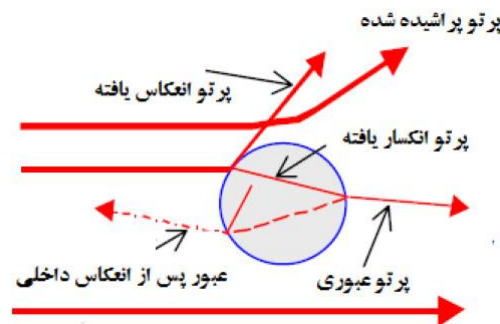
بوسیله این الگوی پراکندگی می توان اطلاعاتی از اندازه ذرات بدست آورد. این روش آنالیزی روشی سریع، نسبتاً ارزان و غیر مخرب برای اندازه گیری توزیع اندازه ذرات است. از این روش برای اندازه گیری ذراتی که اندازه آن ها بیش از ۱۰ میکرومتر است کاربرد دارد.

اندازه ذرات و توزیع آن ها، تاثیر بسیاری بر روی دانسته، خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی مواد می گذارد. روش پراش لیزر روشی است که به صورت گسترده ای برای اندازه گیری ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. روش هایی که از پرتو نور به عنوان یک پیمایشگر برای تعیین اندازه ذرات استفاده می شود به دو دسته تصویری و غیرتصویری تقسیم بندی می شوند. روش غیرتصویری براساس اصول فیزیکی است که بیان کننده برهمکنش بین نور و ذره می باشد. دستگاه اندازه گیری ذرات با استفاده از پراکندگی استاتیک نور لیزر در گروه روش های غیرتصویری قرار می گیرد. شکل شماتیکی از این دستگاه را نشان می دهد.



برهمکنش نور با ماده

نور، موج الکترومغناطیس در محدوده (مادون قرمز) ۱۰۱۳ هرتز تا (ماورابنفش) ۱۰۱۷ هرتز یا محدوده ۳ تا ۳۰۰۰۰ نانومتر است. رابطه بین فرکانس و طول موج به صورت $C = \lambda \nu$ می باشد که در آن C سرعت نور در خلأ است. نور خاصیت موج و ذره دارد. نور را می توان به صورت بسته های انرژی یا فوتون در نظر گرفت که همه فوتون های نور طول موج خاصی داشته و مقدار مشخصی انرژی دارند. شدت نور در یک طول موج خاص برابر است با تعداد فوتونهایی که در واحد زمان از واحد سطح میگذرند. در روش تعیین اندازه ذرات با پراش لیزر، از لیزر به عنوان منبع نور استفاده می شود. در مقایسه با نور سفید که شامل طیفی از طول موج ها است، نور لیزر از یک طول موج تشکیل شده و اصطلاحاً تکفام است. نور لیزر نوری کوهنت و جهتدار است. با برخورد نور به ذره چهار پدیده پراش، جذب، انعکاس و انکسار رخ می دهد که مقدار هر یک از این پدیده ها به طول موج نور و ویژگی های اپتیکی ماده بستگی دارد. شکل زیر پدیده های پراش، جذب و انکسار نور را نشان می دهد.



برهمکنش نور با ذره.

پراکندگی نور

هر ساختاری دارای الکترون است و نور نیز شامل میدان های الکتریکی و مغناطیسی است. در اثر برخورد نور با ماده، میدان الکتریکی نوسان کننده نور بر روی الکترون های ذره تاثیر می گذارد و ارتعاش الکترونی در ذره ایجاد می کند. این عامل سبب می شود نور از مسیر خود منحرف شود. پراکندگی به صورت مجموعی از پراش، انکسار و انعکاس تعریف می شود. در پراکندگی نور، جذب در نظر گرفته نمی شود زیرا با جذب، انرژی دوباره نشر نمی شود و تبدیل می شود.

شدت نور پراکنده شده تابعی از طول موج λ ، زاویه پراکندگی θ (زاویه بین نور برخوردی و پراکنده شده)، اندازه ذره d و n ضریب شکست نسبی محیط و ذره است.

$$I = I_0 \frac{1 + \cos \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6$$

انواع پراکندگی نور

با توجه به فرکانس نور پراکنده شده و نور برخوردی، روش هایی که براساس پراکندگی نور هستند به سه گروه الاستیک، شبه الاستیک و غیر الاستیک تقسیم بندی می شوند.

در حالت الاستیک، سیگنال پراکندگی شناسایی شده، براساس شدت نور متوسط - زمان است و بنابراین انحراف فرکانس نور برخوردی اندازه گیری نمی شود. در پراکندگی شبه الاستیک، فرکانس نور پراکنده شده اختلاف کمی با نور برخوردی دارد و عمدتاً در محدوده چند هرتز تا چند صد هرتز است. این اختلاف فرکانس ایجاد شده ناشی از حرکت انتقالی و چرخشی ذرات است و مقدار آن رابطه مستقیمی با حرکت ذرات دارد. در پراکندگی غیر الاستیک، اختلاف فرکانس نور پراکنده شده و نور برخوردی بیش از چند صد هرتز است. در پراکندگی غیر الاستیک سیگنال های پراکندگی برای ذراتی با جرم زیاد در مقایسه با الاستیک و شبه الاستیک بسیار ضعیف است و بنابراین کاربردهایی در آنالیز ذرات ندارد. از این پراکندگی اغلب در مطالعه ساختار مولکول ها و مایعات استفاده می شود.

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

اصول کلی پراکندگی نور

دستگاه هایی که براساس پراش نور عمل می کنند بر پایه سه اصل کلی استوار هستند:

۱- ذراتی که نور را پراکنده می کنند کروی هستند. ۲- برهمکنشی بین نور پراکنده شده از ذرات مختلف وجود ندارد (به عبارت دیگر، پراکندگی مضاعف وجود ندارد) ۳- الگوی پراکندگی در آشکارساز، مجموع الگوهای پراکندگی است که توسط هر ذره در اثر برهمکنش با نور برخوردی حاصل می شود.

به منظور توضیح پراکندگی نور از ذرات کروی، مدل های اپتیکی مورد نیاز هستند. راه حل پراکندگی نور توسط ذرات کروی با اندازه های مختلف بر اساس تقسیم بندی زیر است:

• زمانی که قطر ذره از طول موج برخوردی بسیار بزرگتر باشد ($d \gg \lambda$) در این حالت از مدل Fraunhofer استفاده می شود. • زمانی که قطر ذره قابل مقایسه با طول موج برخوردی باشد از مدل Mie استفاده می شود. • و اگر قطر ذره از طول موج برخوردی بسیار کوچک تر باشد ($d \ll \lambda$) در این حالت از مدل Rayleigh استفاده می شود

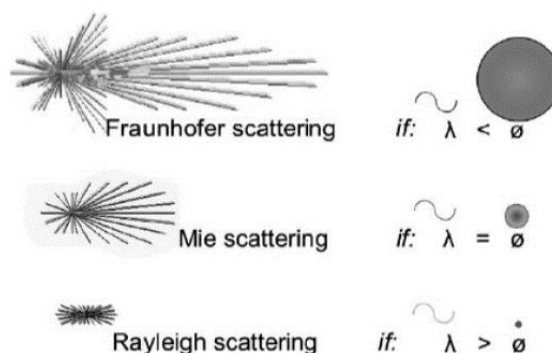
در رابطه Rayleigh قطر ذرات ۰٫۱ طول موج است. مدل Fraunhofer زمانی است که اندازه ذرات حدود ۵-۶ برابر از طول موج نور برخوردی بزرگ تر باشند. در عمل طول موج دستگاه ها ۸۰۰-۶۳۳ نانومتر است و بنابراین فقط برای ذرات بزرگ تر از ۴/۸ میکرومتر میتوان از تقریب Fraunhofer استفاده نمود. ذراتی که از این مقدار کوچک تر هستند با تئوری Mie آنالیز میشوند.

الگویی که توسط برخورد نور به ذرات و جمع شدن آن بر روی آشکارساز ایجاد می شود تنها الگوی تفرق یا پراش نیست بلکه یک الگوی پیچیده پراکندگی است. متأسفانه آشکارسازی وجود ندارد که بین نور پراشیده شده و دیگر پدیده ها تمایز قائل شود. بنابراین نیاز است که دیگر پدیده های پراکندگی نیز برای بدست آوردن نتایج یک آنالیز دقیق بکار گرفته شوند. راه حل این مشکل استفاده از فرمول Mie برای آنالیز است. این فرمول تمام پدیده هایی که در اثر برخورد نور به ذرات کروی اتفاق می افتد را در برمی گیرد. این فرمول بسیار پیچیده است که شکل ساده شده آن به صورت رابطه زیر است

$$I(w) = E \left\{ \underbrace{k^2 A^4 [J_1]^2 W^1}_{\text{Fraunhofer Term}} + [K_1 W]^1 + [K_2 W]^3 + [K_3 W]^5 + \underbrace{k^4 A^6 (m-1)^2 W^6 / 8\pi^2}_{\text{Rayleigh Term}} \right\}$$

با خارج شدن پارامترهای پیچیده از آن در نهایت سه پارامتر تاثیرگذار، A شعاع ذره، W زاویه پراکندگی و پارامترهای اپتیکی و m ضریب شکست موهومی و حقیقی است. این تئوری از سه بخش تشکیل شده است، ترم اول پراکندگی Fraunhofer، ترم دوم پراکندگی Mie و ترم سوم پراکندگی Rayleigh است. اگر اندازه ذرات خیلی بزرگ باشد قسمت دوم و سوم بسیار کوچک هستند و بنابراین می توان از آن ها صرف نظر نمود. و اگر ذرات بسیار ریز باشند ترم اول بسیار کوچک بوده و می توان آن را نادیده انگاشت.

در ذراتی که پراکندگی Fraunhofer را نشان می دهند، پراکندگی بسیار قوی به سمت جلو دارند و شدت نور پراکنده شده بسیار شدید است. ذرات کوچک تر که پراکندگی Mie را نشان می دهند در این حالت پراکندگی به سمت جلو و شدت نیز کاهش می یابد. ذراتی که پراکندگی Rayleigh را نشان می دهند، الگوی پراکندگی بسیار متقارنی دارند. این ذرات اطلاعات زاویه ای ندارند و بنابراین ذراتی با ویژگی Rayleigh بوسیله لیزر مورد آنالیز قرار نمی گیرند



الگوهای پراکندگی نور در برخورد به ذره

پراکندگی Fraunhofer

اگر اندازه ذرات بسیار بزرگ تر از طول موج نور باشد و یا ماده به شدت جذب داشته باشد، ذرات مقداری از انرژی نور را به نسبت دو برابر سطح مقطع شان حذف می کنند. در این حال لبه ذرات تاثیر زیادی بر روی شدت پراکندگی می گذارند. یعنی پراش بوسیله خم شدن نور در اطراف ذرات است. در این موارد پراکندگی از قسمت داخلی ذره از اهمیت کمتری برخوردار بوده و نادیده گرفته می شود. برای ذرات بزرگ با توجه به تاثیر لبه ها تعدادی معادلات پراش برای توضیح الگوی پراکندگی در نظر گرفته می شود. ذرات به جای یک ذره سه بعدی مانند یک شی دو بعدی رفتار می کنند و فقط سطحی که در برابر نور برخوردی است اهمیت پیدا می کند. پراش یک اثر فیزیکی مهم در تمام پدیده های موجی است. دو گروه از پراکندگی با نام های Fraunhofer و Fresnel وجود دارند. پراکندگی Fraunhofer زمانی است که منبع مورد استفاده شامل پرتوهای موازی (موج های صفحه ای کوهرنت) باشد. پراکندگی Fresnel نیز در حالتی است که منبع نور مورد استفاده منبع نقطه ای باشد. در مواردی که ذره بسیار بزرگ تر از طول موج نور و جسم مات باشد، تئوری Fraunhofer در نظر گرفته می شود. شدت پراکندگی در این مورد در جهت جلو متمرکز می شود و عمده تاً در زوایای کمتر از ۱۰ درجه است. در این تئوری در مورد ذرات کروی، زاویه اولین مینیم شدت پراکندگی، با اندازه ذره به صورت مقابل رابطه زیر دارد:

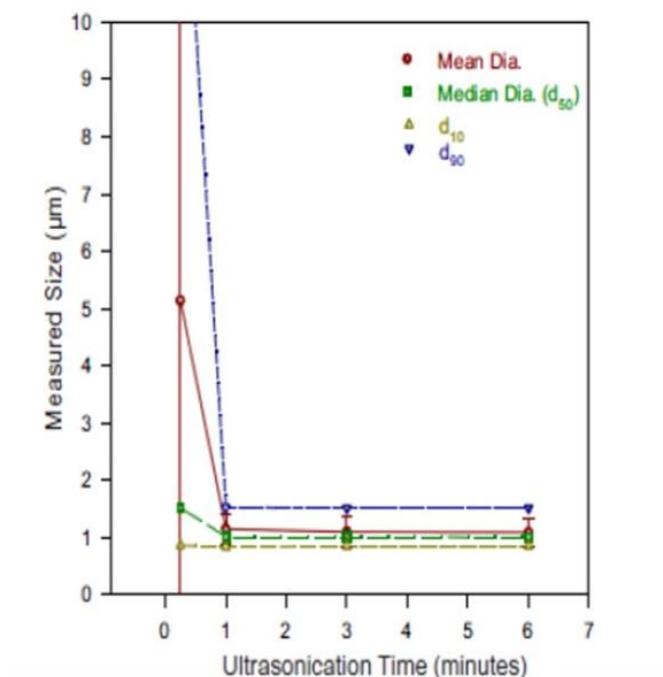
$$\sin\theta = 1.22\lambda/d$$

اجزای تشکیل دهنده دستگاه

منبع نوری: از دو منبع نوری در دستگاه های پراش لیزر استفاده می شود که شامل (۱) نور سفید و (۲) نور لیزر است. منبع نور سفید لامپ تنگستن-هالوژن است که در مواقعی مورد استفاده قرار می گیرد که چندین طول موج مورد نیاز باشد و طول موجی از ۳۰۰-۲۵۰ نانومتر دارد. مزیتی که نور لیزر دارد آن است که تک طول موج، جهت دار و کوهرنت است. لیزرهای مورد استفاده لیزر هلیوم-نئون و لیزرهای دیودی است. تفاوت آن ها در توان لیزر و طول موج است. در بیشتر موارد از لیزرهای هلیوم-نئون با طول موج ۶۳۲ نانومتر استفاده می شود. هرچه از طول موج های کوچکتری استفاده شود محدوده اندازه گیری اندازه ذره افزایش می یابد. برای مثال اگر λ برابر با ۳۷۵ نانومتر باشد پایینترین محدوده اندازه گیری نصف حالتیست که از طول موج برابر با ۷۵۰ نانومتر استفاده شود.

نمونه: نمونه های مورد آنالیز در دستگاه های پراکندگی نور لیزر به صورت:

۱- ذرات جامدی که بصورت معلق در مایع اند. ۲- ذرات جامد یا مایع که در یک محیط گازی بصورت معلق درآمده اند. برای اینکه بتوانیم توزیع اندازه دقیقی داشته باشیم بایستی آماده سازی نمونه به دقت انجام گیرد. هرگونه تجمع و آگلومره شدن بر روی توزیع اندازه ذرات نهایی تاثیرگذار است. در مورد ذرات جامد معلق در محیط مایع، چون دستگاه نمی تواند بین ذرات آگلومره شده و یا ذراتی که به صورت تفکیک شده از هم هستند تمایز قائل شود، بنابراین باید فرایند آماده سازی انجام شود. در این حال پراکنده کردن با روش های مختلفی مانند آلتراسونیک، اضافه نمودن پراکنده ساز و پایدار سازی با pH انجام می شود. البته باید توجه نمود که فرایند پراکنده نمودن باعث ایجاد حباب نشود زیرا سبب خطا در توزیع اندازه ذرات می شود. غلظت نمونه نیز از مواردی است که باید مورد توجه قرار گیرد. از آنجایی که این دستگاه براساس پراکندگی نور است بنابراین اگر غلظت سوسپانسیون بالا باشد پراکندگی مضاعف رخ می دهد و اگر غلظت کم باشد نور با ذره ای برخورد نمی کند. مایعات مورد استفاده در این روش، آب، ایزوپروپانول و یا دیگر مایعات کم خطر است شکل زیر نشان می دهد که با افزایش زمان اولتراسونیک از ۱۵ ثانیه به یک دقیقه تغییر زیادی در اندازه ذرات مشاهده شده است. و در زمان هایی بیش از ۳ دقیقه کاهش کمی در قطر میانگین دیده می شود.



تأثیر زمان اولتراسونیک بر نتایج اندازه گیری ذرات

لنز

وقتی نور به ذرات برخورد می کند بسته به ماهیت ماده، طول موج نور و اندازه ماده، نور در جهات مختلف پراکنده می شود. این الگوی پراکنده شده باید به نحوی جمع آوری شود. در این قسمت از لنز استفاده می شود. لنزهایی که بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرند لنزهای فوریه نامیده می شوند. در این جا پرتوهایی که با هم موازی هستند بر روی یک نقطه در صفحه کانونی در جایی که آشکارساز قرار گرفته است جمع می شوند. بنابراین حرکت ذره در منطقه اندازه گیری تاثیری بر روی الگوی پراکندگی آن نمی گذارد. ماکزیمم زاویه پراکندگی که شدت پراکندگی آن توسط لنز جمع می شود طبق رابطه زیر است:

$$\theta = \tan^{-1} d_L + D/2l$$

که در آن D قطر پرتو، d_L قطر لنز و l فاصله لنز تا نمونه است

آشکارساز

یکی از مهمترین و پیچیده ترین جزئی که در دستگاه های اندازه گیری ذرات با لیزر استفاده می شود آشکارساز است. تعداد آشکارسازهایی که مورد استفاده قرار می گیرد عامل تعیین کننده ای در بدست آوردن دقت بالا و توزیع اندازه صحیح است. آشکارسازهای مورد استفاده شامل:

۱. فوتودیودها: یکی از موثرترین آشکارسازهای نوری هستند که از اتصالات نیمه هادی ساخته می شوند. وقتی یک فوتون به نیمه هادی برخورد می کند در نتیجه آن یک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل شده و یک جفت الکترون-حفره ایجاد شده و سیگنال حاصل می شود.

۲. CCDها: عناصر حساس به نور هستند که یک جمع کننده الکترون دارد و الکترون را ذخیره می کند. همان طور که انرژی نور باعث آزاد کردن الکترون می شود، برخلاف آشکارساز نوری که جریان تولید می کند، CCDها الکترون را جمع می کنند.

۳. آشکارسازهای حلقه ای: نور پراکنده شده توسط لنزها به حلقه های این آشکارساز برخورد می کنند. بین این حلقه ها فاصله عایقی وجود دارد که حلقه ها را از یکدیگر جدا می کند. زمانی که الگوی پراکندگی بر روی حلقه ها منطبق می

شود هر حلقه عرض مشخصی داشته و محدوده خاصی از زوایا را دربرمی گیرد. سیگنال تولید شده بوسیله هر حلقه با شدت متوسط آن محدوده از زوایای حلقه، متناسب است. تعداد حلقه ها بر روی آشکارساز حلقه ای متغیر است. بدست آوردن اطلاعات

در اثر برخورد نور با ذره، ذره شروع به پراکنده ساختن نور می کند. وقتی تعداد کافی از ذرات در ناحیه اندازه-گیری باشد، سیگنال مناسبی از آشکارساز نوری دریافت می شود. در طی هر اسکن، شدت نور بوسیله آشکارساز به جریان تبدیل می شود و سیگنال ها به صورت دیجیتالی به رایانه فرستاده می شود.

توزیع شدت نور پراکنده شده به اندازه ذرات بستگی دارد و از آنجایی که ذرات با اندازه های مختلفی در محیط اندازه گیری هستند بنابراین یکی از روش های بدست آوردن توزیع اندازه ذرات استفاده از ماتریس است که در آن:

$$s=qA$$

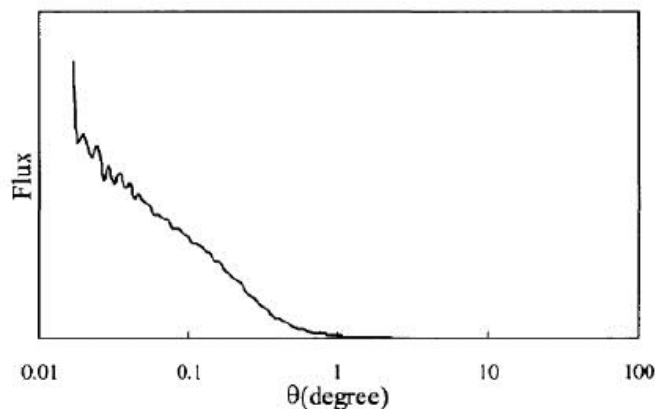
$$s = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_m \end{pmatrix}, \quad q = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & \dots & \dots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & & & & & \\ \vdots & & & a_{i,j} & & \\ a_{m,1} & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{m,n} \end{pmatrix}$$

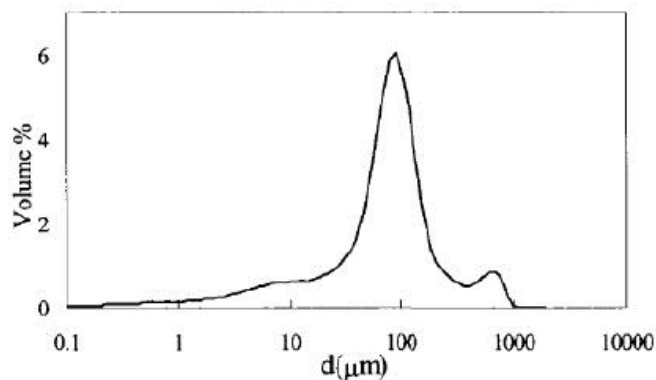
A: یک ماتریس ضریب است که برای تبدیل اطلاعات از توزیع اندازه به شدت نور پراکنده شده استفاده می شود.

همانطور که پیش از این بیان شد وقتی قطر ذره از طول موج بزرگ تر طول موج باشد تئوری Fraunhofer در نظر گرفته می شود. اما اگر ذره قابل مقایسه با طول موج باشد در این صورت نیاز است که از پراکندگی Mie استفاده شود بنابراین باید ویژگی های اپتیکی محیط و ذره در نظر گرفته شود، در این صورت ماتریس A پیچیده تر می شود.

در شکل زیر الگوی پراکندگی و توزیع اندازه منطبق با آن الگوی پراکندگی را برای نمونه ای که دارای اندازه ذرات ۰,۱ میکرومتر تا ۱ میلی متر است و در آن از روش ماتریس معکوس استفاده شده است را نشان می دهد



A typical scattering flux pattern.

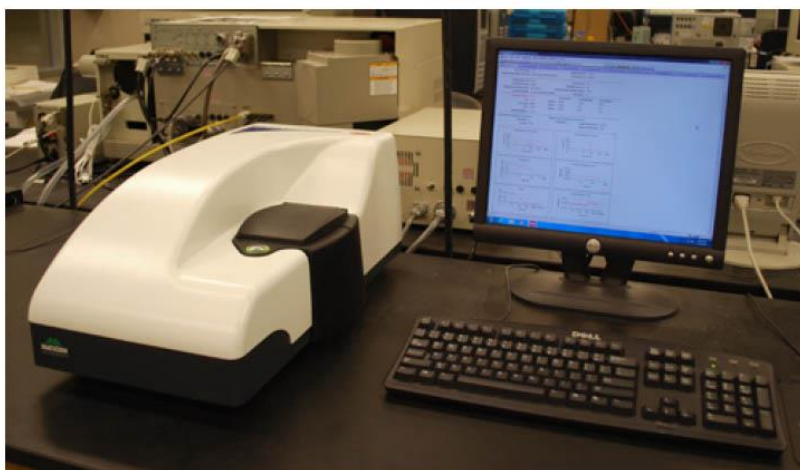


Particle size distribution

الگوی پراکندگی و توزیع اندازه منطبق با آن الگوی پراکندگی

۲-۲-۴ DLS: روش پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه اندازه نانوذرات

پراکندگی نور دینامیکی روشی فیزیکی است که برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول ها و سوسپانسیون استفاده می شود. این روش غیرمخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده ی چند نانومتر تا میکرون به کار می رود. در فناوری های اخیر، ذراتی با قطر کمتر از نانومتر نیز با این روش قابل اندازه گیری هستند. این روش به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد. نور پراکنده شده بوسیله نانوذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می کند که می تواند به قطر ذره ارتباط داده شود. نانوتکنولوژی و کاربردهای آن در زمینه های مختلف، چالش هایی را در درک و تشخیص رفتار مواد در مقیاس نانو ایجاد می کند. دانستن اندازه و توزیع اندازه ذرات، از اطلاعات پیش نیاز برای تولید و ساخت محصولات مختلف است. از آنجایی که اندازه و توزیع اندازه ذرات، تاثیر زیادی بر روی استحکام مکانیکی، دانسیته و خواص نوری و حرارتی محصول نهایی دارد، تعیین این اندازه ها بسیار ضروری اند. امروزه ابزارهایی وجود دارند که امکان تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات با استفاده از آنها امکان پذیر است. در میان این ابزارها، دستگاه هایی هستند که می توانند آنالیز پودرها را به صورت پخش شده در یک سوسپانسیون انجام دهند. نکته حائز اهمیت این است که بدانیم دستگاههای متفاوت، بر مبنای مدل های فیزیکی متفاوتی پایه گذاری شده اند، و بنابراین تفاوت هایی در ساختار اندازه گیری ابزار مختلف وجود دارد. روش تفرق دینامیک نور (DLS= Dynamic light scattering)، که طیف سنجی ارتباط فوتونی (PCS= Photon correlation spectroscopy) نیز نامیده می شود، برای اندازه گیری اندازه ذرات در محیط مایع مورد استفاده قرار می گیرد. شکل زیر نمونه ای از دستگاه تفرق دینامیک نور را نشان می دهد



دستگاه تفرق دینامیک نور

حرکت براونی (Brownian motion)

در یک محلول، برخورد ذرات و مولکول های کوچک با مولکول های حلال، منجر به حرکت تصادفی مولکول ها می شود. حرکت ذرات کوچک در یک سیال، حرکت براونی نامیده می شود. هر ذره در سوسپانسیون، دائماً در حال حرکت است و حرکتش به ذرات دیگر مرتبط نیست. مشاهده ی ذرات بزرگ تر در مقایسه با ذرات کوچک تر نشان می دهد که در دمای ثابت، ذرات بزرگ تر بسیار آهسته تر حرکت می کنند.

اگر به یک ذره ی کوچک، یعنی ذراتی که اندازه ی آن ها در مقایسه با طول موج نور کوچک باشد (کوچک تر از ۲۵۰ نانومتر) نور لیزر تابیده شود، ذره، نور را در تمام جهات پراکنده می سازد.

هنگامی که پرتو لیزر با فرکانس معین به ذرات متحرک برخورد کند، نور با فرکانس متفاوت پخش شده و در فاز نور پخش شده نوسان ایجاد می شود. میزان تغییر در فرکانس نور پخش شده با اندازه ذرات ارتباط دارد و برای تعیین اندازه ی ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. در سرعت متوسط بیشتر، ذرات کوچک تر تغییر بیشتری را در فرکانس نور ایجاد می کنند. شدت نوسان نور پخش شده با استفاده از یک آشکارساز مناسب قابل اندازه گیری است. شدت نوسان نور پخش شده مستقیماً به سرعت نفوذ مولکول در حلال بستگی دارد و با دانستن ویسکوزیته محیط، شدت این نوسانات برای تعیین قطر نمونه مورد استفاده قرار می گیرد. قطری که در این روش اندازه گیری می شود، قطر هیدرودینامیکی نمونه نامیده شده و نشان دهنده ی چگونگی نفوذ ذرات در سیال است.

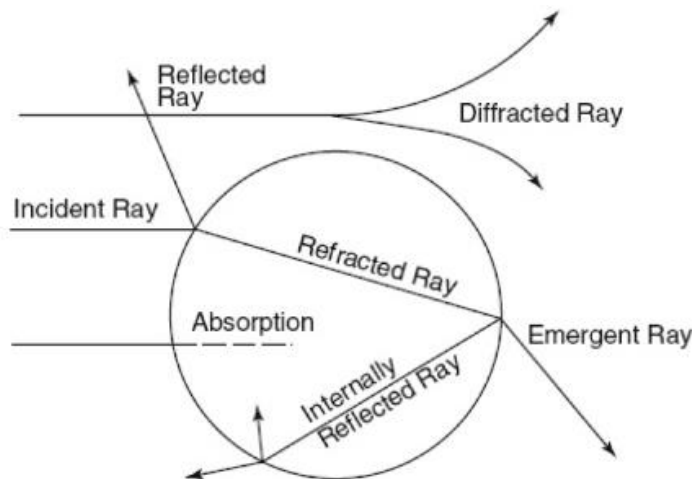
قطر بدست آمده با این روش، مربوط به کره ای با ضریب انتقالی معادل ذره ی مورد اندازه گیری است. ضریب نفوذ انتقالی به اندازه ی ذره، ساختار سطحی، غلظت و نوع یون های موجود در محیط بستگی دارد، این بدین معناست که اندازه ی بدست آمده با این روش می تواند بزرگ تر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد. در عمل ذرات در مایع هیچ گاه ساکن نیستند و بوسیله ی حرکات براونی دائماً در حرکت هستند. یکی از ویژگی های حرکت براونی آن است که ذرات کوچک، سریع و ذرات بزرگ، آهسته حرکت می کنند. زمانی که ذرات به طور ثابت در حرکت باشند، به نظر می رسد که الگوی ایجاد شده بوسیله آن ها نیز حرکت می کند، در این حالت مناطق تاریک و روشن تقویت شده و با استفاده از شدت نوسان اندازه ی ذرات محاسبه می شود. ارتباط بین اندازه ذرات و سرعت حرکت براونی آن ها بوسیله معادله ی استوک-انیشین تعریف می شود. این معادله به صورت زیر است:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

dH قطر هیدرودینامیکی ذره، K ثابت بولتزمن، η ویسکوزیته حلال است که به دما وابسته بوده و به چگالی و فشار سیستم مرتبط نیست، T دمای مطلق و D ضریب نفوذ است

برهمکنش نور با ماده: ما به ندرت نور را به صورت مستقیم مشاهده می کنیم؛ معمولاً نوری که مشاهده می شود و یا توسط دستگاه های آشکار ساز نور، شناسایی می شود، به صورت غیر مستقیم از منبع خارج می شود و با عواملی در مسیر حرکت، بر هم کنش داشته است. نور در برخورد با ذرات، چهار نوع برهم کنش از خود نشان می دهد:

۱- تفرق یا Diffraction، ۲- انعکاس یا Reflection، ۳- جذب یا Absorption، ۴- شکست یا Refraction



بر همکنش نور با ذرات

تفرق، عبارتست از انتشار نور دورتر از لبه های هندسی یک ذره، به طوری که نور کمی از مسیر مستقیم اصلی خود دچار انحراف شده است. بنابراین تفرق پدیده ای است که در لبه های ذره اتفاق می افتد.

انعکاس، بازگشت نور توسط سطح است بدون اینکه تغییری در فرکانس یا طول موج نور بوجود آید. بنابراین می تواند در داخل و یا خارج ذره اتفاق بیافتد. جذب، کاهش شدت باریکه نور با عبور از یک محیط، بواسطه تبادل انرژی در آن محیط، می باشد و در نتیجه پدیده ای است که در داخل ذره اتفاق می افتد. شکست، تغییر در جهت نور همراه با تغییر در سرعت انتشار آن می باشد هنگامی که از یک محیط وارد محیط دیگر می شود. در این زمینه بر طبق قانون اسنل داریم:

$$n_m \cdot \sin \theta_m = n_p \cdot \sin \theta_p$$

که در این رابطه n_m و n_p ضرایب شکست دو محیط یا به عبارتی دیگر، ضریب شکست ذره و محیطی است که در آن پخش شده، و زوایای θ_m و θ_p زوایای انحراف نور از مسیر اصلی اش با ورود به این دو محیط می باشند. بنابراین شکست، پدیده ایست که در فصل مشترک ذره و محیط رخ می دهد. در اینجا نیاز به تعریف چند مدل ضریب شکست می باشد: ضریب شکست مختلط: ضریب شکست مختلط، ضریب شکست ذره است که شامل یک قسمت حقیقی و یک قسمت موهومی است:

$$N_p = n_p - k_p \cdot i$$

قسمت حقیقی ضریب شکست یا همان n ، نسبت سرعت نور در محیط مورد استفاده است. در حالی که قسمت موهومی ضریب شکست، K ، قسمت جذب آن را نشان می دهد. نوع دیگری از ضریب شکست، ضریب شکست نسبی است، که نسبت ضریب شکست مختلط ذره به ضریب شکست محیطی است که ذره در آن پخش شده است.

$$m = N_p / n_m$$

از این ضریب شکست در تئوری Mie استفاده می شود. ذرات، نور را پراکنده می کنند، و این در حالی است که پراکندگی مجموعه ای از هر سه پدیده بازتابش، شکست و تفرق می باشد و جذب از اجزای پراکندگی محسوب نمی شود. تئوری Mie: دانشمندان در حدود یک قرن پیش کشف کردند که ذرات با اندازه های مختلف، نور را به صورتهای مختلفی پراکنده می کنند. آنها دریافتند که ذرات بزرگ تر، نور را در زوایای کوچک تری پراکنده می کنند، در حالی که ذرات کوچک تر، در محدوده زوایای وسیع تری نور را پراکنده می سازند. بنابراین روش های پراکندگی نور تبدیل به یکی از روشهای تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات در سیستم های کلوئیدی گردید.

تأثیر اندازه ذره بر پراکندگی نور

در سال ۱۹۰۶، Gustav Mie معادلات امواج الکترومغناطیس ماکسول را توسعه داد و به یکسری روابط ریاضی- فیزیکی برای پراکندگی امواج الکترومغناطیس از ذرات کروی رسید. این تئوری حساسیت بیشتری نسبت به ذرات کوچک تر دارد و شدت پراکندگی را به عنوان تابعی از زوایای پراکندگی مختلف، پیش بینی می کند. همینطور این تئوری برای ذرات مات نیز قابل استفاده است.

بعبارت دیگر، تئوری Mie وقتی اتفاق می افتد که ذرات هم اندازه یا کمی بزرگتر از طول موج نوری هستند که با آنها برخورد

برای استفاده از این تئوری، کاربر نیاز به دانستن ضریب شکست ذره و محیط یا همان ضریب شکست نسبی دارد. از این رو این تئوری برخلاف تقریب Fraunhofer، برای ذرات شفاف در محدوده اندازه یک تا پنجاه میکرومتر نیز قابل استفاده است. می

توان گفت که Fraunhofer نتایج خوبی برای ذرات بزرگتر از ۵۰ میکرومتر می دهد، ولی تئوری Mie، بهترین راه حل عمومی برای ذرات کوچکتر از ۵۰ میکرومتر می باشد.

شدت نور پراکنده شده از ذرات، تابعی از طول موج نور λ ، زاویه پراکندگی θ ، اندازه ذره d ، و ضریب شکست نسبی ذره و محیط n است. به عبارت دیگر در الگوی پراکندگی، شدت نورهای پراکنده شده در زوایای مختلف تابع اندازه، شکل و خصوصیات نوری ذره است.

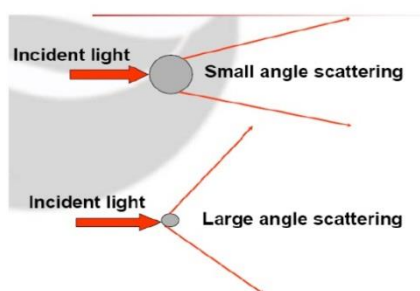
برای استفاده از تئوری Mie، شرایطی وجود دارد، که این شرایط بدین شرح است:

- نور برخوردی به ذرات برای تعیین اندازه آنها، باید تکفام باشد. به عبارتی، تمام اشعه های نور برخوردی باید یک طول موج و یک فرکانس داشته باشند. • ذره باید کروی باشد، چون شکل ذره بر الگوی پراکندگی اثرگذار است. • ذرات باید ایزوتروپ و همسان باشند، اگر ذره انیزوتروپ یا غیر همسان باشد، خصوصیات نوری آن در جهات مختلف متفاوت خواهد بود. • نور برخوردی باید به صورت امواج صفحه ای باشد (توزیع سه بعدی نداشته باشد). • هم پراکندگی و هم جذب باید در نظر گرفته شوند. • ضریب شکست محیط و ذره باید شناخته شده باشد. • و بالاخره مجموعه باید همگن باشد، زیرا ناهمگنی روی الگوی پراکندگی اثر دارد.

برخی از این شرایط، جزء شرایط اصلی تئوری Mie هستند، ولی برخی دیگر برای ساده سازی مسئله و تعیین اندازه به کار گرفته می شوند.

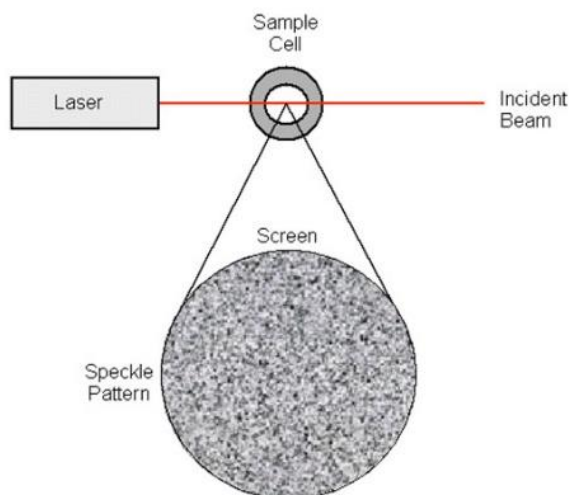
باید اشاره کنیم که منظور از الگوی پراکندگی، همان تغییرات شدت نور پراکنده شده بر حسب زاویه پراکندگی، پس از برهم کنش نور با ذره است؛ و زاویه پراکندگی، زاویه ای است که پرتو نور پراکنده شده با امتداد پرتو نور برخوردی می سازد. بنابراین، مجموعه ای از ذرات، یک الگوی نور پراکنده شده را تولید می کنند که توسط شدت و زاویه تعریف می شود، و می تواند تبدیل به توزیع اندازه ذرات شود.

دامنه نور پراکنده شده در زوایای مختلف (الگوی پراکندگی)، نه تنها به غلظت و اندازه ذرات وابسته است، بلکه به نسبت ضرایب شکست ذرات، به محیطی که ذرات در آن قرار دارند نیز بستگی دارد و نسبت به تغییرات کوچک در اندازه یا مقادیر ضریب شکست، بسیار حساس است.

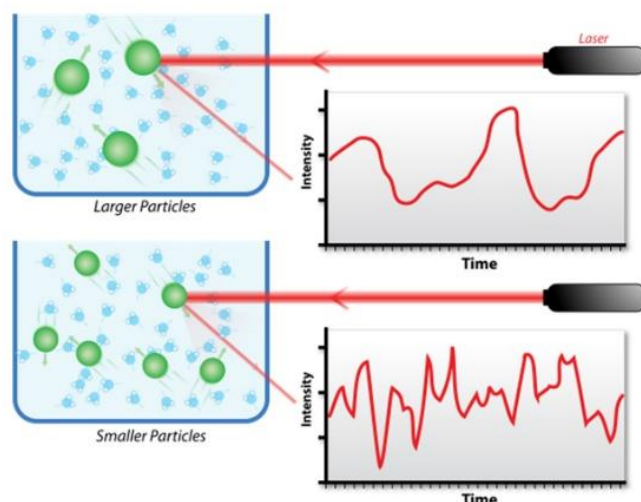


DLS چگونه کار می کند؟

اگر تصور شود که نمونه در محفظه ای قرار گرفته و ذرات موجود در نمونه ثابت باشند و همچنین از لیزر و غربالی شیشه ای برای دیدن ذرات استفاده می شود. در شکل (۴) الگوی نقطه ای برای ذرات ثابت نشان داده شده است. نقاط تیره مشخص کننده نورهای پراکنده شده به صورت غیرهم فاز است که یکدیگر را دفع می کنند. نقاط روشن حاصل تداخل سازنده نور پراکنده شده از ذرات است که با یکدیگر هم فاز هستند.



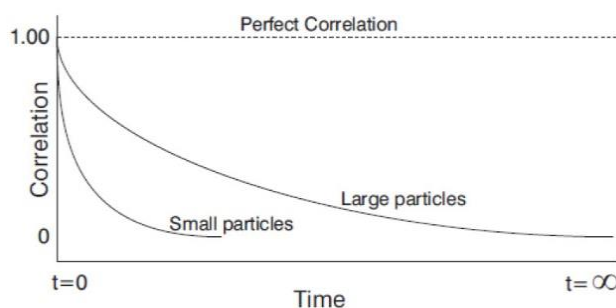
در سیستمی که ذرات حرکت براونی دارند، الگوی نقطه ای مشاهده می شود که موقعیت هر نقطه دیده شده در حرکتی ثابت است. این بدان معناست که افزایش فاز از ذرات متحرک الگوهای جدیدی را ایجاد می کند. سرعت این نوسانات شدتی به اندازه ذرات بستگی دارد. شکل زیر شماتیکی از نوسانات شدتی ناشی از پراکندگی ذرات بزرگ و کوچک را نشان می دهد.



در دستگاه تفرق دینامیک نور، قسمتی به نام ارتباط دهنده وجود دارد. این جزء درجه تشابه دو سیگنال را در محدوده ی زمانی خاصی اندازه گیری می کند. اگر شدت سیگنال بدست آمده در یک لحظه ی زمانی t ، با شدت سیگنال حاصله در زمان کوتاه بعدی $(t+\delta t)$ مقایسه شود، تشابه و ارتباط نزدیک دو سیگنال به یکدیگر مشخص می شود. ادامه ی مقایسه سیگنال اولیه در زمانهای بعدی $(t+2\delta t)$ ، نشان دهنده کاهش تابع ارتباط است. اگر اندازه گیری های تابع ارتباط در زمان های $t+3\delta t$ ، $t+4\delta t$ و $t+5\delta t$ و $t+6\delta t$ ادامه یابد، نهایتاً میزان ارتباط به صفر می رسد.

تعیین اندازه ذرات با استفاده از تابع ارتباط

سرعت حرکت ذرات، نقش مهمی در رابطه ی بین تابع ارتباط و اندازه ذرات دارد. اگر ذرات بزرگ-اندازه-گیری شوند، آن ها به آهستگی حرکت کرده و شدت نور پخش شده به آهستگی نوسان کند. حال اگر به همان ذرات صورت ذرات کوچک



اندازه گیری شوند، آن ها سریع تر حرکت می کنند و شدت نور پخش شده به سرعت نوسان می کند. شکل (۶) ارتباط بین توابع ارتباط برای ذرات بزرگ و کوچک را نشان می دهد.

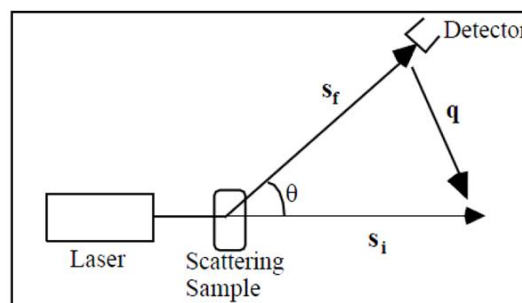
همانطور که مشاهده می شود، سرعت افت تابع ارتباط، به اندازه ی ذرات بستگی دارد. سرعت افت تابع، در مورد ذرات کوچک تر سریع تر از ذرات بزرگ است از اطلاعات به دست آمده از اندازه گیری تابع ارتباط، برای اندازه گیری ذرات در حالت پراکنده که به صورت ثابت و یا تصادفی هستند سبب می شوند که نور پراکنده شده به صورت تابعی از زمان نوسان کنند. ارتباط دهنده، تابع ارتباط $G(\tau)$ را از شدت نور پراکنده شده ایجاد میکند. که τ اختلاف زمان ارتباط دهنده است.

$$g_1(t) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \exp(-t\Gamma)$$

برای ذرات بزرگ که حرکت براونی دارند تابع ارتباط با زمان ارتباط دهنده به صورت اکسپانسیلی کاهش می یابد. Γ پهنای خط طیف است که با ضریب نفوذ رابطه دارد.

$$\Gamma = Dq^2 \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda_o} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

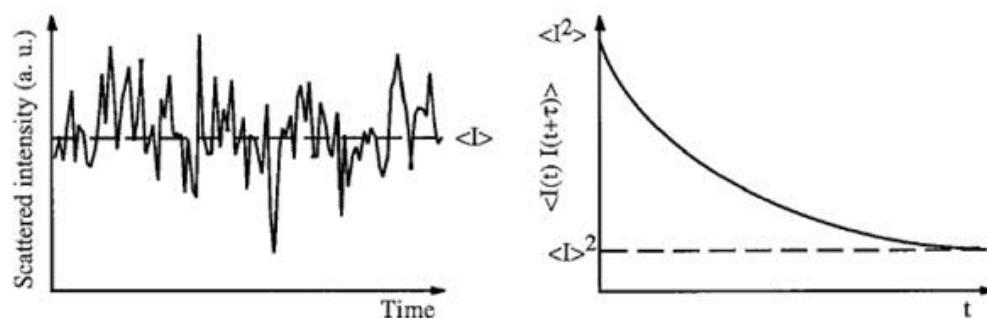
q بردار پراکندگی، n ضریب شکست محیط مایع، θ زاویه پراکندگی و λ_o طول موج لیزر است. بردار پراکندگی، به صورت اختلاف بردار موج پراکنده شده و برخوردی تعریف می شود



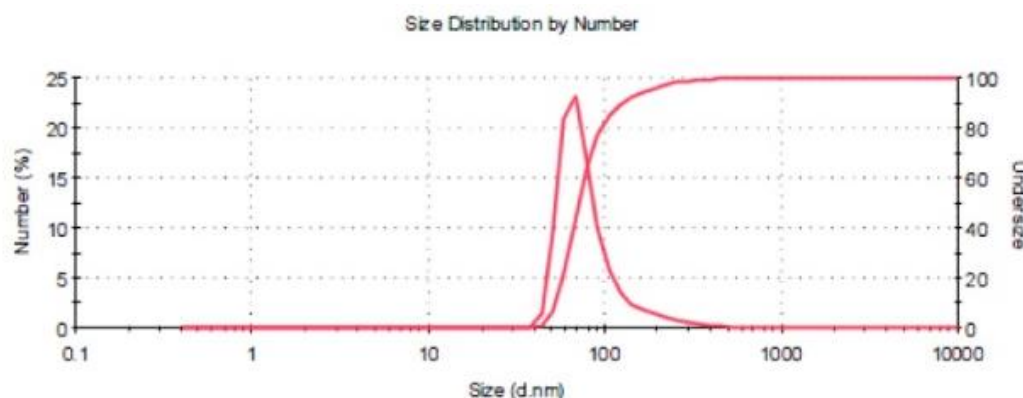
شماتیکی از برخورد نور به ذره (بردار موج برخوردی s_i و پراکنده شده s_f و بردار پراکندگی q) با ترکیب معادلات می توان معادله ای برای شعاع ذرات پراکنده کننده نور بدست آورد.

$$r = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta\Gamma}$$

طیف سنجی ارتباط فوتونی به صورت دیجیتالی نوسانات شدتی سیگنال را در فوتون اندازه گیری می کند. برای هر زمانی تابع خود همبستگی بوسیله ارتباط دهنده اتوماتیک محاسبه می شود. زمانی که لگاریتم تابع خودهمبستگی با زمان رسم شود، شیب خط نهایی پهنای خط است، که با استفاده از معادلات اندازه ذرات پراکنده کننده تعیین می شود.



شکل زیر توزیع اندازه ذرات بدست آمده برای آلومینا با استفاده از طیف سنجی ارتباط فوتونی یا پراکندگی نور دینامیکی را نشان می دهد. میانگین و میانه اندازه ذرات به ترتیب ۹۶ نانومتر و ۸۵ نانومتر است.



توزیع اندازه نانوذرات آلومینا با استفاده از PCS

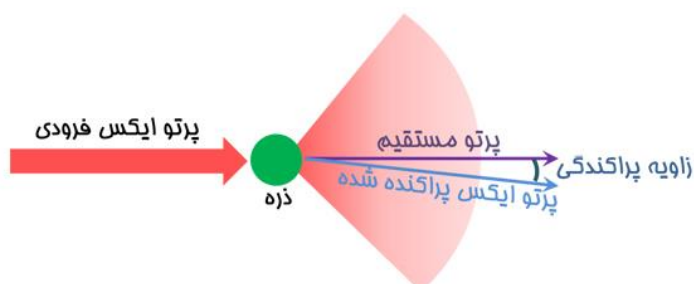
۳-۲-۴ SAXS: پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک

پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering - SAXS) روشی برای ارزیابی توزیع اندازه ذرات یا حفره های نانومتری پخش شده در نمونه مورد بررسی است. با استفاده از این تکنیک می توان توزیع اندازه ذرات یا توزیع اندازه حفره های مواد به صورت های مختلف مانند بی شکل (Amorphous materials)؛ بلوری و ماکرومولکول هایی مانند مولکول های پلیمری را برای افت و خیزهای چگالی الکترونی که در نمونه روی می دهد، محاسبه کرد که با تجزیه و تحلیل شدت پرتو ایکس پراکنده شده در محدوده زاویه ای ۰٫۱ تا حدود ۵ درجه این امر امکان پذیر است. ناهمگنی های موضعی در مواد بی شکل؛ ذرات کلئیدی و ذرات کلوخه شده با استفاده از این تکنیک قابل شناسایی است. با استفاده از SAXS و مدل های ساختاری می توان نظم بلند برد و فاصله میان ذرات را در مجموعه ای از مولکول های پلیمری تعیین کرد. این روش، روشی غیر مخرب است که با استفاده از آن می توان نمونه هایی را که در برابر نور مرئی شفاف نیستند را مطالعه کرد. SAXS می تواند ذرات یا حفره هایی با اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را شناسایی کند، هر چند برای ذرات با اندازه های خارج از این بازه نیز قابل استفاده است. با استفاده از آن اندازه ذرات با اندازه های ۱ تا ۱۰ نانومتر را می توان با دقت بیشتری تعیین کرد. با در نظر گرفتن شکل ذرات یا حفره ها می توان اندازه متوسط را به دست آورد. در کنار تعیین اندازه، توزیع اندازه و شکل ذرات؛ با استفاده از SAXS می توان نسبت سطح به حجم نمونه را نیز تعیین کرد. مقایسه میان روش های مختلف ارزیابی توزیع اندازه ذرات.

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

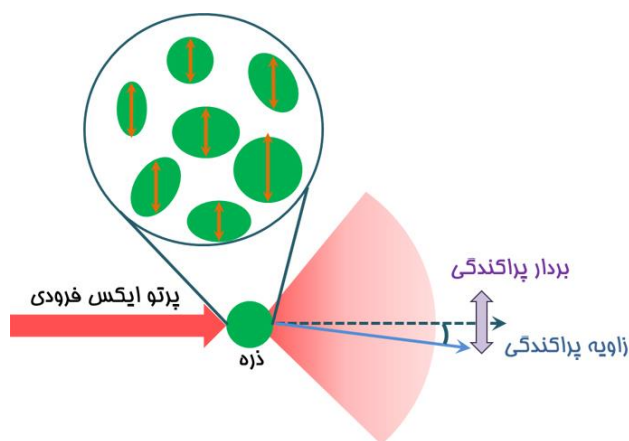
نمونه ای را در نظر می گیریم که دارای افت و خیزهای چگالی از مرتبه نانومتر در داخل زمینه ای است که معمولاً ماتریس میزبان نام دارد. مانند کلوئیدها که ذرات در یک محیط آبی پخش شده اند. پرتو ایکس فرودی بعد از برخورد به ذرات در زاویه پراکندگی کوچک 2θ که نزدیک به صفر است، پراکنده می شود (شکل بعد). (در چنین نمونه ای، اندازه یا توزیع اندازه، شکل ذرات یا طول همبستگی بین ذرات با استفاده از SAXS قابل اندازه گیری است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، پهنای پرتو مستقیم فرودی؛ موقعیت کمترین 2θ در دسترس را تعیین می کند؛ بنابراین حداقل در راستای عمودی پرتو ایکس فرودی بایستی موازی شده باشد. در ضمن؛ برای آنالیز بهتر است تا جایی که امکان دارد سیگنال ناشی از ماتریکس حذف شود. اگر چنین شرطی اعمال نشود برای آنالیز بایستی داده های حاصل از نمونه مرجع که فاقد ذرات است نیز اندازه گیری شود. تنظیم ضخامت نمونه ها و غلظت ذرات برای داشتن داده با کیفیت بالاتر نیز از موارد ضروری است .

پرتو ایکس پراکنده شده در زاویه کوچک 2θ که مدود ۰ تا ۱۰ درجه است اندازه گیری می شود.



طرح واره پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (SAXS)

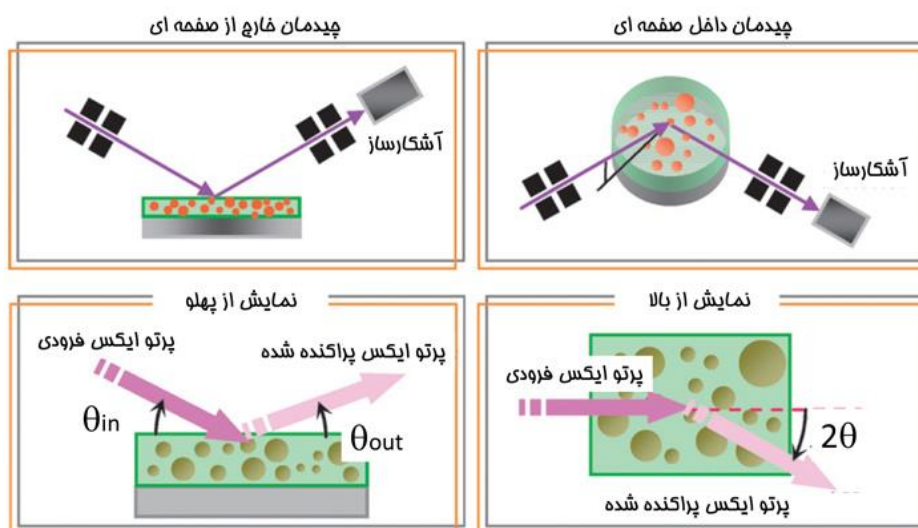
مانند آنالیز بلوری در XRD؛ در SAXS نیز اندازه گیری ها در راستایی که هم راستا با بردار پراکندگی است، اندازه گیری می شود. اگر در توزیع اندازه ذرات، ناهمسانگردی داشته باشیم، نمونه بایستی به گونه ای قرار داده شود که هم جهت با بردار پراکندگی باشد. شکل ۲ نحوه تعیین توزیع اندازه ذرات را با استفاده از SAXS نشان می دهد. برای تعیین توزیع اندازه ذرات، میتوان پروفایلی که در آنالیز مشاهده می شود را با پروفایل هایی که بر اساس اندازه و شکل ذرات محاسبه شده اند برازش (Fitting) کرد.



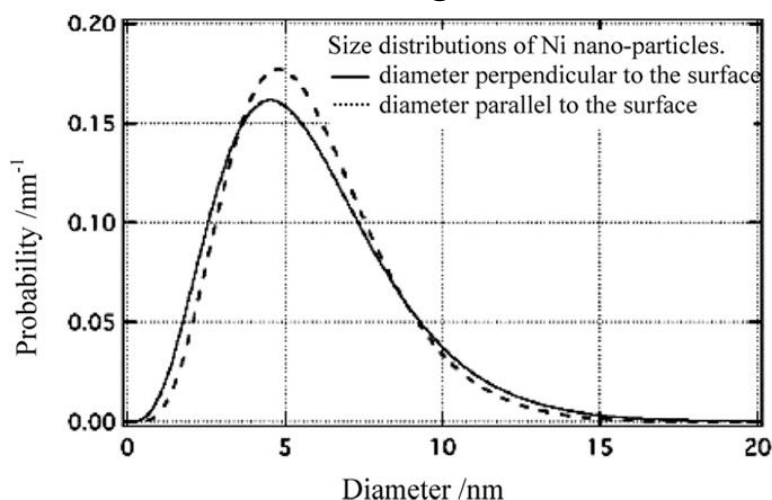
نحوه اندازه گیری اندازه ذرات در روش SAXS. فلش های دو طرفه نارنجی رنگ بعدی از ماده را نشان می دهد که به وسیله SAXS اندازه آنها ثبت می شود.

چنانچه نمونه ای که برای آنالیز با استفاده از SAXS به کار گرفته می شود، به صورت لایه نازک روی زیرلایه باشد و تعداد پراکنده کننده ها کافی نباشد یا نتوان با استفاده از چیدمان عبوری اندازه گیری را انجام داد، از چیدمان بازتاب استفاده می شود که در آن برای بررسی سطح ساختارها و با توجه به ضخامت اندک نمونه ها، بایستی سیگنال ضعیف دریافتی به طور موثر جمع آوری شود. از طرفی مساحتی که تحت تابش قرار می گیرد متناسب با $1/\sin\theta$ است که θ زاویه پرتو ایکس فرودی است و بنابراین پرتو ایکس بایستی به طور خراشان (Grazing) یعنی تقریباً موازی با سطح و نزدیک به زاویه ای که بازتاب کلی رخ می دهد، به سطح نمونه بتابد تا سهم پراکندگی افزایش یابد. از طرفی چیدمان خراشان، سهم بزرگی از پرتو ایکس به وسیله زیرلایه جذب نمی شود. به عبارت دیگر در چیدمان بازتاب، پرتو ایکس فرودی تحت تاثیر بازتاب های چندگانه و پدیده شکست در سطح لایه و فصل مشترک است که تصحیح شدت اندازه گرفته شده با استفاده از تقریب موج بورن ناهموار شده (Distorted Wave Born Approximation=DWBA) انجام می شود. به این روش در آنالیز SAXS؛ روش پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک و فرودی خراشان (Grazing-Incident Small-Angle X-ray Scattering) (GI-SAXS) گفته می شود. چیدمان هایی که در روش GI-SAXS به کار گرفته می شود در شکل بعد نمایش داده شده است. برای انجام آنالیز GI-SAXS دانستن مقادیر دقیق پارامترهای فیزیکی مانند ضخامت لایه، چگالی، زبری سطح و زبری فصل مشترک نیاز است. بنابراین انجام آنالیزی مانند (X-ray Reflectivity =XRR) قبل از انجام آنالیز GI-SAXS ضروری است. در چیدمان خارج از صفحه در آنالیز GI-SAXS که در ستون سمت چپ شکل نمایش داده شده است، زاویه فرودی با زاویه خروجی برابر است و بازتاب آینه ای رخ می دهد که این چیدمان مشابه چیدمان روش X-ray Reflectivity (XRR) است؛ اما شدت سیگنال آنالیز SAXS در مقایسه با XRR معمولاً ضعیف است. بنابراین در چیدمان بازتاب آینه ای سیگنال SAXS در مقایسه با سایر سیگنال های تولید شده ناچیز است که حذف سیگنال های مزاحم حاصل از بازتاب آینه ای با ایجاد شرایطی که تساوی زاویه فرودی و خروجی در آن از بین رود؛ انجام می شود. چیدمان داخل صفحه ای در GI-SAXS در ستون سمت راست Error! Unknown switch argument. نشان داده شده است. از آن جایی که آشکارساز در جهت

عمود بر بازتاب آینه ای قرار می گیرد؛ بخش قابل ملاحظه ای از سیگنال بازتاب آینه ای با سیگنال SAXS هم پوشانی ندارد. در عوض اثر پرتو ایکس فرود آمده بر سطح نمونه مشاهده می شود. در شکل سمت چپ؛ پرتو ایکس فرودی بایستی در راستای عمودی (در امتداد عمود بر سطح) موازی شده باشد که در چیدمان داخل صفحه ای علاوه بر موازی شدن پرتو ایکس در راستای عمود بر سطح باید در راستای سطح (یعنی در امتداد عمود بر تصویر سمت راست شکل ۳) نیز پرتو ایکس موازی شده داشته باشیم که به این منظور از آینه های خاص (confocal-type double parabolic multilayered mirror) استفاده می شود.



دو چیدمان مختلف (سمت راست) داخل صفحه ای و (سمت چپ) خارج از صفحه ای روش GI-SAXS. نتایج تحلیلی توزیع اندازه ذرات دانه ای (Granular Particles) نیکل در شکل زیر، مشاهده می شود. منحنی خط چین حاصل از تحلیل GI-SAXS با چیدمان داخل صفحه ای است که اندازه در راستای سطح نمونه را نشان می دهد و منحنی دیگر حاصل تحلیل داده های به دست آمده از چیدمان خارج از صفحه ای است که اندازه را در راستای عمود بر سطح نمونه را نشان می دهد. بنابراین، نانوذرات دانه ای نیکل، اندازه و توزیع اندازه همسانگرد با قطر متوسط ۵ نانومتر دارند.

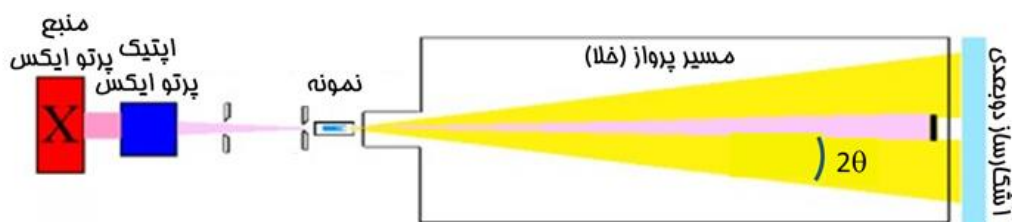


توزیع اندازه ذرات نیکل با استفاده از آنالیز GI-SAXS (خط چین) چیدمان داخل صفحه ای و (خط ممتد) چیدمان خارج از صفحه ای. نمونه هایی که ساختارهای روی سطح آنها به صورت خطوط یا فضاهایی است که به طور متناوب تکرار می شوند و در ادوات الکترونیکی، نوری یا مغناطیسی به کار گرفته می شوند را می توان با استفاده GI-SAXS مطالعه کرد تا پهنای خطوط، فاصله بین خطوط؛ ارتفاع و عمق ساختارهای متناوب ایجاد شده را به طور دقیق اندازه گیری کرد. هر چند این نوع مطالعه با

استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) امکان پذیر است اما با استفاده از GI-SAXS میتوان متوسط اندازه و یا توزیع اندازه را برای محدوده وسیعی از سطح نمونه به دست آورد.

از آن جایی که پرتو ایکس در کنار حفره های باز؛ حفره های بسته را نیز ارزیابی می کند با استفاده از SAXS می توان تخلخل مواد را تعیین کرد. اگر SAXS در آنالیز مواد نانومتخلخل به کار گرفته شود دقت کمی خواهد داشت.

اجزای تشکیل دهنده سیستم پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک و نحوه عملکرد آن دستگاه SAXS شامل منبع تولید پرتو ایکس، تکفام کننده ها و آشکارساز است. در SAXS پرتو ایکس تکفام شده به نمونه می تابد. در حالی که بخشی از پرتو بدون برهمکنش با نمونه از آن می گذرد و خارج می شود، بخشی از پرتو ایکس پراکنده می گردد. پرتوهای پراکنده شده در موقعیت آشکارساز، طرح پراکنده شده ای از پرتو ایکس را تشکیل می دهند. آشکارساز دو بعدی پرتو ایکس معمولاً در پشت نمونه در راستای عمود بر راستای پرتو ایکس اولیه که بر نمونه می تابد، قرار گرفته است.



طرح واره دستگاه SAXS شامل منبع تولید پرتو ایکس، ایتیک پرتو ایکس برای موازی و تکفام کردن پرتو ایکس و آشکارساز دو بعدی طرح پراکندگی شامل اطلاعات ساختاری نمونه است. مساله اساسی در SAXS، جداسازی شدت ضعیف پرتو ایکس پراکنده شده از پرتو اصلی است که شدت قوی دارد. هر چه زاویه کوچکتر باشد، این جداسازی دشوارتر است زیرا باید مانع از رسیدن پرتوهای پراکنده نشده ای که از نمونه عبور می کنند نیز شود بدون این که پرتوهای پراکنده شده مجاور آنها حذف شوند. از طرفی واگرایی پرتو ایکس در بیشتر منابع پرتو ایکس رخ می دهد که با متمرکز کردن پرتو، این مشکل بر طرف می شود اما در مورد پرتو ایکس این متمرکز کردن به آسانی قابل انجام نیست. بنابراین موازی سازی در SAXS دارای اهمیت است. دو نوع موازی کننده وجود دارد. (الف) موازی کننده نقطه ای که شکل پرتو ایکس را به صورت نقطه ای روی نمونه می تاباند که پرتوهای پراکنده شده به طور متقارن و مخروطی حول پرتو ایکس اولیه توزیع می شوند و در صفحه آشکارساز به صورت دایره حول پرتو اولیه ظاهر می گردند. (ب) موازی کننده خطی که پرتو ایکس فرودی را در یک بعد محدود می کند که پروفایل پرتو طولی اما به صورت خطی باریک است. حجمی از نمونه که در این حالت تحت تابش قرار می گیرد بسیار بزرگتر از حالتی است که موازی کننده نقطه ای استفاده شود، بنابراین شدت پراکنده شده بیشتر است که سبب می شود زمان اندازه گیری در صورتی که موازی کننده خطی استفاده شود کوتاه تر از حالتی باشد که موازی کننده نقطه ای به کار گرفته می شود.

اصول اندازه گیری توزیع ذرات

هنگامی که چگالی الکترونی ذرات؛ متفاوت از چگالی الکترونی محیط در بردارنده آنها باشد، پدیده پراکندگی رخ می دهد. پروفایل پراکندگی، $I(q)$ ، برابر با مربع قدرمطلق تبدیل فوریه افت و خیزهای چگالی الکترونی، $F(q)$ ، است.

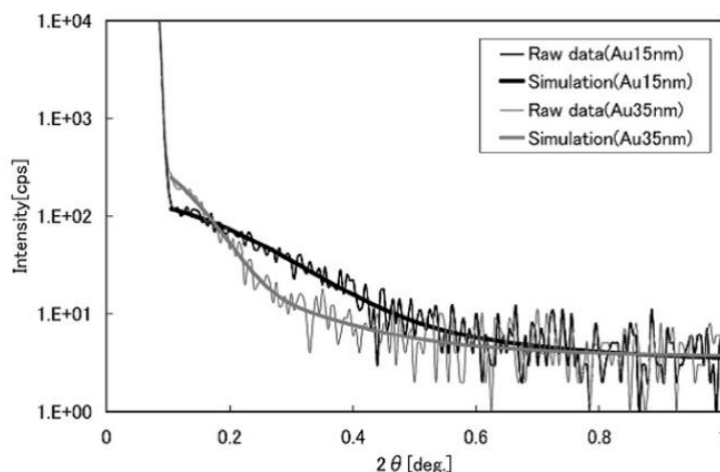
$$I(q) = |F(q)|^2, \quad F(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{-iqr} dV$$

که برای ذرات کروی با قطر D و تفاوت چگالی الکترونی $\rho\Delta$ با محیط دربردارنده آن و بردار پراکندگی q داریم:

$$|F(q, D)|^2 = |\Delta\rho|^2 \left| \frac{4\pi}{q^3} \left(\sin\left[\frac{qD}{2}\right] - \frac{qD}{2} \cos\left[\frac{qD}{2}\right] \right) \right|^2, \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

θ زاویه پراکندگی و λ بردار موج پرتو ایکس است. برای هر نمونه ای توزیعی از اندازه ذرات وجود دارد که اثر این توزیع به صورت تابعی در تابع $F(q)$ ضرب می شود.

شکل زیر طرح پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک را نشان می دهد که به صورت شدت پراکندگی بر حسب زاویه پراکندگی است. با استفاده از این طرح، اندازه ذرات دو نمونه مختلف شامل نانوذره های طلا اندازه گیری شده است.



شدت پراکندگی پرتو ایکس بر حسب زوایای کوچک که با استفاده از آن اندازه ذراتی با اندازه ۱۵ و ۳۵ نانومتر اندازه گیری شده است. آماده سازی نمونه

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

۳-۴ روش های طیف سنجی

۱-۳-۴ AAS: طیف سنجی جذب اتمی

در این مقاله به بررسی طیف سنجی به روش جذب اتمی می پردازیم. در این روش طیف سنجی، با عبور پرتوی تک رنگ از نمونه مورد بررسی می توان غلظت نمونه را تعیین نمود. اساس این روش بر این اصل استوار است که میزان پرتوی جذب شده هنگام عبور از نمونه، متناسب با غلظت عنصر مورد نظر است. این روش توانایی آنالیز حدود ۷۵ عنصر فلزی و شبه فلزی را دارا است. ولی توانایی آنالیز مواد غیر فلزی را بصورت مناسب ندارد.

آشنایی با طیف سنجی جذب اتمی

طیف سنجی (یا طیف نمایی یا اسپکتروسکوپی) مطالعه ماده و خواص آن، با بررسی نور، صوت و ذرات گسیل شده، جذب شده یا پراکنده شده از ماده مورد نظر است. طیف سنجی به عنوان مطالعه برهمکنش بین نور و ماده نیز تعریف می شود. از لحاظ تاریخی طیف سنجی به شاخه ای از علم برمی گردد که برای مطالعات نظری در ساختار ماده و آنالیزهای کیفی و کمی از نور مرئی استفاده می شد. در حال حاضر طیف سنجی به عنوان یک تکنیک جدید نه فقط برای نور مرئی بلکه برای بسیاری از تابش ها با

طول موجهای متفاوت به کار برده می شود. طیف سنجی جذب اتمی یکی از روشهای طیف سنجی است که به وسیله آن می توان با دقت بالایی غلظت عناصر فلزی موجود در یک نمونه را تعیین نمود.

طیف های جذب اتمی

طیف جذبی یک عنصر در شکل گازی و اتمی آن یک سری خطوط باریک کاملاً مشخص است که از جهش های الکترونی بیرونی ترین الکترونها بوجود می آیند. الکترونهاى لایه ظرفیت اتم، تابش الکترومغناطیس در گستره فوق بنفش و مرئی را جذب یا نشر می کند. در اتمهای آزاد، بر خلاف مولکولها که دارای ترازهای انرژی ارتعاشی و چرخشی است، فقط جهش های الکترونی صورت می گیرد. به همین دلیل وقتی که انرژی توسط اتمها جذب یا نشر می شود، خطوط طیفی مجزا مشاهده می شود، که اساس روشهای طیف بینی اتمی است. مولکولها و یونهای چند اتمی دارای نوارهای جذبی پهن هستند، درحالی که اتمها دارای خطوط جذبی باریک (معمولاً با پهنای ۰,۰۰۱ الی ۰,۰۱ نانومتر) هستند؛ با این حال دو اثر زیر تمایل دارند که خطوط جذبی اتمها را تا ۰,۰ تا ۰,۰۵ انگستروم پهن کنند:

تعریض داپلر: از حرکت سریع ذرات جذب کننده، نسبت به منبع ناشی می شود. برای اتمهایی که به طرف منبع حرکت میکنند طول موج تابش بطور موثری توسط اثر داپلر کم می شود؛ بنابراین، در واقع طول موج های قدری بلندتر جذب می شوند. عکس این مسئله، درباره اتمهایی که از منبع دور می شوند، نیز صادق است. (اثر داپلر بیان می کند که با توجه به اینکه ناظر به سمت چشمه حرکت می کند یا از آن دور می شود، فرکانسی (یا به عبارتی دیگر طول موجی) که از منبع ساطع می شود را بیشتر یا کمتر دریافت میکند)

تعریض فشاری: برخوردهای بین اتمها سبب تغییرات کوچکی در ترازهای انرژی حالت عادی می شود و در نتیجه پیکها پهن می شوند.

پیکهای جذبی یا نشری باریک که هنگام طیف بینی جذب یا نشر اتمی مشاهده می شوند، طیف خطی نامیده می شوند. اصول پایه طیف سنجی جذب اتمی:

۱- همه اتم ها می توانند نور جذب کنند

۲- طول موج نوری که جذب می شود برای هر عنصر متفاوت بوده و مختص همان عنصر است.

۳- میزان نور جذب شده مستقیماً به غلظت اتمهای جذب کننده نور یا به عبارتی به غلظت عنصر مورد نظر در نمونه محلول، بستگی دارد. در تجزیه جذب اتمی، ماده مورد اندازه گیری باید به حالت عنصری کاهش یابد، تبخیر شود و سر راه شعاع تابش منبع، قرار گیرد. در این فرایند نمونه ها باید بصورت محلول باشند. در اولین قدم آزمایش، محلول حاوی عنصر مورد نظر، بوسیله یک شعله که به عنوان مثال با هوا و استیلن می سوزد در دمای ۲۰۰۰ درجه سلسیوس (درجه حرارتی پایین تر از طیف تابشی) بخار میشود. در اثر بخار شدن، قسمت اعظم عناصر موجود در محلول به حالت خنثی در می آید و پرتوی تابش شده از لامپهای کاتدی (لامپ مخصوص برای هر عنصر) توسط اتم های خنثی شده، جذب می شود. در این حالت شدت اشعه تابش اولیه کمتر می شود. تفاوت شدت دو پرتوی تابشی و خروجی معیار غلظت عناصر موجود در محلول است.

عیب اصلی این تکنیک، وجود نیاز به یک لامپ منبع جداگانه برای هر عنصر مورد تجزیه است. برای رفع این نقیصه کوشش هایی به عمل آمده است تا یک منبع پیوسته به همراه یک تکفام ساز (تکفام ساز، جلوی منبع نور قرار می گیرد و طول موج مورد نظر را عبور می دهد). با قدرت جداکنندگی بسیار بالا به کار گرفته شود. اما این تکنیک به اندازه به کارگیری یک لامپ مخصوص برای هر عنصر رضایت بخش نیست.

کاربردهای جذب اتمی

طیف سنجی جذب اتمی یک روش فوق العاده با کاربرد چند منظوره در شیمی تجزیه است. غلظت عناصر کمیاب سمی موجود در آب آشامیدنی و چند عنصر معمول دیگر، مانند کلسیم، سدیم و همچنین مقادیر بسیار ناچیز غلظت فلزات دیگر توسط این روش، قابل اندازه گیری است. طیف سنج های جذب اتمی همچنین برای تعیین اینکه آیا سطح درمانی داروهای نظیر لیتیم در خون، تامین شده است یا خیر و همچنین برای تعیین تراکم آهن در هوای محیط کار، مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله کاربردهای دیگر آن عبارتند از: سنجش سرب یا کادمیوم در یک قطره خون، سنجش نقره در آب باران مصنوعی، جستجوی ناخالصی در آلیاژها و فعال کردن واکنش-گرها، آنالیز آب، آنالیز مستقیم هوا، آنالیز مستقیم سنگ معدن فلزات و فلزهای تصفیه شده، سنجش عناصر آلیاژی در فولاد همانند منگنز، منیزیم، کروم، مس، نیکل، مولیبدن، وانادیم، کبالت، تیتانیوم، قلع، آلومینیوم و سرب.

مزایای دستگاه

دستگاه طیف سنجی جذب اتمی دارای مزایایی است که در زیر آورده شده است:

- ۱- حساسیت خوب آن برای عناصر مختلف ۲- ساده بودن دستگاه ۳- تعیین غلظت عناصر مختلف بوسیله یک محلول ۴- دقت، صحت، تکرارپذیری خوب و سرعت بالا ۵- مزاحمتها

مزاحمتهای رایج در طیف نورسنجی چهار نوع هستند که عبارتند از: شیمیایی، یونش، طیفی و زمینه ای. مزاحمتهای شیمیایی از واکنشهای اتفاق افتاده ناشی می شوند. چون در شعله مقداری از عنصر مورد تجزیه، مصرف می شود، لذا تعداد آنها که باید تابش را جذب کنند کاهش و در نتیجه جذب کاهش می یابد.

از جمله مزاحمتهای شیمیایی، تشکیل اکسیدهای دیرگداز درون شعله با حضور اکسیژن است. مثل تبدیل آلومینیوم و آهن به اکسیدهای دیرگداز Al_2O_3 و Fe_2O_3 در حضور اکسیژن. یک راه برای کاهش مزاحمت شیمیایی استفاده از شعله های با دمای زیاد، مانند شعله نیتروز اکسید و استیلن به جای شعله هوا- استیلن است. در این شعله علاوه بر دمای زیاد، با کاهش غلظت اکسیژن در حذف مزاحمت شیمیایی موثر است. راه دیگر برای حذف مزاحمت شیمیایی، افزایش یک ماده رها ساز (بافرطیف بینی) به نمونه مورد تجزیه است. عامل رها ساز ماده ای است که با یک یا چند عوامل مزاحم واکنش می دهد و ترکیبات غیر دیرگداز ایجاد می کند و از تشکیل اکسیدهای دیرگداز جلوگیری می کند. برای مثال، جهت اندازه گیری کلسیم در حضور فسفات، نمک لانتانیم با فسفات ترکیب شده و از تشکیل ترکیب دیرگداز جلوگیری می کند.

مزاحمت یونش زمانی اتفاق می افتد که تعداد زیادی از اتمها درون شعله یونیده شوند و باعث کاهش اتمهای جذب کننده تابش شود. از آنجا که یونها در طول موج مورد آزمایش برای عنصر مورد تجزیه، جذب ندارند، جذب کم می شود. معمولاً یونش توسط دمای خیلی زیاد شعله اتفاق می افتد و انرژی یونش توسط گرمای شعله تامین شود. مزاحمت طیفی، زمانی اتفاق می افتد که دو عنصر یا یک عنصر و یا یک ترکیب چند اتمی درون سلول، در طول موج مورد نظر، جذب یا نشر داشته باشند. در صورتی که ترکیب مزاحم، تابش را جذب کند منجر به خطای مثبت و اگر تابش را نشر کند، سبب خطای منفی می شود. مزاحمت زمینه ای، معمولاً توسط جذب گونه های چند اتمی یا پراکندگی تابش درون سلول ایجاد می شود و برای حذف آن از روش افزایش استاندارد نمی توان استفاده کرد. برای حذف مزاحمت زمینه ای، ضروری است که مقدار جذب مربوط به زمینه تعیین و از جذب کل کم شود، تا جذب تصحیح شده مربوط به آنالیز بدست آید.

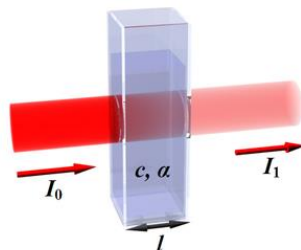
قانون بیر لامبرت

برای به دست آوردن غلظت نمونه مورد بررسی در طیف سنجی، نیازمند رابطه ای میان میزان نور جذب شده توسط نمونه و غلظت نمونه هستیم که همان قانون بیر لامبرت است. وقتی یک دسته امواج نورانی تکرنگ از محیطی وارد محیط یکنواخت دیگر می شود، قسمتی از آن منعکس و قسمتی جذب محیط دوم و قسمتی هم از محیط دوم خارج می شود. رابطه بین شدت نور تابش و خارج شده از محیط، توسط لامبرت (Lambert) در سال ۱۷۶۰ به دست آمد. و بیر (Beer) در سال ۱۷۶۲ درستی آن را درباره محلول ها بررسی نمود و نتیجه گرفت که این قانون درباره محلول ها هم صادق است.

قانون بیر لامبرت یکی از قوانین اصلی در اپتیک است. این قانون تجربی ارتباط شدت نور جذب شده در اثر عبور از ماده همگن بدون پراکندگی را با خصوصیات ماده بیان می کند. این قانون بطور کلی به صورت زیر بیان می شود

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha lc$$

که در آن I شدت نور اولیه، I شدت نور عبوری و A مقدار جذب ماده، α ضریب خاموشی، l ضخامت سلول و C غلظت ماده است



اثر جذب ماده در هنگام برخورد نور به آن I شدت نور اولیه، I شدت نور عبوری و A مقدار جذب ماده، α ضریب جذب ماده، l ضخامت و C غلظت آن است.

چنانچه پرتو جذب شده هنگام عبور از نمونه با dI_z و پرتو فرودی با I_z نشان داده شود؛ رابطه زیر بین پرتو جذب شده و فرودی هنگام عبور از قطعه ای از نمونه به طول dz برقرار است

$$dI_z = -\sigma N I_z dz$$

چنانچه از رابطه در فاصله $L=0$ و $L=L$ انتگرال بگیریم، خواهیم داشت

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma l N}$$

که در آن T جزئی از نور تابیده شده است که از محیط جاذب خارج شده است، l ضخامت سلول، σ سطح مقطع جذب پرتو (رابطه زیر) و N چگالی اتمهای نمونه می باشد. اغلب اوقات میزان عبور را برحسب درصد عبور ($T\%$) معرفی می نمایند.

$$\left(\alpha = \frac{\sigma N}{2.303} \right)$$

حدود اعتبار قانون بیر

قانون بیر، منحصرأ در شرایط ایده آل زیر اعتبار دارد:

- ۱- نور عبور کرده از محیط جاذب، به مقدار کافی تکرنگ باشد. ۲- C یعنی مولاریته جسم حل شده، نمی تواند به طور دلخواه، هر مقداری در محلول داشته باشد. قانون بیر-لامبرت غالباً در مورد محلولهای رقیق تر از ۰.۰۱ مولار، به خوبی صادق است. ۳- نباید تصور شود که انحلال و حضور اجسام بی رنگ در محلول، اگرچه واکنشی شیمیایی هم با جسم جاذب ندهد،

برمیزان جذب بی تأثیر است، گاهی اتفاق می افتد که این تأثیر شدید می باشد. ۴- قانون بیر-لامبرت در مورد محلولهای کولوئیدی صادق نمی باشد، چون قسمتی از امواج نورانی به علت برخورد و پخش، از بین می رود. ۵- قانون جذب، برای امواج IR و UV و همچنین امواج با انرژی خیلی بالا مانند اشعه X و اشعه گاما صادق است. ۶- محیطی که نور را جذب می کند، باید یکنواخت باشد. ۷- طرز تعیین غلظت یک ماده توسط طیف سنجی جذب اتمی

برای اینکه غلظت ماده مورد نظر توسط طیف سنجی جذب اتمی معین شود، باید مراحل زیر را انجام داد:

۱. تهیه محلول بلانک (یا محلولی که دارای تمامی گونه ها غیر از گونه مورد نظر است). ۲. تهیه نمونه های استاندارد از گونه مورد نظر با غلظت های مشخص. ۳. قرائت جذب محلول های استاندارد. ۴. رسم جذب برحسب غلظت های استاندارد و بدست آوردن نمودار کالیبراسیون. ۵. اندازه گیری جذب محلول مجهول و بدست آوردن غلظت مجهول از روی نمودار. ابتدا بایستی محلول بلانک را در سلول قرار داد و شکاف منبع تابش را بست تا ۱۰۰٪ جذب یا صفر درصد عبور را تنظیم کرد. سپس شکاف منبع تابش، باز شده تا ۱۰۰٪ عبور یا صفر درصد جذب تنظیم شود. بعد از تنظیم صفر و ۱۰۰، جذب محلولهای استاندارد و همچنین محلول مجهول اندازه گیری می شود.

دو روش در تجزیه کمی رایج است که عبارتند از: روش نمودار کار (یا روش نمودار درجه بندی) و روش افزایش استاندارد. در روش نمودار کار، ابتدا محلولهای استاندارد با غلظت های مناسب و خطی از آنالیت، دقیقاً به همان روش که محلول نمونه تهیه شده است، تهیه می شود. سپس بعد از تنظیم جذب صفر توسط محلول بلانک، جذب محلولهای استاندارد به ترتیب از رقیق به غلیظ توسط دستگاه خوانده و ثبت می شود. در پایان، جذب محلول مجهول نیز در همان شرایط ثبت می شود. سپس نمودار جذب برحسب غلظت، برای محلولهای استاندارد رسم می شود و جذب مربوط به محلول مجهول روی آن مشخص کرده و غلظت آن تعیین می شود. در این حالت دقت نتایج بین دو الی پنج درصد و صحت آنها در محدوده ۰٫۱ الی ۲٫۰ درصد است. روش دیگر که صحت بیشتری دارد افزایش استاندارد متعدد است. در روش افزایش استاندارد متعدد، به حجم معینی از محلول مجهول (به غلظت X) حجمهای مختلفی از یک محلول استاندارد افزوده، سپس جذب این محلولها بر حسب غلظت رسم می شود و از طریق آن غلظت محلول مجهول بدست می آید. حساسیت در طیف سنجی جذبی عبارت است از مقدار ppm یک عنصر که بتواند مقدار جذبی برابر با ۰٫۰۴۴ تولید کند. حد تشخیص یک عنصر برابر مقداری از آن عنصر است، که بتواند پاسخی معادل دو برابر انحراف استاندارد زمینه در آشکار ساز ایجاد کند، یا به عبارت دیگر با کمترین مقدار حساسیت برابر است. مقدار حساسیت برای عناصر مختلف در روش جذب اتمی در حدود ۰٫۰۰۰۳ الی ۲۰ ppm است.

روش طیف سنجی جذب اتمی یک روش ساده و بادقت بالا برای اندازه گیری غلظت عناصر فلزی بر مبنای میزان جذب طیف عبوری از نمونه در شرایطی که عنصر مورد نظر به صورت اتمی درآمده، می باشد. به دلیل حساسیت بالای این روش می توان از آن برای اندازه گیری عناصر کمیاب سمی موجود در آب آشامیدنی، تعیین اینکه آیا سطح درمانی داروهایی نظیر لیتیم در خون تامین شده است یا خیر و همچنین برای تعیین تراکم آهن در هوای محیط کار، مورد استفاده قرار می گیرد.

۴-۳-۲ AAS: آشنایی با دستگاه طیف سنجی جذب اتمی

در این مقاله به بررسی نحوه کار یک دستگاه طیف سنج جذب اتمی می پردازیم. در یک طیف سنج جذب اتمی ابتدا توسط لامپهای کاتدی توخالی یا تخلیه الکتریکی پرتو تک رنگ تولید می شود. از طرفی نمونه مورد نظر نیز در حلال خاصی بصورت محلول درآمده و توسط وسیله ای به داخل شعله پاشیده می شود و در آنجا بصورت اتم آزاد در می آید، پس از عبور پرتوی تک رنگ، مقداری از این پرتو توسط این اتم های آزاد جذب می شود و از شدت آن کاسته می گردد. سپس با محاسبه

مقدار پرتوی جذب شده توسط آشکارساز و به وسیله منحنی های کالیبراسیون می توان غلظت عنصر مجهول را در محلول محاسبه کرد.

مقدمه - اجزاء دستگاه جذب اتمی

یک دستگاه طیف سنج جذب اتمی شامل اجزای زیر می باشد:

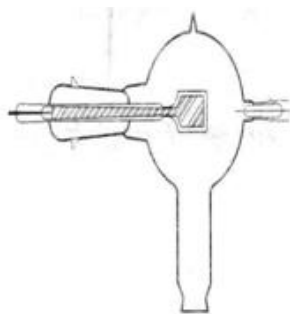
منبع اولیه ی تابش - یک طول موج گزین برای تولید تابش تکفام - یک وسیله برای افشاندن محلول به درون شعله و تولید بخار اتمی - یک آشکارساز - وسیله ای برای خواندن داده ها.

منابع تابش

لامپ های کاتدی توخالی و لامپ های تخلیه بدون الکتروود به طور عمده برای تامین تابش اولیه در طیف سنجی جذب اتمی بکار میروند.

لامپ کاتدی توخالی

یک لامپ کاتدی توخالی شامل یک کاتد استوانه ای توخالی به قطر ۲۰-۱۰ میلی متر است که از جنس فلز مورد نظر می باشد (هر فلز طول موج مشخصی را از خود ساطع می کند). این کاتد استوانه ای همراه یک سیم تنگستنی به عنوان آند در یک شیشه حاوی گاز نادر در فشار ۱ تا ۲ میلیمتر جیوه قرار داده شده است. الکتروودها بوسیله ی پتانسیلی در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ ولت انرژی داده می شوند و در جریانهایی تا حدود ۱۰۰ mA کار می کنند. گاز نادر که اساسا شامل نئون یا آرگون است به یونهای مثبت، یونیده شده و یونها پس از شتاب گرفتن به دیواره داخلی کاتد استوانه ای برخورد می کنند. اگر پتانسیل به اندازه کافی بزرگ باشد این یونهای نئون و یا آرگون انرژی جنبشی کافی برای کندن تعدادی از اتم های فلزی را از سطح کاتد پیدا می کنند و سپس اتمهای کنده شده بوسیله این یونها برانگیخته می شوند. پیکر بندی استوانه ای کاتد باعث می شود تا تابش را در یک ناحیه محدود از لوله متمرکز سازد، این طرح همچنین احتمال اینکه رسوب دادن مجدد اتمهای فلزی، روی کاتد را نسبت به رسوب دادن روی دیواره های شیشه ای را افزایش میدهد. عموما کاتد بیشتر لامپ ها فقط شامل یک عنصر است. اما گاهی از عناصری مناسب برای ساخت یک آلایژ کاتدی استفاده می شود. بنابراین، یک لامپ برای اندازه گیری دویا چند عنصر به کار برده می شود



نمایی از یک لامپ کاتدی توخالی

لامپ تخلیه بدون الکتروود

در میان منابع تابش خطی، لامپهای تخلیه بدون الکتروود بیشترین تابش و باریکترین پهنای خطوط نشری را دارند. این لامپها هم در جذب اتمی و هم در فلوئورسان اتمی به کار رفته و شدت تابش آنها می تواند چندین برابر لامپ های کاتد توخالی باشد. این لامپ ها متشکل از یک محفظه شیشه ای از جنس کوارتز می باشد که توسط گاز بی اثر با فشار چند تور (تور واحد فشار است) پر شده است. داخل این لامپ ها یک قطعه از فلز مورد نظر یا نمک آن قرار می گیرد و اطراف آن، سیم پیچی قرار می گیرد که امواج رادیویی یا میکروویو از آن عبور می کند. بر اثر امواج رادیویی، گاز آرگون یونیده شده و تحت میدان مغناطیسی ایجاد شده

با سرعت بسیار زیادی حرکت می کند و به سطح فلز و یا نمک فلز برخورد کرده و موجب ایجاد اتمهای زیادی در حالت برانگیخته می شود. این اتمها در هنگام برگشت به حالت پایه، خط نشری مورد نظر را تولید می کنند



نمایی از یک لامپ تخلیه بدون الکتروود

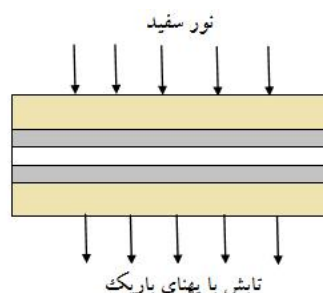
از آنجایی که آسیب پذیرترین قسمت یک لامپ، الکتروود است و در اغلب موارد عامل اصلی خرابی و پایان عمر لامپ، از بین رفتن الکتروود است؛ با حذف الکتروود در این لامپ ها، طول عمر آنها نسبت به بقیه لامپ ها، بسیار بالا است، مگر اینکه لامپ دچار شکستگی شود.

تکفام سازها یا صافی ها: این قسمت از دستگاه، پرتو چند فام را به پرتو تکفام تبدیل می کند. در واقع دستگاه باید قادر به ایجاد یک پهنای نوار باریک باشد تا خط انتخاب شده برای اندازه گیری را از خطوط طیفی دیگری که ممکن است مزاحمت ایجاد کنند یا حساسیت را کاهش دهند، جدا سازد. انتخاب گرهای طول موج به دو دسته صافی ها و تکفام سازها تقسیم می شوند. صافی ها خود به دو دسته صافی های تداخلی و صافی های جذبی طبقه بندی میشوند.

صافی ها: صافی های جذبی :

این صافی ها که عموماً نسبت به صافی های تداخلی بهای کمتری دارند استفاده گسترده ای برای انتخاب طیف در ناحیه مرئی را دارند و با جذب بخش مشخصی از طیف، کار می کنند. معروف ترین نوع آن، از شیشه های رنگی یا تک رنگ که به صورت معلق در ژلاتین درآمده و بین صفحات شیشه ای قرارداد شده، تشکیل گردیده است. پهنای موثر نوار در مورد این صافی ها، بین ۳۰ تا ۳۰۰ نانومتر است (پهنای پیک در نصف ارتفاع را پهنای موثر باند می گویند). این پهنای معرف صافی ها استفاده می شود و هرچه پهنای موثر کوچکتر باشد، محدوده عبوری نور کمتر خواهد بود. صافی هایی می توانند باریک ترین پهنای تولید کنند که قسمت قابل توجهی از تابش دلخواه را جذب کنند. این صافی ها ممکن است شدت عبوری در حدود ۱۰ درصد یا کمتر در پیک های نوار خودشان داشته باشند. خصوصیات عملی صافی های جذبی بطور قابل ملاحظه ای نسبت به صافی های نوع تداخلی برتری دارد.

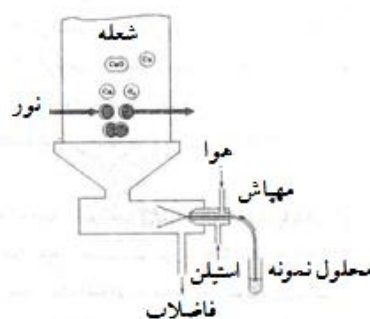
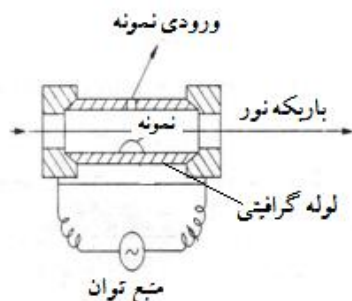
صافی تداخلی: در صافیهای تداخلی، از یک باریکه موازی، تنها طول موج خاصی از آن عبور می کند و بقیه طول موجها، بازتابیده می شود و همان طور که از اسم آن مشخص است صافی های نوری متکی به تداخل نوری هستند تا نوارهای باریک تابشی. این صافی ها در نواحی فرابنفش، مرئی و مادون قرمز، کاربرد دارند. نمایی از این نوع صافی در شکل زیر نشان داده شده است.



یک صافی تداخلی از دو لایه نیمه شفاف فلزی (لایه های کرمی رنگ در شکل صفحه قبل) و از دو لایه شفاف (قسمت خاکستری رنگ شکل) تشکیل شده است. قسمت سفید، لایه دی الکتریک است که ضخامت آن طول موج این تابش عبوری را تعیین می کند. وقتی یک پرتو عمودی از تابش با این آرایش برخورد می کند یک قسمت از آن، از میان نخستین لایه فلزی عبور کرده در حالی که قسمت باقی مانده، منعکس می شود. بخشی از نور عبوری وقتی به لایه بعدی فلز برخورد می کند بازتاب می شود. اگر قسمت بازتابیده، تداخل سازنده با نور فرودی داشته باشد در این طول موج خاص، نور تقویت می شود در حالیکه اغلب طول موج های دیگر با طول موج بازتابیده هم فاز نبوده و دستخوش تداخل مخرب می شود. صافی های تداخلی با پیک های قابل عبور در سراسر ناحیه فرابنفش و مرئی و تا حدود ۱۴ میکرومتر در مادون قرمز در دسترس می باشند. بطور کلی پهنای نوار موثر ۱٫۵ درصد از طول موج عبوری پیک است. با این وجود در این حالت در بعضی از صافی ها نوار باریک تا ۰٫۱۵ درصد از طول موج عبوری کاهش می یابد. این صافی ها دارای ماکسیمم شدت عبوری برابر ۱۰ درصداند.

تکفام سازها: تکفام ساز وسیله ای است که تابش را به اجزا سازنده آن تفکیک کرده و هر قسمت دلخواهی از طیف را از باقیمانده آن جدا می کند. قطعات یک تکفام ساز: ۱- یک شکاف ورودی، ۲- یک عدسی محدب یا آینه که یک پرتو موازی از تابش تولید می نماید، ۳- یک قطعه اپتیکی مانند منشور که تابش را به طول موج های تفکیک شده تبدیل می کند، ۴- یک عنصر جمع کننده که تصویر پرتو را روی سطح تختی جمع می کند که صفحه جمع کننده نام دارد، ۵- یک منفذ خروجی در صفحه جمع کننده که باند طیفی دلخواه را جدا می نماید. در تکفام ساز منشوری، نوری که از درون یک شکاف ورودی وارد می شود توسط یک عدسی موازی شده و سپس با زاویه ای به سطح منشور برخورد می کند. برای نور در هر دو سطح منشور شکست اتفاق می افتد و پس از آن بر روی سطحی که کمی خمیده است و حاوی شکاف خروجی است متمرکز می شود. با چرخاندن منشور می توان از شکاف تابش با طول موج های مورد نظر داشت. تکفام سازهای منشوری، برای پراکنده کردن تابش فرابنفش، مرئی و مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرند. مواد مورد استفاده برای ساختن آنها اگرچه به طول موج بستگی دارد، متفاوت است.

وسایل لازم برای تشکیل بخارهای اتمی: هدف از اتم سازی نمونه، تولید اتم های آزاد است. اتمهای آزاد اتم هایی هستند که با اتم های دیگر ترکیب نمی شوند. هیچ اتمی به حالت آزاد وجود ندارد بجز اتم گازهای نادر که با هم به صورت مولکولی در می آیند. بنابراین برای ایجاد اتم های آزاد ضروری است که مولکول ها شکسته شوند. این فرایند را اتم سازی گویند. بهترین روش برای اتمی کردن مولکول ها، تفکیک آنها به وسیله گرماسط. برای آنالیز محلول ها، از شعله به عنوان منبع گرما استفاده می شود و نمونه برای تبدیل به اتم های آزاد در دمای زیاد گرم می شود. این روش را روش اتم سازی شعله ای می گویند در روش غیرشعله ای کوره گرافیتی برای اتم سازی محلول ها، محلولهای آبی و نمونه های جامد مورد استفاده قرار می گیرد.



الف) نمایی از یک دستگاه اتم ساز نوعی در حضور شعله ای از جنس هوا-استیلن (شکل سمت راست) ب) نمایی از دستگاه اتم سازی بدون شعله (شکل سمت چپ)
روش شعله :

در این حالت، تمام یا قسمتی از محلول یک نمونه به صورت مه رقیقی به داخل شعله ای که در مسیر تابش از منبع قرار دارد، افشاندن می شود (مهپاش). نواحی مهم شعله از پایین به بالا عبارتند از پایه، مخروط داخلی، منطقه واکنش و پوشش بیرونی



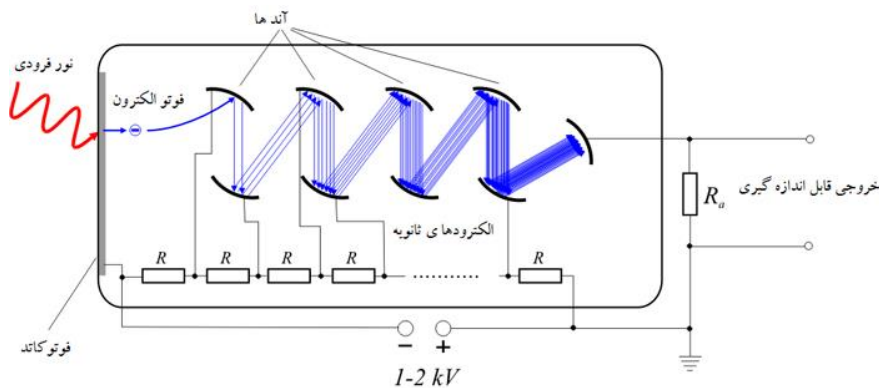
نواحی مهم یک شعله: محلول نمونه به صورت قطره های ریز به درون شعله پاشیده و به علت گرمای زیاد شعله، حلال موجود در محلول با سرعت زیاد تبخیر میشود. ذرات جامد مواد حل شده که پس از تبخیر حلال باقی می ماند، ذوب شده و به مایع تبدیل می شوند، سپس به حالت گازی درآمده و در پایان به اتم تفکیک می شوند. در این منطقه است که فرایند های تحریک و جذب نیز شروع می شوند و قسمتی از تابش لامپ که از درون شعله می گذرد، توسط اتم های نمونه جذب می گردد. با وارد شدن به منطقه واکنش، اتمها به اکسید تبدیل می شوند. این اکسیدها سپس از داخل پوشش بیرونی عبور می کنند و متعاقباً از شعله دفع می شوند. هر قطره ای که به داخل شعله کشیده می شود نباید الزاماً این تسلسل را طی کند. در حقیقت بسته به اندازه قطرات و سرعت عبور جریان، قسمتی از نمونه ممکن است اساساً بدون تغییر از داخل شعله عبور کند. سوخت های بکار رفته برای تولید شعله عبارتند از گاز طبیعی، پروپان، بوتان، هیدروژن و استیلن که پر مصرف ترین آن استیلن می باشد. اکسند های معمولی عبارتند از هوا، هوای غنی شده با اکسیژن، اکسیژن و نیتروس اکسید. شعله هوا-استیلن در گستره وسیعی به کار برده می شود و حدود ۳۰ عنصر با این شعله اندازه گیری می شوند. شعله نیتروس اکسید-استیلن بالاترین دما را در طیف بینی جذب اتمی تولید می کند. این شعله به طور موثری برای تجزیه عناصری مانند Al, V, Ti که تشکیل مولکول های اکسیدی خیلی پایدار می دهند و به سختی در دماهای معمولی مثلاً در شعله هوا-استیلن به اتم تبدیل می شوند، به کار برده می شود. مخلوط نیتروس اکسید و استیلن به علت خطر انفجار کمتر آن در مواقع نیاز به یک شعله داغ ارجحیت دارد. شعله هایی که هیدروژن را به عنوان سوخت به کار می برند مانند هوا-هیدروژن این مزیت را دارند که جذب تابش به وسیله شعله، در گستره طول موج کوتاه، بی نهایت کم است. این شعله ها در مقایسه با شعله ی هوا-اکسیژن نوسان کمتری دارند. بنابراین، تجزیه عناصری مانند As, Se, Zn, Pb, Sn با خطوط تجزیه-ای با طول موج کوتاه در این شعله ها صورت می گیرد. یکی از معایب شعله های هیدروژنی این است که دمای شعله کم است. ناحیه ای از شعله که در آن حداکثر جذب یا نشر اتفاق می افتد به متغیرهایی نظیر اندازه قطرات، نوع شعله بکار رفته، نسبت اکسند به سوخت و تمایل گونه ها به وارد شدن در تشکیل اکسید، بستگی دارد.

روش غیر شعله ای

روش اتم سازی بدون شعله توسط لوف توسعه یافت. او یک لوله گرافیتی گرم شده را که حساسیتی حدود ۱۰ تا ۱۰۰ برابر روش اتم سازی با شعله داشت به کار برد. کوره گرافیتی در مقایسه با شعله از مزایای بیشتری برخوردار است. در این وسیله نمونه ها مستقیماً درون کوره گرافیتی قرار می گیرند و کوره طی چند مرحله به صورت الکتریکی گرم شده و نمونه را خشک می کند. دمای لوله گرافیتی به طور آزادانه منطبق با تغییر جریان به کار برده شده به داخل لوله است و لوله گرافیتی به آهستگی گرم می شود تا اینکه نمونه در داخل لوله حرکت داده شود. بعد از گرم کردن، عمل تبخیر ترکیبات اصلی صورت می گیرد. در نهایت، لوله تا دمایی حدود ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد گرم می گردد تا ترکیبات اتمی شوند. در این حین گاز نیتروژن و گاز بی اثری مانند آرگون از میان لوله گرافیتی جریان پیدا می کند تا لوله را از هوا تخلیه کند و از اکسایش جلوگیری شود.

روش های شیمیایی: در تجزیه ی ارسنیک، سلنیم، جیوه و بعضی از عناصر خاص دیگر، اغلب روش های اتم سازی مختلفی که حساسیت بیشتری از روش های اتم سازی شعله ای یا بدون شعله دارند، به کار برده می شود. در این روش ها، بعضی از واکنش های شیمیایی را برای اتم سازی به کار می برند، به طوری که نمونه در حالت مولکولی ساده بتواند تبخیر گردد. مثلا در مورد ارسنیک، یون های ارسنیک یا پتاسیم یدید و استانوکلرید به یون های سه ظرفیتی کاهیده می شوند. سپس پودر روی به یونهای در حالت اسیدی اضافه می گردد. اسید و روی واکنش داده و هیدروژن آزاد می شود. ارسنیک با هیدروژن ترکیب و ASH_3 تولید می شود که کاملا فرار است و بلافاصله تبخیر می گردد. این گاز به داخل شعله آرگون-هیدروژن فرستاده و به سادگی شکسته می شود و اتم های ارسنیک به صورت آزاد تولید می گردند. در مورد جیوه که در یک محلول به صورت یونهای مثبت وجود دارد، وقتی که یونها در حالت طبیعی کاهیده می شوند، به صورت اتم های آزاد تحت شرایط دمای طبیعی تبخیر خواهند شد. استانوکلرید به عنوان عامل کاهنده به کار برده می شود و اتمهای جیوه به صورت آزاد از میان یک سلول گازی شکل که طول مسیرنوری آن ۱۰ تا ۳۰ سانتیمتر است، جریان می یابند.

آشکارسازها و شناساگرها: دستگاه هایی هستند که یک نوع از انرژی را به نوع دیگری تبدیل می کنند و معمولا به سه گروه اصلی تقسیم می شوند: فتوالکتريک ۲- فتوشیمیایی و ۳- حرارتی. رایج ترین آنها، دستگاه فوتوتکثیر کننده است که انرژی تابشی را با بهره گیری از پدیده فوتوالکتريک به علامت الکتریکی تبدیل می کند و توانایی آشکارسازی نور مرئی، ماوراءبنفش و فرکانس های نزدیک مادون قرمز را دارد. این آشکارسازها می توانند نور تابشی را تا صد برابر تقویت کرده و حتی در شرایطی که شار فرودی خیلی کم است آن را آشکارسازی کند. یک فوتوتکثیر کننده، شامل یک فوتوکاتد و چندین کاتد ثانویه و یک آند است. فوتوکاتد با ماده ای نظیر آلایز سزیم-آنتیموان که به سهولت یونیده می گردد، پوشیده می شود. چنانچه فوتون فرودی برای یونش ماده، به قدر کافی پراثری باشد موجب شدن الکترون می شود و بدین ترتیب پرتو نور به سیگنال الکتریکی تبدیل می شود. اگر لوله های فوتو تکثیر کننده بسیار کارآمد هم باشند، جریان تولید شده توسط این فرایند کوچک است و سیگنال با استفاده از فرآیند نشر ثانوی که در زیر توضیح داده می شود، تقویت می شود:



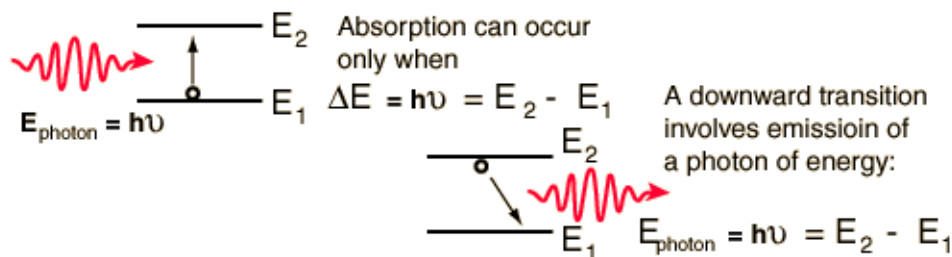
همانطور که در شکل بالا دیده می شود تکثیر کننده الکترون از تعدادی الکتروده تشکیل شده است که کاتد ثانویه نامیده می شوند. تمامی این کاتدهای ثانویه در ولتاژی مثبت تر از کاتد ثانویه قبل از خود قرار داده می شوند. نخستین الکترون کنده شده از فوتوکاتد، مقداری انرژی از فوتون های وارده دارد و وقتی وارد اولین کاتد ثانویه می شود به وسیله میدان الکتریکی شتاب می گیرد و به انرژی بالاتر می رسد. سپس الکترون ها به سمت دومین کاتد ثانویه شتاب می گیرند. کاتد ثانویه ها به صورت سری به یکدیگر متصل شده اند و در هر صورت در هر مرحله تعداد الکترون های تولید شده افزایش می یابد و در آخر به آند می رسند جایی که انباشتگی بارها یک جریان زیاد را نتیجه می دهد. لامپ های تکثیر کننده نور برای کارکرد درست به ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ولت اختلاف پتانسیل اعمالی احتیاج دارند.

دستگاه نمایش خروجی

این قسمت، می تواند یک گالوانومتر، صفحه ثبت، اسلیسکوپ یا صفحه نمایشگر کامپیوتر با نرم افزارهای متنوع باشد. در طیف سنجی جذب اتمی، عنصر مورد اندازه گیری باید به حالت اتمی کاهش یابد و سپس سر راه پرتو فرودی از منبع تابش مناسب قرارگیرد. با توجه به میزان جذب طیف عبوری از نمونه می توان مقادیر عناصر فلزی و شبهه فلزی در ترکیبات معدنی طبیعی و سنتزی، فلزات و آلیاژها را اندازه گیری نمود. از مزایای عمده طیف سنجی جذب اتم، ارزان بودن هزینه دستگاه و آنالیز است.

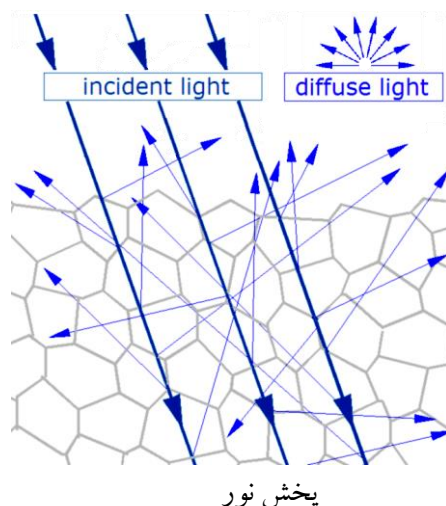
AAS^{۳-۳-۴}: تجزیه با روش طیف سنجی جذب اتمی

طیف سنجی (Spectroscopy) حوزه های جذب، نشر و پخش امواج الکترومغناطیس در برخورد با ماده را در بر می گیرد. طیف سنجی جذب اتمی به مطالعه جذب نور توسط اتم ها در طول موج ویژه هر عنصر می پردازد و امکان بدست آوردن اطلاعات کیفی و به ویژه کمی از حضور گونه تجزیه ای (آنالیت) موردنظر در نمونه را فراهم می آورد. طول موج فوتون جذب شده برای تحریک الکترون در گونه تجزیه ای متناسب با اختلاف انرژی سطوح الکترونی در گیر می باشد. دستگاه طیف سنج دارای اجزای اصلی منبع تابش، اتمساز (Atomizer)، چاپر (Chopper)، تکفام ساز (Monochromator)، آشکارساز (Detector) و ثبت (Readout) می باشد. محاسبات در این تکنیک بر قانون بیر-لامبرت استوار است. طیف سنجی، جذب (Absorption) و نشر (Emission) و پخش (Scattering) امواج الکترومغناطیس طی برهمکنش با ماده را در بر می گیرد که جهت مطالعات کیفی یا کمی ماده و یا فرایند های فیزیکی کاربرد دارد. ماده می تواند اتم، مولکول، یون های مولکولی یا اتمی جامد و یا مایع باشد. برهمکنش تشعشع با ماده سبب تغییر تابش و یا انتقال ماده بین سطوح مختلف انرژی می گردد. جذب: انتقال از سطح انرژی پایین به سطح انرژی بالاتر با انتقال انرژی از پرتو تابش به یک جاذب است. -نشر: انتقال از سطح بالاتر انرژی به پایین تر با انتقال انرژی از یک نشر کننده تابش است. اگر در انتقال از سطح بالا به پایین هیچ تشعشعی نشر نیابد فرایند خاموشی غیر تابشی نامیده می شود.



جذب و نشر فوتون در لایه های الکترونی

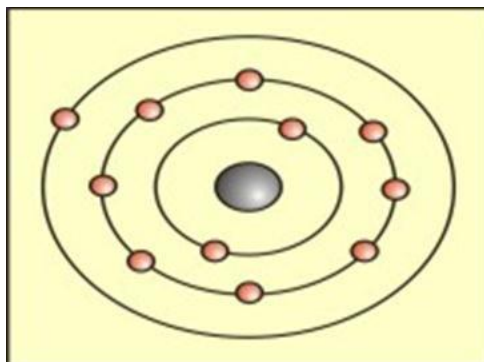
پخش: تغییر جهت نور تابشی می باشد که ناشی از برهمکنش با ماده است. پخش ممکن است همراه با انتقال انرژی (Inelastic) یا بدون انتقال انرژی (Elastic) باشد. به این معنا که در تشعشع پخش شده طول موج نور تابش یافته ممکن است تغییر یافته یا ثابت بماند



طیف سنجی جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy)

تئوری طیف سنجی جذب اتمی

در تکنیک طیف سنجی جذب اتمی (AAS)، برهمکنش نور با اتم های آزاد در فاز گازی مطالعه می شود و بنابراین روش یکی از شاخه های طیف سنجی اتمی به شمار می رود. الکترون در حالت های انرژی کوانتیده، با انرژی تعیین شده به دور هسته می چرخد. الکترون ها می توانند بین این حالت ها یا مدارها با نشر یا جذب فوتون ها در فرکانس های خاص، انتقال یابند. انتقال الکترون از لایه های پایین به لایه های بالا مستلزم جذب فوتون می باشد و فرکانس یا فرکانس های جذبی جهت انتقال برای هر عنصر اختصاصی می باشد. با جذب نور توسط اتم ها الکترون های حالت پایه ی آنها به سطح انرژی بالاتر منتقل می شود.

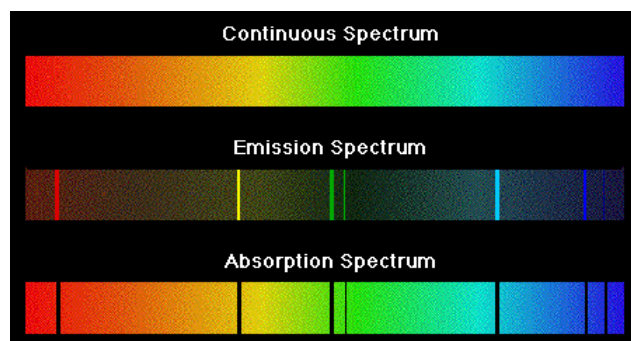


نمایش شماتیک مدارهای الکترونی در ساختار اتم

اتم های آزاد طیف خطی (Line Spectra) دارند. این بدان معناست که آنها می توانند انرژی نور را در سطحی انرژی (یا طول موج متناظر آن) که با انرژی لازم جهت تحریک الکترون از عنصر مورد نظر مطابق است جذب کنند (این جذب برای گستره ای از طول موج ها اتفاق نمی افتد و لذا منجر به یک طیف پهن نمی شود).
انرژی تحریک از اختلاف بین سطح انرژی حالت پایه و حالت تحریک الکترون تعیین می شود.

$$\Delta E = h\nu$$

در این رابطه ΔE انرژی تحریک یا اختلاف انرژی سطوح پایه و تحریک شده، h ثابت پلانک برابر 6.626×10^{-34} و ν فرکانس فوتون جذب شده است. تنها طول موج (های) خاص از نور به انرژی تحریک الکترون در عنصر مورد نظر تعلق دارد و زمانی که این عنصر در معرض طیف پیوسته (نور سفید که دربرگیرنده طول موج های طیف مرئی است) قرار می گیرد، این طول موج از طیف پیوسته بواسطه جذب شدن توسط عنصر حذف می شود و یک خط تیره در طیف جذبی اتم مشاهده می شود.

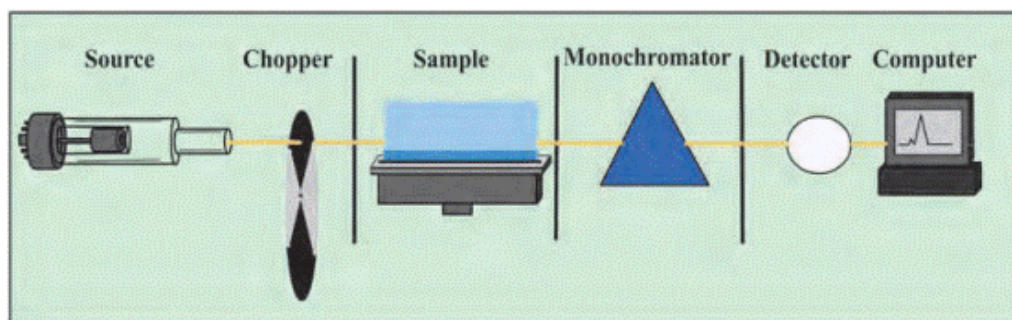


طیف های جذب و نشر اتمی در برابر طیف پیوسته

برای هر فلز طول موج (های) مشخصی وجود دارد که توسط آن فلز جذب می شود. برای هر فلز خاص نور با طول موج معین از منبع تابش اختصاصی تابیده و به آشکارساز (Detector) می رسد.

طیف سنجی جذب اتمی به عنوان یک روش قوی در تجزیه بر اساس جذب فوتون در طول موج مربوط استوار است. از آنجایی که تحریک غیر فلزات به انرژی بسیار بالایی نیاز دارد این روش عمدتاً برای فلزات بکار می رود. این گونه های تجزیه ای آسانتر و با تابش در فرکانس های نسبتاً پایین ماوراء بنفش یا مرئی تحریک می شوند. در اسپکترومتری جذب اتمی هدف تجزیه کمی و کیفی مقادیر عناصر می باشد.

اجزای دستگاه جذب اتمی



۱- منبع تابش (Radiation Source) که طیف خطی تیز (Sharp) مخصوص عنصر گونه تجزیه ای را نشر می کند که معمولاً از نوع لامپ کاتد حفره ای (Hollow Cathode Lamp-HCL) یا لامپ تخلیه بدون الکترود (Electroless Discharge Lamp-EDL) است. ۲- اتمساز (Atomizer) برای تبخیر و امتیزه کردن گونه تجزیه ای (ماده مورد تجزیه) به کار می رود که شعله یا کوره گرافیتی (Graphite Furnace) است. ۳- چاپر (Chopper) یا مدوله کننده مکانیکی یا الکتریکی، این قسمت بین منبع تابش و اتمساز قرار گرفته و تابش حاصل از منبع را مدوله می کند. آشکارساز فقط تابش مدوله را تشخیص می دهد. بنابراین مزاحمت نورهای نشر شده از اتمساز در طول موج منبع تابش حذف می شود. ۴- تکفامساز (Monochromator) که طول موج مورد نظر را به آشکارساز هدایت کرده و با ممانعت از عبور طول موج های دیگر مزاحمت ناشی از آنها را رفع می کند. ۵- آشکارساز (Detector) ۶- ثبات (Readout)

عملکرد: اسپکترومتری جذب اتمی روشی برای تعیین حضور (آنالیز کیفی) و غلظت (آنالیز کمی) عنصر فلزی خاص در یک نمونه می باشد.

روش های اتمی شدن شامل موارد زیر می باشد:

- اتمیزاسیون شعله ای

در استفاده از اتمساز شعله ای، نمونه باید ابتدا جهت آنالیز بصورت محلول درآید و انتخاب روش انحلال مناسب برای هر نمونه و عنصر حائز اهمیت می باشد. نمونه پس از انحلال، جهت اتمی شدن توسط مهپاش (Nebulizer) وسیله ای برای

پاشیدن قطرات محلول نمونه به شعله) به اتمساز تزریق می گردد. در دمای بالای اتمساز (۳۰۰۰-۲۵۰۰) حلال تبخیر شده و گونه تجزیه ای به اتم های آزاد تبدیل می شود .

- اتمی شدن با کوره ی گرافیتی

روش کوره گرافیتی شرایط نسبتاً مطلوبی را برای تجزیه مستقیم نمونه های جامد فراهم می آورد. این روش اتمی شدن جدیدتری است که حساسیت بیشتری نسبت به شعله ایجاد می کند. در این روش نمونه داخل کوره گرافیتی اتمی شده و در مسیر عبور نور قرار می گیرد. این روش به دلیل حذف مرحله انحلال نمونه باعث صرفه جویی در زمان و سادگی روش شده و به دلیل عدم نیاز به رقیق سازی منجر به افزایش حساسیت می گردد .

- تولید هیدرید فرار (Hydride Generation Technique): فقط در مورد عناصر آرسنیک، بیسموت، ژرمانیوم، آنتیموان، سلنیوم، قلع، تلوریوم و سرب که هیدرید فرار تشکیل می دهند کاربرد دارد. در این روش گونه به صورت هیدرید آزاد می شود و در مرحله بعد در شعله اتمی می گردد.

- روش بخار سرد (Cold Vapor): در مورد عنصر جیوه و به خاطر قابلیت تولید بخار در دمای اتاق بکار می رود. در این روش و روش تولید هیدرید، منبع اتم سازی معمولاً شعله است. این بدان معناست که بخار جیوه یا بخار هیدریدی برای اتمی شدن باید وارد شعله شود.

منبع تابش در AAS، HCL لامپ کاتد حفره ای (یا EDL) لامپ تخلیه بدون الکتروود (است که برای هر عنصر اختصاصی و از جنس خود عنصر ساخته می شود و طول موج (های) مورد نظر را ساطع می کند. این طول موج به نمونه اتمی شده در اتمساز برخورد کرده و آن را تحریک می کند و بسته به غلظت عنصر مورد آنالیز (تعداد اتم جاذب طول موج) جذب می شود که به صورت کاهش در شدت نور وابسته به غلظت آشکارسازی می گردد. بدین ترتیب حضور و میزان غلظت گونه تجزیه ای از روی تغییرات جذب تعیین می شود. علت ترجیح منبع تابش خطی در برابر منبع پیوسته تبعیت بهتر از قانون بیر-لامبرت (Beer-Lambert Law) و افزایش حساسیت اندازه گیری در طول موج مربوطه است که در آن ضریب جذب (Absorption Coefficient) حداکثر است. تکنیک از حساسیت بالایی برخوردار بوده و وجود مقادیر بسیار کم از نمونه جهت آنالیز کافی است. با افزایش غلظت جذب نیز بالاتر می رود .

نور بعد از منبع تابش یک چاپر (Chopper) قرار می گیرد که نور خارج شده از لامپ را مدوله می کند. دتکتور این نور مدوله شده را از نور با طول موج برابر که از فرآیند نشر (Emission) در اتمساز سرچشمه می گیرد و به جذب مربوط نمی شود تفکیک کند.

جزء بعدی تکفام ساز است که نور را پس از عبور از شعله به صورت تک رنگ به آشکارساز هدایت می کند. جزء اصلی آشکارساز معمولاً یک شبکه (Grating) یا منشور (Prism) می باشند. شبکه بر اساس تداخل (Optical Interference) عمل کرده و پاشیدگی خطی (Linear Dispersion) ایجاد می کند و منشور از طریق پاشیدگی زاویه ای (Angular Dispersion) طول موج ها را از هم تفکیک می کند .

آشکارساز سیگنال الکتریکی متناسب با شدت نور دریافت شده تولید کرده و در نهایت جذب به صورت جذب (Absorbance) قرائت می شود

در طیف سنجی جذب اتمی شعله ای حساسیت در محدوده ۹-۱۰ (ppb (part per billion-۶-۱۰ ppm (part per milion در اسپکترومتری جذب اتمی با اتمایزر کوره گرافیتی در محدوده ۱۲-۱۰ (ppt (part per trillion-۶-۱۰) ppb – ppt بدست می آید.

طیف سنجی جذب اتمی برای تعیین بیشتر عناصر فلزی و عناصر غیر فلزی سیلیسیم و فسفر که بیش از ۶۰ عنصر شیمیایی را در بر می گیرد بکار می رود. برای هر عنصر یک منبع تابش متناسب لازم می باشد.

روابط و محاسبات

روابط جذب توسط قانون بیر - لامبرت (Beer-Lambert Law) تشریح می شود.

$$A = \log I_0 / I = abc$$

A: میزان جذب α : ضریب جذب مولی $\leftarrow$ وابسته به نوع گونه تجزیه ای و طول موج b: طول سل $\leftarrow$ ثابت ۱ cm c: غلظت نمونه I_0 : شدت نور تابیده شده به نمونه I: شدت نور خروجی از نمونهها ترسیم منحنی کالیبراسیون برای نمونه های استاندارد و با غلظت های مختلف (جذب در برابر غلظت) غلظت نمونه های مجهول با اندازه گیری جذب آنها و استفاده از نمودار کالیبراسیون قابل محاسبه است. هر چه شیب نمودار کالیبراسیون بیشتر باشد، حساسیت (تغییرات جذب نسبت به غلظت) بیشتر می شود. شیب غلظت توسط ضریب جذب تعیین می گردد.

پهن شدگی خطوط طیفی (Line Broadening)

همان طور که ذکر گردید، مطابق تئوری، طیف های جذب اتمی باید به صورت خطی و تیز (Sharp) باشند؛ اما در طیف های بدست آمده اندکی پهن شدگی (Broadening) مشاهده می شود. این پهن شدگی دلایل متعددی دارد . -پهن شدن طبیعی خط که از عمر محدود یک اتم در هر حالت برانگیخته حاصل می شود .

-پهن شدگی داپلر : (Doppler Broadening) از حرکات حرارتی اتم های نشر کننده و جذب کننده ایجاد میشود. تحت شرایطی که نوعا اندازه گیری هایی طیف سنجی انجام می گیرند، سرعت اتم ها در حدود ۱-۱۰۰ ms^{-۱} می باشد. اتم هایی که با این سرعت در حد فاصل منبع تابش و آشکارساز حرکت می کنند، بسته به دور و نزدیک شدن به منبع یا آشکارساز طول موج های متفاوتی را جذب می کنند که این عامل سبب پهن شدگی طیف می گردد (این پدیده همان اثری است که سبب می گردد برخی ستارگان به رنگ سرخ و برخی به رنگ آبی مشاهده شوند زیرا یک دسته در حال نزدیک شدن به زمین و دسته دیگر در حال دور شدن می باشند و در نتیجه طول موجی که از آنها به ناظر زمینی می رسد متفاوت خواهد بود) -پهن شدگی فشاری : (Pressure Broadening) برخورد یک اتم نشر کننده یا جذب کننده با سایر اتم ها یا مولکول ها در پهن شدگی، جابجایی و عدم تقارن نمایه خط موثر است. پهن شدن فشاری را پهن شدن تصادفی یا لورنتزی (Lorentzian Broadening) نیز می گویند. براساس این نظریه وقتی یک اتم نشر کننده یا جذب کننده با ذرات دیگر برخورد می کند یک وقفه ای در ارتعاش الکترون داخل اتم که مسئول خط طیفی است بوجود می آید. این وقفه بصورت پهن شدن خط ظاهر می شود که نسبت مستقیم با تعداد برخوردها در ثانیه به ازای هر اتم دارد. وجود مولکول های بیگانه با غلظت های نسبتا زیاد در AAS شعله ای منجر به پهن شدگی لورنتزی خط می شود.

کاربرد نانو ساختارها در جذب اتمی

طیف سنجی اتمی ارتباط دوسویه ای با نانو ساختارها دارد؛ بطوری که نانو مواد در آنالیز نمونه های مختلف با اسپکترومتری اتمی کاربردهای متعددی داشته و همچنین با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی می توان به مطالعه کمی و کیفی (آنالیز عنصری) برخی نانو مواد پرداخت .

این ارتباط دو سویه در مواردی چون کاربرد نانو مواد در آنالیزهای زیستی ، پیش تغلیظ و استخراج و آنالیز کمی و کیفی نانو مواد مشاهده می شود.

طیف سنجی جذب اتمی روشی کارآمد، سریع و اقتصادی در اندازه گیری بیش از ۶۰ عنصر شیمیایی بوده و از پتانسیل بالایی در آنالیز نمونه های جامد و محلول برخوردار است. منابع تابش خطی به افزایش حساسیت کمک می کنند. نمونه ها در اتمساز شعله به صورت محلول و در کوره گرافیتی جامدند و نیازی به مراحل انحلال و رقیق سازی ندارند. هشت عنصر تولید کننده هیدرید فرار و جیوه به دلیل تولید بخار در دمای معمولی همچنین می توانند به روش های اختصاصی به اتمساز انتقال داده شوند.

۴-۳-۴ ICP: طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و ترکیب آن با طیف سنج جرمی (ICP-MS)

طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی از جمله روشهای طیف سنجی اتمی است که در آن اتمی شدن عناصر (Atomization) به کمک محیط گرم پلازما صورت می پذیرد. این روش در مقایسه با روشهای دیگر، روشی حساس تر، با حد تشخیص بهتر و تکرارپذیری بالاتر است. از تلفیق این روش با طیف سنج جرمی (MS) می توان برای افزایش قابلیت های این روش استفاده کرد. از جمله کاربرد های روش طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی در نانوفناوری، تعیین اندازه نانو ذرات است. تکنیک ها و روش های مختلفی برای این منظور مورد استفاده قرار میگیرد از جمله روش تک ذره، روش کروماتوگرافی و روش های ژل الکتروفورز.

مقدمه: طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma)، از جمله روشهای طیف سنجی نشری (Emission) است که اتم سازی در آن به کمک پلاسمای تولید شده توسط یک گاز بی اثر که عمدتاً آرگون (Ar) است صورت می پذیرد. از این روش برای آنالیز عنصری (Elemental Analysis) بیشتر عناصر بجز آرگون (گاز بی اثر) استفاده می شود. به مجموعه ای از الکترون ها و یون های مثبت گازی (بی اثر) که دارای انرژی و دمایی بالا هستند پلازما گفته می شود، هرچند به دلیل بالا بودن غلظت این دو جزء (کاتیون و الکترون) در کل بار کلی پلازما تقریباً صفر است.

تجهیزات دستگاهی

پلاسمای جفت شده القایی از یک مشعل با سه لوله متحد المركز از جنس کوارتز تشکیل شده است. درون هر لوله گاز آرگون (با سرعت جریان های متفاوت) جهت خنک کردن و همچنین انتقال نمونه به درون پلازما جریان دارد. نمایی از مشعل و سایر اجزاء ICP در شکل بعد آورده شده است. در بالای یکی از لوله های مشعل (بلندترین لوله) یک سیم پیچ القایی (Induction Coil) وجود دارد که نیروی آن توسط یک جنراتور امواج رادیویی (RF Frequency Generator) تامین می شود.

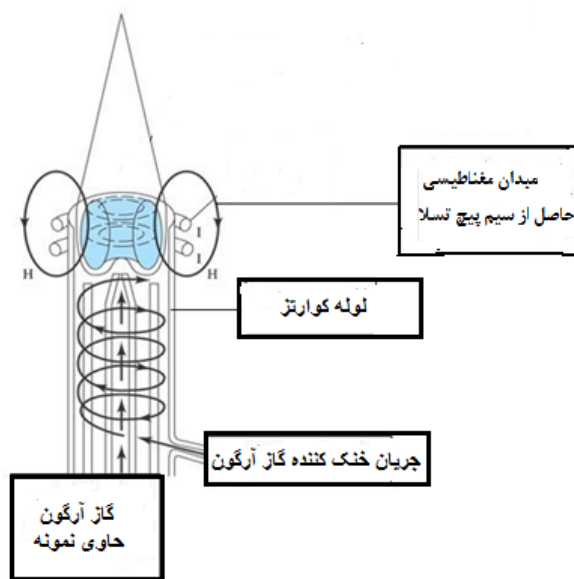
جرقه تولید شده به کمک سیم پیچ تسلا (القایی) سبب یونیزه شدن گاز آرگون می شود. یون ها و الکترون های حاصل از یونیزاسیون با میدان مغناطیسی تولید شده توسط سیم پیچ القایی برهمکنش می دهند و در نهایت سبب ایجاد جریان الکترون و یونها در مسیرهای مدور و مشخصی در سیستم می شوند. اتم های یونیزه نشده آرگون در درون پلازما در اثر برخورد با ذرات باردار، یونیزه شده و بدین ترتیب محیط پلازما در طول آزمایش پایدار باقی می ماند. دمای پلازما بسیار بالا و در حد 10000K و دانسیته جریان الکترون در حد 10^{15}cm^{-3} است.

نمونه به کمک گاز آرگون (که در لوله کوارتز مرکزی با فشار 1 l/min جریان دارد) به قسمت بالای لوله ها که حاوی پلاسمای داغ است هدایت می شود. نمونه می تواند به فرم بخار گرم متمرکز (Aerosol) و یا پودر بسیار ریز وارد مشعل شود. پس از تبخیر، تحت تاثیر انرژی الکترون و یون های محیط به اتم های تشکیل دهنده خود تبدیل و در نهایت در محیط بسیار گرم پلازما برانگیخته می شوند. پرتوهای نور ساطع شده از عناصر پس از عبور از یک تکفام ساز (Monochromator) به

آشکارساز تکثیر کننده فوتون (Photomultiplier) می رسند تا شدت آن اندازه گیری شود. بدین ترتیب امکان تشخیص و اندازه گیری غلظت عنصر مورد نظر را فراهم می آورد.

با رسم منحنی شدت خطوط طیفی حاصل از دستگاه، بر حسب غلظت عنصر مورد نظر (منحنی کالیبراسیون) می توان غلظت عناصر را به راحتی تعیین کرد. این منحنی خطی بوده و به دلیل نشر زمینه کم (Low Background) دارای حد تشخیص بسیار پایینی است، به طوریکه برای بیشتر عناصر در محدوده یک تا صد میکروگرم در لیتر (ppb) است.

در مقایسه با روشهای نشری دیگر از جمله شعله (Flame)، در این روش اتمی شدن کاملتر و همچنین مشکل مزاحمت های شیمیایی نیز به مراتب کمتر است. نکته جالب دیگر این است که به دلیل غلظت بالای الکترون آزاد در پلاسما، مزاحمت ناشی از یونیزاسیون اتم ها در این روش بسیار ناچیز است (نشر از یون با نشر از اتم خنثی می تواند متفاوت باشد). از مزایای دیگر این روش این است که اتمی شدن عناصر در یک محیط خنثی شیمیایی انجام می گیرد در نتیجه با ممانعت از اکسیداسیون آنالیت (گونه مورد تجزیه)، زمان ماندگاری (Lifetime) بالاتر و حساسیت اندازه گیری نیز بیشتر می شود. عدم توزیع یکسان دمای در روش هایی مثل جرقه (Spark)، قوس (Arc) و شعله (Flame) سبب ایجاد مشکلاتی مثل خود جذبی (Self Absorption) و خود وارونگی (Self Reversal) می شود. در حالی که یکسان بودن دمای قسمت های مختلف پلاسما سبب حل این مشکلات و افزایش دامنه خطی (Linear Range) این روش را تا چند برابر می شود [و در کل کارآیی تکنیک را بالا می برد].



نمایی از مشعل ICP و اجزاء جانبی آن

طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)

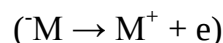
طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی، نوعی از طیف سنجی جرمی است که برای تعیین فلزات و تعدادی از نافلزات در غلظتهای پایینی در حد ۱۰-۱۲ کاربرد دارد. در مقایسه با روشهای دیگر ICP-MS دارای سرعت و حساسیت بالاتری است.

در روش ICP-MS پلاسمای آرگون با دمای بالا (۶۰۰۰-۸۰۰۰ K) به عنوان منبع تولید یون عمل می کند. به این منظور ابتدا پلاسما در مشعلی از جنس کوارتز تشکیل می شود سپس نمونه به داخل پلاسما مهپاشی شده (Nebulizing) و در دمای بالای پلاسما، تبخیر، اتمی و یونیزه می شود. به منظور برقراری ارتباط ICP با طیف سنجی جرمی (MS) یونهای خارج شده از پلاسما

از طریق یک سری فیلتر به درون طیف سنج جرمی (که معمولاً چهار قطبی (Quadrupole) است) وارد می شود. در ادامه به مراحل مختلف انجام آنالیز اشاره می شود.

اولین مرحله در اندازه گیری، وارد کردن نمونه است. که به روش هایی مختلفی انجام می شود. مرسوم ترین روش ورود نمونه، استفاده از یک مهپاش (Nebulizer) است. وسیله ای که به کمک آن محلولها را به Aerosol تبدیل می کنند و سپس اتورسل تولید شده به محیط پلاسما انتقال می یابد و یون تولید می شود. روش دیگر ورود نمونه، استفاده از لیزر است. در این روش با استفاده از لیزر نمونه به شکل ابر پر ماندی در آمده و به درون پلاسما وارد می شود. معمولاً برای نمونه های جامد از این روش استفاده می شود هر چند که استفاده از این روش مشکلاتی از جمله تهیه استاندارد در آنالیزهای کمی را در بر دارد. روشهای دیگری مثل تبخیر الکترودمایی (Electrothermal vaporization (ETV)) و تبخیر درون مشعل (in Torch Vaporization (ITV)) نیز وجود دارند که در آن از یک سطح داغ برای تبخیر و ورود نمونه استفاده می شود.

مرحله دوم اندازه گیری، شامل تولید پلاسما و در نهایت ایجاد یون در آن محیط است. گاز آرگون توسط جریان الکتریکی موجود در سیم هایی که اطراف آن را گرفته (سیم پیچ تسلا) یونیزه می شود و پلاسما را تولید می کند. بعد از ورود نمونه دمای بالای پلاسما سبب ایجاد اتم در محیط و در نهایت تولید یون فلزی می شود:



استفاده از گاز آرگون برای تولید پلاسما چندین مزیت دارد که از آن جمله میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- به دلیل فراوان بودن گاز آرگون، استفاده از آن ارزان تر از بقیه گازهای نجیب است. (مثلاً در جو از واکنش کاهش رادیواکتیوی پتاسیم تولید می شود) ۲- اولین پتانسیل یونش آن بالاتر از عناصری مانند هلیوم، فلئور و نئون است بنابراین واکنش الکترون گیری آرگون ($Ar^+ + e^- \rightarrow Ar$) راحت تر از الکترون گیری عنصر مورد نظر ($M^+ + e^- \rightarrow M$) انجام می شود در نتیجه یون فلزی مورد نظر، بیشتر در محیط می ماند.

البته در مواردی محدودی از گاز هلیوم نیز استفاده می شود ولی به دلیل مزایای یاد شده گاز آرگون بیشترین کاربرد را دارد.

گاز آرگون از لوله مرکزی وارد محیط گرم پلاسما می شود. دمای بالای پلاسما شرایط لازم را برای تبدیل درصد بالایی از نمونه به یون، فراهم می کند. این درصد تبدیل، برای ترکیباتی مانند سدیم به ۱۰۰ درصد نیز میرسد و به پتانسیل یونیزاسیون بستگی دارد. با عبور درصدی از یون های تولید شده از درون دو حفره با قطرهای به اندازه ۱ و ۰٫۴ میلیتر، خلاء لازم برای ورود نمونه به طیف سنج جرمی فراهم میشود.

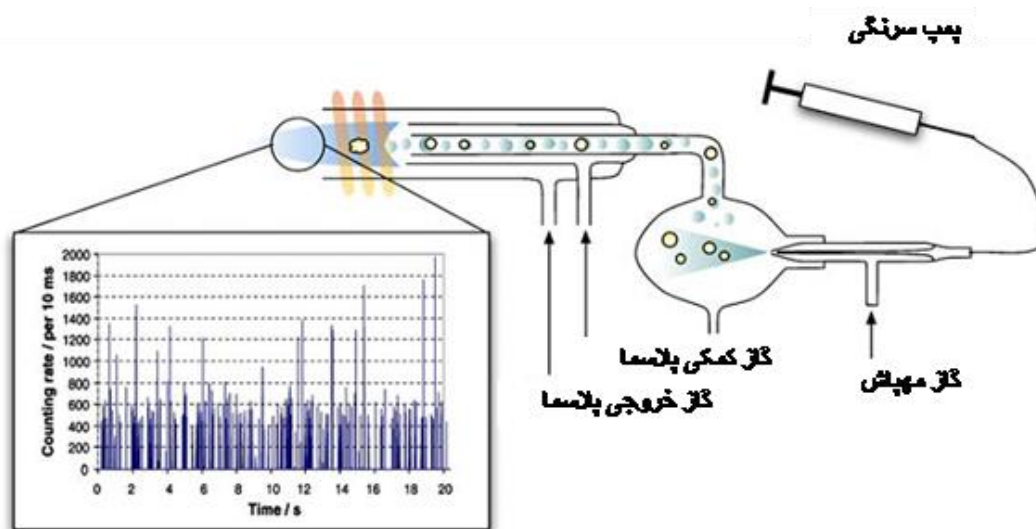
مرحله سوم، ورود یون های آنالیت به طیف سنج جرمی: قبل از جداسازی جرمی باید باریکه ای از یون های مثبت خارج شده از پلاسما (یون های آنالیت) را از سایر اجزاء مزاحم، از جمله یون های خنثی و ذرات جامد (ذرات ناخواسته وارد شده از ICP جدا کرد. شرکت های تجاری مختلف از تکنیک های متفاوتی به این منظور بهره می برند برای مثال شرکت اجیلنت (Agilent) از لنز امگا (Omega Lens) استفاده می کند. تکنیک های مرسوم دیگری از جمله استفاده از هدایت گره های یونی (چهار قطبی، شش قطبی و...) نیز مورد استفاده قرار می گیرند. به منظور جدا کردن یون های مزاحم، از دو روش کلی استفاده می کنند: روش اول استفاده از سل واکنش های برخوردی (Collision/Reaction cell) است که با نامهای تجاری مختلفی در بازار موجود است. برای مثال شرکت پرکین المر (Perkin-Elmer) از این نوع سل قبل از جرم سنج چهار قطبی استفاده می کند. روش دوم، استفاده از فضایی برای واکنش های برخوردی است (Collisional Reaction Interface (CRI)) در این روش یون های مزاحم با ورود گاز برخوردی (مثل هلیوم) و یا گاز واکنش دهنده (مثل هیدروژن) و یا مخلوطی از این دو، تخریب و مزاحمت آنها حذف می گردد.

مرحله چهارم اندازه گیری: پس از حذف مزاحمت ها یونها براساس نسبت جرم به بار (m/z) جداسازی و توسط آشکارساز فوتون افزای ثانویه شناسایی می شوند. برای تجزیه و تحلیل کمی، مقدار فراوانی بدست آمده برای یون خاص را به غلظت آنگونه نسبت میدهند. آنالیز داده ها در یک مجموعه سیستمهای کامپیوتری انجام می گیرد.

کاربردهای ICP-MS در نانوفناوری: یکی از مراحل اساسی در آنالیز نانو ذرات، تعیین دقیق اندازه و همچنین غلظت این ذرات است. تکنیک های مختلفی از جمله پراکندگی دینامیک نور (Dynamic Light Scattering DLS)، اسپکتروسکوپی UV/Vis، میکروسکوپی الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy TEM)، برای اندازه گیری اندازه نانو ذرات مورد استفاده قرار می گیرند ولی کار با این روش ها دارای مشکلاتی مختلفی از جمله وقت گیر بودن، گران بودن و همچنین عدم ارائه اطلاعات کافی درباره ساختار نانو مواد است.

طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی یکی از روشهای استاندارد در آزمایشگاههای تجزیه است که برای آنالیز بیشتر عناصر مورد استفاده قرار می گیرد ICP-MS. با خواص متفاوتی از جمله آنالیز همزمانی چند عنصر، حد تشخیص پایین و دامنه خطی زیاد، روش مناسبی برای اندازه گیری نانو ذرات مختلف از جمله نانو ذرات معدنی است.

مقالات و گزارش های زیادی در مورد استفاده از روش ICP-MS در اندازه گیری اندازه نانو ذرات منتشر شده است برای مثال دگیولدر Degueldre و همکارانش از مدل تک ذره (Single-particle) برای تعیین اندازه نانو ذرات طلا استفاده کرده اند. یونیزاسیون توسط این روش در پلاسمای سبب تولید ابرهای یونی شده و با نشر نور توسط این یون ها سیگنالی قوی تولید می کند که متناسب است با اندازه نانو ذرات. با استفاده از این روش ذراتی با اندازه ۸۰ تا ۲۵۰ نانومتر را مورد بررسی قرار داده اند. شکل زیر نمایی از دستگاه ICP-MS و مدل تک ذره را برای اندازه گیری اندازه کلئیدهای طلا نشان می دهد



نمایی کلی از ساختار ICP-MS

همچنین گزارشات دیگری نیز از تلفیق ICP-MS با روشهایی مثل ژل الکتروفورز (Gel Electrophoresis) و کروماتوگرافی مایع معکوس برای تعیین توزیع اندازه ذرات وجود دارد. برای مثال برای تعیین اندازه نانو ذرات طلا از تلفیق ICP-MS با کروماتوگرافی مایع بالا با ستون C18 استفاده شده است در این روش هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد زمان بازداری (Retention Time) بیشتر می شود. با تعیین زمان بازداری نمونه های استاندارد حاوی نانو ذرات با اندازه مشخص، می توان اندازه ذرات مجهول را تعیین کرد. همچنین در تلفیق با ژل الکتروفورز هر چه اندازه ذرات بیشتر باشد زمان مهاجرت نیز بیشتر می شود.

روش طیف سنجی پلاسمای کوپل شده القایی از جمله بهترین روش های طیف سنجی برای تعیین نوع و غلظت عناصر مختلف است. این روش دارای حساسیت، حد تشخیص و مزاحمت های طیفی و شیمیایی کمتری نسبت به سایر روش های نشری است. از گاز آرگون برای تولید پلازما و یونیزاسیون عناصر استفاده می شود. از تلفیق این روش با طیف سنج جرمی روشی با قابلیت های بالا ایجاد می شود، از این روش جهت تعیین اندازه نانو ذرات استفاده می شود.

۴-۳-۵ طیف سنجی الکترون اوژه (AES): طیف نگاری الکترون های اوژه

از آن جایی که برهمکنش الکترون با اتم های ماده زیاد است و عمق نفوذ الکترون در ماده اندک است، آنالیزهایی که مبتنی بر فرود الکترون بر سطح ماده است مانند طیف نگاری الکترونی اوژه (AES) برای مطالعه سطح مواد، به کار برده می شود. الکترون های اوژه برای عنصرسنجی و تعیین ترکیب سطح ماده استفاده می شوند. طیف نگاری الکترونی اوژه بر اساس اثر اوژه است. اثر اوژه، به فرایند بدون تابشی گفته می شود که در آن اتم یا یونی که قبلاً با از دست دادن یکی از الکترون های پوسته ی داخلی یونیزه شده است، جای خالی لایه داخلی را با یک الکترون لایه خارجی پر می کند و همزمان یکی دیگر از الکترون های لایه خارجی را به بیرون از اتم می فرستد. این الکترون ها پس از ارسال به تحلیلگر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آنها، به آشکارساز هدایت می شوند تا تعداد الکترون های اوژه تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت با توجه به این که سیگنال اوژه ضعیف است، مشتق شدت الکترون های اوژه بر حسب انرژی جنبشی الکترون اوژه رسم می شود.

طیف نگاری الکترونی اوژه (Auger Electron Spectroscopy (AES) بر اساس اثر اوژه است. در این اثر، الکترونی از لایه های درونی اتم با اعمال انرژی ۲ تا ۵۰ الکترون ولت، جدا می شود. با ترک الکترون از اتم، جای خالی الکترون در این لایه از اتم بر جای می ماند. الکترون های لایه های بالاتر که پراثری ترند می توانند به جای خالی الکترون بروند و انرژی آزاد کنند. انرژی آزاد شده می تواند یا به صورت فوتون تابش شود و یا به الکترون دیگری منتقل گردد و آن الکترون را به بیرون از اتم پرتاب کند. الکترونی که به این صورت از اتم خارج می شود، الکترون اوژه می نامند. بنابراین، با سقوط یک الکترون از لایه بالاتر به جای خالی الکترون در لایه پایین تر، الکترون دیگری گسیل می شود که الکترون اوژه نام دارد و در طیف نگاری الکترونی اوژه به کار برده می شود.

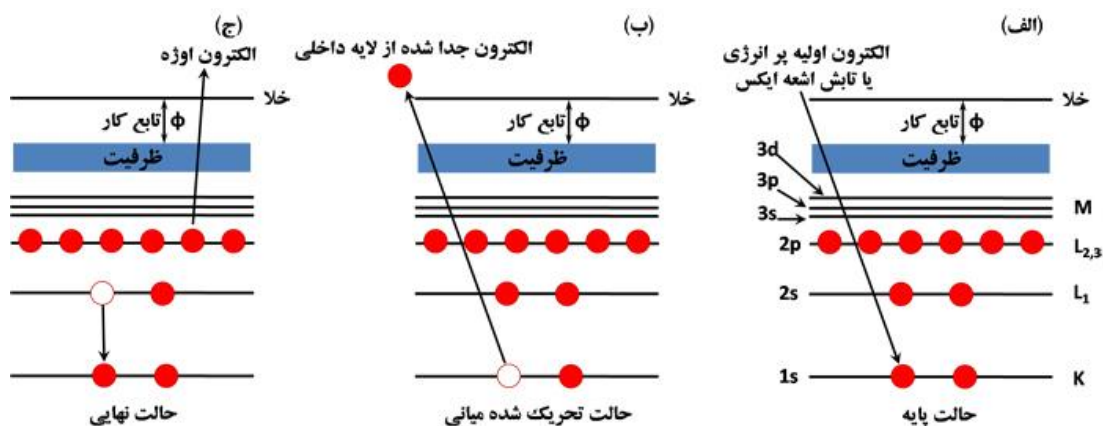
در طیف نگاری الکترون اوژه، فرایند تحریک الکترون ها به وسیله باریکه ای از الکترون های فرودی که از یک تفنگ الکترونی بیرون می آیند انجام می شود و شدت الکترون های اوژه بر حسب انرژی جنبشی آنها اندازه گیری می شود. مقدار انرژی جنبشی الکترون گسیل شده (الکترون اوژه)، به کمک انرژی یونش لایه ای که الکترون اوژه در آن لایه قرار دارد و انرژی انتقال الکترون، تعیین می شود. بنابراین انرژی الکترون اوژه با تغییر انرژی باریکه الکترون های فرودی، تغییر نمی کند. توزیع انرژی الکترون های اوژه نسبتاً تیز است که انرژی آنها بوسیله تحلیل گرها، آشکارسازی می شود. از آن جایی که انرژی الکترون های اوژه به اندازه ای است که عمق فرار این الکترون ها را محدود می کند، این طیف نگاری یک آنالیز حساس به سطح است که با استفاده از آن میتوان عمق ۱۰ تا ۳۰ آنگستروم را مطالعه کرد. الکترون های اوژی که از عمق ۱۵ آنگسترومی سطح به تحلیل گر میرسند، انرژی برابر با ۱۰۰۰ الکترون ولت دارند.

با کنده شدن الکترون از لایه داخلی و پرتاب آن به بیرون از اتم، اتم یونیزه می شود. از بازآرایی الکترونی اتم یونیزه، الکترون دوم که انرژی آن معین است آزاد می شود و انرژی آن یکی از مشخصه های اتم یونیزه است. بازآرایی نتیجه رقابت میان نیروی دافعه ناشی از برهم کنش الکترون - الکترون و نیروی جاذبه ناشی از برهمکنش الکترون - هسته است که در نهایت نیروی دافعه بر جاذبه غلبه می کند. اصول فرایند اوژه در شکل بعد نشان داده شده است. الکترون فرودی اولیه که انرژی ۲ تا ۵ کیلو الکترون ولت دارد، با یونیزه کردن لایه K یا L و پرتاب یک الکترون به بیرون از اتم، یک جای خالی (حفره) در آن لایه

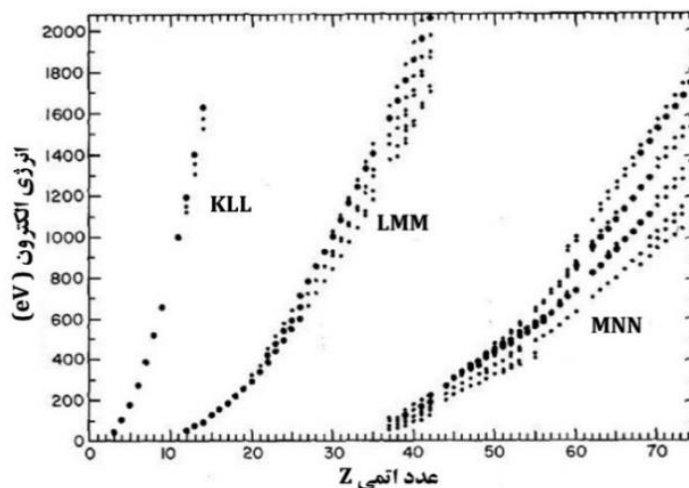
ایجاد می کند. الکترون فرودی و الکترون جدا شده از اتم، اتم را با انرژی نامعلومی ترک می کنند. بنابراین ساختار الکترونی اتم یونیزه شده بازآرایی می شود که در این بازآرایی یک الکترون از لایه با انرژی بالاتر این حفره را پر می کند. این گذار با آزاد شدن انرژی همراه است که می تواند به صورت تابش فوتون اشعه ایکس باشد یا این که به صورت انرژی جنبشی به یکی از الکترون ها منتقل شود. این الکترون ثانویه، می تواند در همان لایه انرژی یا لایه با انرژی بالاتری باشد. در نتیجه این الکترون انرژی کاملاً مشخصی به نام انرژی اوژه دارد. با توجه به این که انرژی الکترون اوژه خروجی، به اختلاف انرژی لایه های اتم بستگی دارد، با اندازه گیری انرژی الکترون اوژه می توان نوع اتم را مشخص کرد. چنان چه حفره اولیه در لایه K ایجاد شده باشد، یک الکترون از تراز L_1 این حفره، جای خالی را پر می کند و الکترون لایه $L_{2,3}$ به صورت الکترون اوژه از سطح خارج می شود. انرژی الکترون اوژه به صورت زیر مشخص می شود:

$$E_{kin} \sim E_k - E_{L1} - E_{L2,3}$$

که در آن E_{kin} انرژی الکترون اوژه، E_k انرژی لایه k، E_{L1} انرژی لایه L_1 و $E_{L2,3}$ انرژی لایه $L_{2,3}$ است.

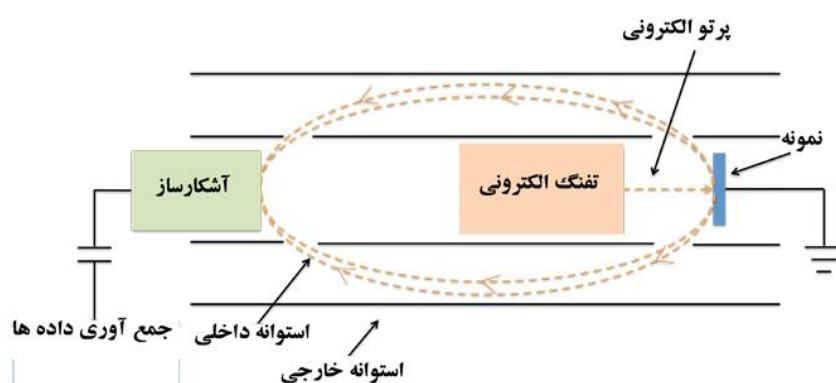


طرح واره مکانیزم یونیزه شدن اتم، بازآرایی اتم و تولید الکترون اوژه. (الف) برخورد الکترون پر انرژی به اتم و تحریک الکترون لایه داخلی اتم (۱). (ب) یونیزه شدن اتم با پرتاب شدن الکترون لایه داخلی (S_1) به خارج اتم. (ج) پر شدن جای خالی لایه داخلی (S_1) با یک الکترون از لایه خارجی (S_2) و پرتاب همزمان یکی دیگر از الکترون های لایه خارجی (p_2) به بیرون از اتم که همان الکترون اوژه است. برای هر اتمی، تعدادی گذارهای اوژه اتفاق می افتد که گذاری با بیشترین احتمال بیشترین شدت را دارد. بنابراین در طیف نگاری الکترونی اوژه، هر اتم یک انرژی اوژه اصلی و انرژی های اوژه فرعی دارد که به شناسایی اتم کمک می کنند. در فرایند اوژه همواره دو حفره نهایی بر جای می ماند، وقتی اتم در یک جامد قرار داشته باشد، این دو حفره می توانند در نوار ظرفیت ایجاد شوند. در حالت کلی بیشترین شدت که در فرایند اوژه مشاهده می شود مربوط به وضعیتی است که دو حفره نهایی در ناحیه ای با بیشترین چگالی حالت در نوار ظرفیت بوجود آمده باشد. در شکل انرژی های اصلی اوژه بر حسب عدد اتمی مشخص شده است.



انرژی های اصلی الکترون اوژه بر حسب عدد اتمی برای گذارهای مختلف KLL، LMM و MNN گذار KLL نشان می دهد که حفره اولیه در لایه K ایجاد شده است، یک الکترون از تراز L این حفره یا جای خالی را پر کرده است و الکترون لایه L به صورت الکترون اوژه از سطح خارج شده است.

شکل زیر طرح واره ی طیف نگاری الکترون اوژه را نشان می دهد که شامل یک تفنگ الکترونی است که باریکه الکترونی با انرژی ۲ تا ۵ کیلو الکترون ولت تولید می کند. یک تحلیل گر آینه ای استوانه ای (Cylindrical Mirror Analyzer = CMA) برای تعیین انرژی الکترون های اوژه و تعداد آن ها به کار برده می شود. تفنگ الکترونی معمولاً به صورت هم محور با CMA نصب می شود که میدان قوی بین دو استوانه هم محور در CMA، الکترون های اوژه را به سمت آشکارساز هدایت می کند. به کمک یک تبدیل کننده تعداد الکترون ها در واحد انرژی یعنی dN/dE مشخص می شود.



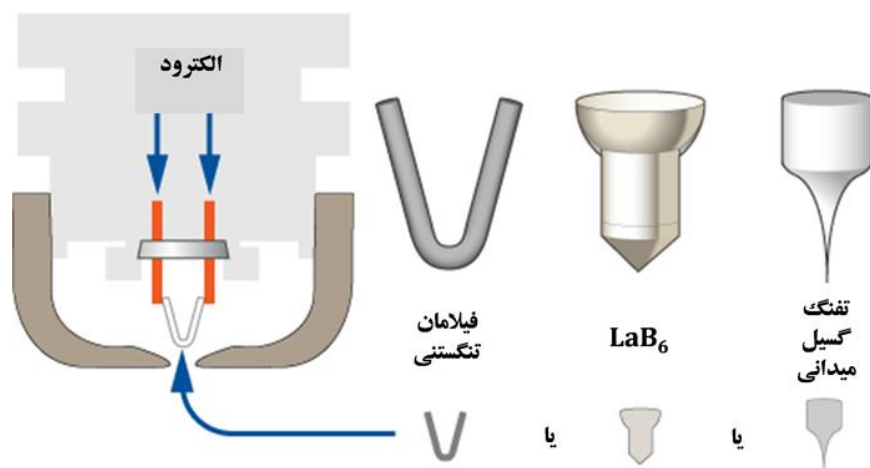
طرح واره یک سیستم طیف نگار الکترون اوژه با تحلیلگر CMA

اجزای تشکیل دهنده طیف نگار الکترون اوژه

در این بخش، قسمتهای مختلف دستگاه طیف نگار الکترون اوژه توضیح داده می شود که شامل منبع تولید الکترون، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

منابع تولید الکترون

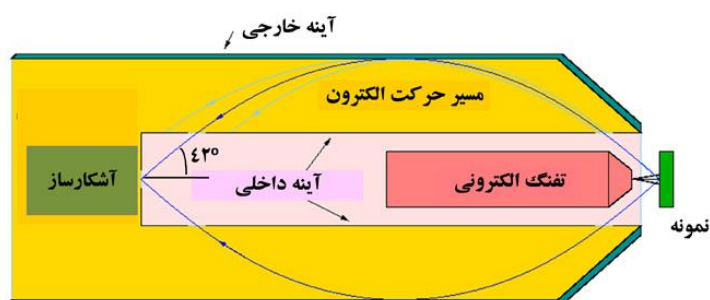
برای تولید الکترون از تفنگ الکترونی استفاده می شود که از منبع تولید الکترون و لنزهای الکترومغناطیسی تشکیل شده است. تولید الکترون می تواند بر اساس پدیده ترمیونیکی باشد که با عبور جریان، فیلامان آن قدر گرم می شود که الکترون انرژی کافی برای غلبه بر تابع کار فلز را پیدا می کند و گسیل الکترون از فلز رخ می دهد. برای این منظور معمولاً از فلز تنگستن استفاده می شود که تابع کار آن ۴,۵ الکترون ولت است که دمای مورد نیاز برای گسیل الکترون از آن نیز ۲۳۰۰ کلوین است. ترکیب دیگری که برای گسیل الکترون به دمای کمتری (۱۸۰۰ کلوین) نیاز دارد که ناشی از تابع کار اندک آن (۲,۶ الکترون ولت) است، هگزا بوراید لانتانیم (LaB₆) است. روش دیگر برای تولید الکترون استفاده از پدیده گسیل میدانی است که معمولاً تنگستن تک کریستال به صورت سوزنی با قطر حدود ۵۰ نانومتر در میدان الکتریکی قرار می گیرد که بر اساس تابع کار فلز و میدان الکتریکی اعمال شده الکترون ها از فلز به بیرون تونل می زنند. از لنزهای الکترومغناطیسی برای متمرکز کردن، شکل دادن پرتو الکترونی گسیل شده استفاده می شود.



طرح واره تولید الکترون با استفاده از (۱) فیلامان تنگستنی بر اساس پدیده ترمیونیک، (۲) هگزا بوراید لانتانیم (LaB_6) بر اساس پدیده ترمیونیک و (۳) تفنگ گسیل میدانی بر اساس پدیده تونل زنی.

تحلیلگر انرژی

تحلیلگرهای انرژی، الکترون ها را بر اساس انرژی آنها با قدرت تفکیک مناسب ($dE/E \cong 0.5-1\%$) جدا می کند. یعنی فقط الکترون ها با انرژی خاص را از خود عبور می دهد. از آن جایی که تفکیک انرژی در میدان الکتریکی انجام می شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کمترین حساسیت را به میدان های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین و یا سایر میدان های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولاً تحلیلگرهای انرژی مانند (CHA= Concentric Hemispherical Analyzer) و (Cylindrical Mirror Analyzer =CMA) در AES استفاده می شود. شکل ۵ تحلیلگر آینه ای استوانه ای، CMA را نشان می دهد که متشکل از دو استوانه هم مرکز است که تفنگ الکترونی درون تحلیلگر قرار گرفته است. با تغییر پتانسیل اعمال شده به استوانه خارجی، تعداد الکترون ها بر حسب انرژی جنبشی آنها شمارش می شود و شدت آنها تعیین می شود. به اندازه ی روزنه های تعبیه شده روی استوانه داخلی بستگی دارد که اگر dE بسیار کوچک باشد تعداد الکترون کمتری از آن عبور می کند و در نتیجه سیگنال ضعیفی داریم و اگر dE بسیار بزرگ باشد قدرت تفکیک کاهش می یابد. با توجه به این که سیگنال الکترون اوژه ضعیف است، چنان چه زاویه محور استوانه با روزنه های تعبیه شده روی استوانه داخلی 42° درجه باشد، بیشترین تعداد الکترون به آشکارساز می رسد.



تحلیلگر آینه ای استوانه ای، CMA.

آشکارساز

الکترون هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می کنند در نهایت به آشکارساز برخورد می کنند. به علت تعداد کم الکترون ها، برای تقویت و افزایش تعداد آنها، از تقویت کننده ها (ضرب کننده ها) استفاده می شود. یک نوع از ضرب کننده ها، فوتوضرب کننده های (Photo Multiplier) معمولی است که به صورت صفحه های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می شود. هر الکترون

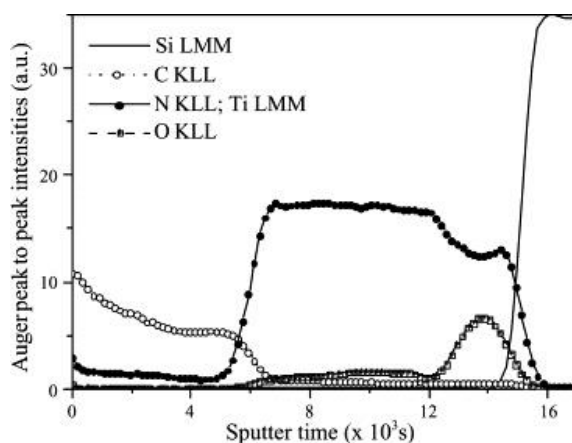
پس از برخورد، چند الکترون تولید می کند و هر یک از الکترون های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون های بیشتری را تولید می کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه ای از الکترون ها ایجاد می شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون ها صفحات فلئورسان استفاده میشود که برخورد الکترون ها را به تابش نور تبدیل می کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون ها را در هر انرژی ثبت می کند .

نمونه

نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی قرار می گیرد تا الکترون های خروجی از سطح در ابتدای ورود به تحلیلگر در اثر اعمال میدان الکتریکی به میان استوانه ها هدایت شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند. از آن جایی که در این آنالیز سطح نمونه ها بررسی می شود بنابراین به خلا بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) نیاز است تا سطح با مولکول های آب و مولکول های دیگر پوشیده نشود .

نمونه ها می توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آن ها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج الکترون وجود دارد که در اثر باردار شدن نمونه، پیک ها حرکت می کنند. می توان موقعیت پیک ها را با طلا که فلزی پایدار است و به راحتی در واکنش های شیمیایی شرکت نمی کند، کالبره کرد زیرا جابه جایی پیک های طلا فقط می تواند به دلیل باردار شدن نمونه باشد. در بعضی موارد می توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد و یا در مواد جامد و رسانا با اتصال مناسب نمونه به زمین می توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. در عمل بیشتر نمونه ها جامد اند که می-توانند به صورت پودر یا غیر پودری باشند. در مورد نمونه های پودری، می توان آنها را تحت فشار به صورت قرص درست کرد و یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. از آن جایی که اکسیدهای فلزی در خلا بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) اکسیژن سطحی خود را از دست می دهند بایستی مدت زمان آزمایش آنها کوتاه باشد.

در دستگاه AES امکان بمباران سطح نمونه و لایه برداری به کمک تاباندن پرتویی از یون های گاز نجیب مانند آرگون وجود دارد. در این حالت هم زمان با لایه برداری از سطح، آنالیز اوژه در عمق نمونه انجام می شود و با ثبت فاصله قله تا قله پیک هر عنصر بر حسب زمان (یا محاسبه عمق نمونه با در دست داشتن سرعت و زمان کندوپاش) رفتار هر عنصر بر حسب عمق مشخص می شود .

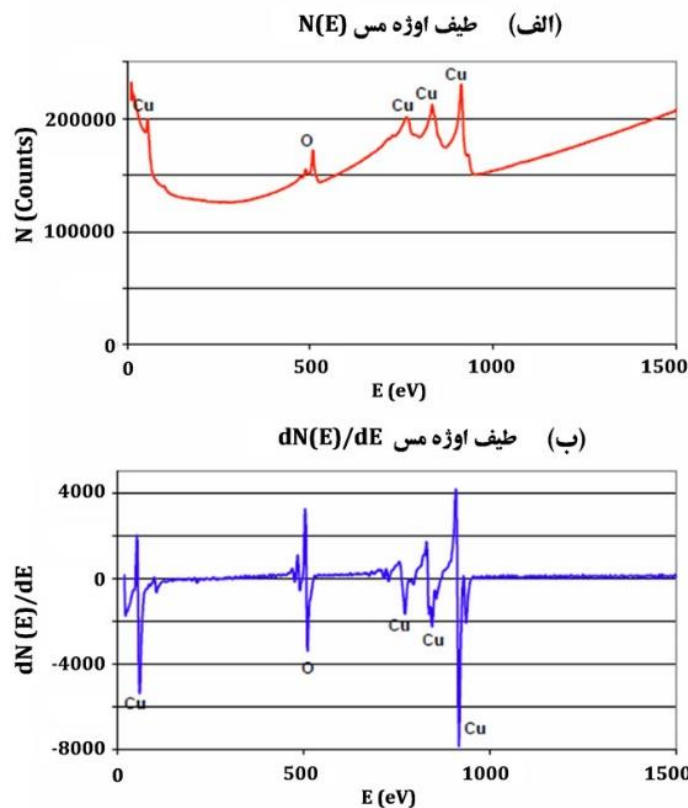


تحلیل عمقی اوژه. طیف شدت قله تا قله پیک اوژه بر حسب زمان کندوپاش که غلظت سیلیکون، کربن، نیتروژن و اکسیژن را در

نمونه مورد بررسی، نشان می دهد.

طیف الکترون اوژه: طیف اوژه بر حسب انرژی جنبشی نمایش داده می شود (شکل ۷). الکترون های ثانویه جدا شده، یک طیف زمینه نسبتاً بزرگ دارند و الکترون های اوژه به صورت قله های نه چندان بزرگی روی این طیف زمینه قرار می گیرند. همان

طور که در شکل صفحه بعد ب نمایش داده شده است برای وضوح بیشتر پیک ها، از طیف شدت الکترون های اوژه، مشتق گرفته می شود.

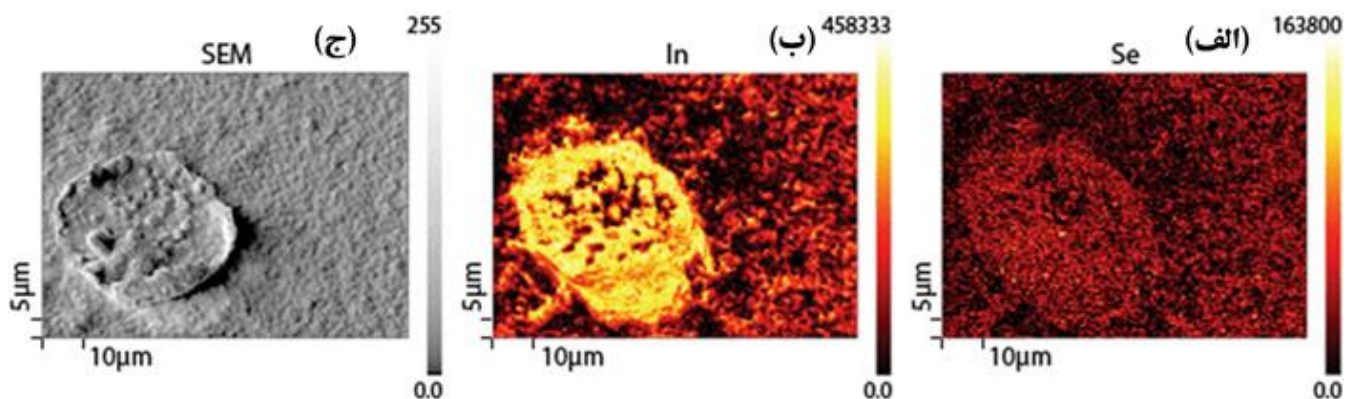


مقایسه (الف) طیف مستقیم شدت الکترونهاى اوژه و (ب) مشتق طیف شدت الکترونهاى اوژه برای وضوح بیشتر پیکهای اوژه (عنصر

مس)

میکروسکوپی روبشی اوژه (Scanning Auger Microscopy) SAM

با استفاده از طیف نگاری الکترون اوژه می توان توزیع اتم ها در سطح را به صورت یک تصویر مشخص کرد. برای این منظور باریکه الکترون فرودی سطح نمونه را جاروب می کند و در هر نقطه خاص، نوع و غلظت عنصر موردنظر را مشخص می کند. شکل زیر الف و ب تصاویر اوژه روبش شده و شکل ۸ ج تصویر الکترون روبشی (SEM) نمونه Cu(In,Ga)SeS را نشان می دهد.



الگوی پیک اوژه برای (الف) سلنیم و (ب) ایندیوم و تصویر میکروسکوپ روبشی (SEM) نمونه Cu(In,Ga)SeS

۴-۴ روش های جداسازی

۴-۴-۱ مروری بر روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) از جمله تکنیک های جداسازی (Separation) مرسوم در بسیاری از علوم است. در این مقاله ابتدا به تاریخچه ای از کروماتوگرافی، اصطلاحات و روابط آن اشاره می شود و در ادامه به نحوه انتخاب دقیق پارامترهای دستگاهی و آزمایشگاهی به منظور انجام یک جداسازی کارآمد اشاره می شود. پارامترهایی از قبیل انتخاب نوع ستون و انتخاب فاز متحرک که به قطبیت آنالیت بستگی دارد و یا انتخاب آشکارساز مناسب که به ساختار و ویژگی های شیمیایی نمونه بستگی دارد. و در نهایت به نحوه آنالیز کمی و کیفی کروماتوگرام اشاره می شود.

مقدمه - تاریخچه کروماتوگرافی:

بدون شک مهمترین و پرکاربردترین روش جداسازی، روش "کروماتوگرافی" است. کروماتوگرافی (Chromatography)، بوسیله یک گیاه شناس روسی به نام تسوت، در اوایل قرن بیستم (۱۹۰۳) کشف شد. او از این تکنیک برای جداسازی رنگدانه های مختلف گیاهی مانند کلروفیل ها و گزانتوفیل ها استفاده کرد. روشهای کروماتوگرافی بر پایه دو مفهوم کلی دسته بندی می شوند: در روش اول، جداسازی بر اساس مفاهیم فیزیکی صورت گرفته و شامل دو گروه کروماتوگرافی ستونی (Column) و کروماتوگرافی سطحی است. اساس نام گذاری در دسته بندی دوم که مرسوم تر است، نوع فاز متحرک، فاز ساکن و همچنین نوع تعادل ایجاد شده بین دو فاز است. این دسته شامل دو گروه کلی کروماتوگرافی مایع (فاز متحرک مایع میباشد) و کروماتوگرافی گازی (فاز متحرک گاز) است.

مفاهیم کلیدی در کروماتوگرافی: در تمامی روشهای کروماتوگرافی، جداسازی بر پایه تفاوت مقداری آنالیت (ماده مورد جداسازی) در دو فاز ساکن (Stationary Phase) و متحرک (Mobile Phase) انجام می شود. این تفاوت مقدار، در نهایت منجر به تشکیل تعادلی میگردد که آن را با پارامتری به نام ثابت توزیع (K) بیان می کنند. در این رابطه C_m و C_s به ترتیب نشان دهنده غلظت مولی آنالیت در فاز متحرک و فاز ساکن است.

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

نتایج تحقیقات نشان می دهند که پدیده های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی بر روی سرعت جداسازی و همچنین پهنای باند دیده شده برای هر آنالیت تاثیر دارند. از بین تئوری های موجود که به توجیه و محاسبه این عوامل می پردازند، تئوری بشقابک های فرضی (Plates) کاربرد بیشتری دارد. در این تئوری فرض می شود که هرستون از یک سری لایه های باریک، افقی و کاملاً مجزا از هم، که به طور متوالی قرار گرفته اند، تشکیل شده است. به هر یک از این لایه ها، بشقابک گفته می شود. در هر کدام از این بشقابکها آنالیت در تعادلی بین فاز متحرک و ساکن قرار دارد و در نهایت با انتقال بین بشقابکها عمل جداسازی صورت می پذیرد. کارایی هر ستون به تعداد بشقابکهای موجود در ستون و یا به عبارت دیگر به تعداد تعادل های ایجاد شده در ستون بستگی دارد. بنابراین برای بررسی کارایی ستون تعداد بشقابک های فرض (N) را از رابطه زیر محاسبه می کنند. در این رابطه H نشان دهنده ی ارتفاع هر بشقابک و L طول ستون را به نمایش می گذارد.

$$N = \frac{L}{H}$$

در این مباحث پارامترها و تعاریف مختلف دیگری به منظور محاسبه کارایی، شرایط آزمایشگاهی و در نهایت اندازه گیری کمی آنالیت وجود دارند.

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

از میان تکنیک های جداسازی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (High Performance Liquid Chromatography -HPLC)، بیشترین رشد و کارایی را داشته است و سالیانه میلیونها دلار صرف خرید و فروش دستگاههای HPLC در دنیا می شود. علت این رشد را می توان به حساسیت بالا، تعیین مقدار کمی با صحت بالا، قابلیت آنالیز نمونه های غیرفرار و حساس به دما که با تکنیک (GC کروماتوگرافی گازی) امکانپذیر نیستند، نسبت داد.

فاز ساکن و فاز متحرک

در مورد قطبیت فازهای ساکن و متحرک یک قاعده کلی وجود دارد. طبق این قاعده، قطبیت حل شونده و فاز متحرک باید نزدیک به هم باشد، ولی با فاز ساکن اختلاف داشته باشد. ترتیب قطبیت گروه های عاملی در ترکیبات به صورت زیر است:

الکل ها < آمین ها < آمیدها < آلدئیدها < کتون ها < استرها < اترها < هیدروکربن

خصوصیات فاز متحرک در HPLC در زیر آمده است:

- درصد خلوص بالا (حلالهایی با درصد خلوص بسیار بالا ، HPLC Grade، در بازار موجود است که قیمت بالایی نیز دارد.)
- نقطه جوش بالاتر از دمای ستون (به خصوص در مواردی که با گرمکن (Oven) کار می شود) • واکنش پذیری کم (Inertness) قابلیت تطابق با آشکارساز

اجزاء و قسمتهای مختلف دستگاه HPLC

دستگاه و تجهیزات HPLC شامل قسمت های مختلفی است که در ادامه به آنها اشاره می شود:

۱- مخازن حلال: که در آنها فاز متحرک و یا حلالهای شستشو دهنده ستون ریخته شده است.

۲- موتور یا پمپ: به منظور انتقال حلال و همچنین نمونه در فضای نسبتاً طویل ستون نیاز به ایجاد فشاری در سیستم است که برای ایجاد آن حداقل از یک پمپ یا موتور استفاده می شود. حلال (فاز متحرک) توسط پمپ با سرعت و جریان ثابتی بر روی فاز ساکن حرکت داده می شود. فشار سیستم به اندازه (سایز) ذرات موجود در ستون، گرانیروی (Viscosity) و سرعت جریان فاز متحرک بستگی دارد. بسته به نوع جداسازی، میزان سرعت جریان فاز متحرک تعیین می گردد. در مواردی که با تعددی از آنالیت ها مواجه هستیم، هر گونه جدا شده خود را به صورت یک پیک در کروماتوگرام نهایی نشان می دهد. در سرعت جریان کمتر فاز متحرک، فاصله بین پیک ها افزایش یافته و جداسازی بهتری خواهیم داشت. معمولاً گفته می شود که در ستون هایی با قطر مرسوم (کمتر از ۵ mm) سرعت جریان نباید بالاتر از ۵/۲ ml/min باشد چرا که باعث صدمه زدن به ستون و کاهش عمر مفید آن میشود.

به عنوان فاز متحرک، مخلوطی از حلال ها در ازای یک حلال خالص می تواند به کار گرفته شود. نسبت اجزاء فاز متحرک در طی یک تزریق ممکن است ثابت باشد که در این صورت به آن روش ایزوکراتیک (Isocratic) گفته می شود. در حالتی دیگر که به آن روش گرادیانت (Gradient) گفته می شود، طی یک تزریق و با پیشرفت زمان، طبق برنامه ای که از قبل برای سیستم تعریف شده است، درصد متفاوتی از دو یا چند حلال مخلوط شده و در سیستم توسط پمپ جریان می یابد.

۳- تزریق کننده (Injector): تزریق نمونه، بسته به نوع دستگاه، به دو شکل دستی و یا خودکار انجام می گیرد. در روش خودکار، نمونه در ظروف مخصوصی ریخته شده و در محل تعبیه شده در دستگاه قرار می گیرد. پس از اینکه اپراتور دستور تزریق را (از طریق نرم افزار) می دهد، نمونه توسط یک سرنگ به سیستم منتقل می شود. در روش دستی، از سرنگ هایی با ظرفیت های مختلف برای تزریق نمونه استفاده می شود. حجم نمونه تزریق شده (در هر دو روش)، به حجم حلقه نمونه بردار (Loop) بستگی دارد و مقدار آن معمولاً در حد ۵ تا ۵۰۰ میکرولیتر است. نمونه ابتدا وارد این حلقه شده و پس از آماده شدن سیستم به همراه فاز متحرک وارد ستون می شود.

۴- ستون: پس از تزریق، نمونه ابتدا وارد قسمتی به نام پیش ستون (pre-column) یا ستون محافظ (Guard column) می شود. نقش این ستون محافظت از ستون اصلی است. طول این ستون معمولاً در حد سانتی متر است و جنس آن از فولاد ضد زنگ است. ماده پرکننده (Packing) ستون محافظ از جنسی مشابه ماده پرکننده ستون اصلی است. هم جنس بودن نوع پرکننده این مزیت را دارد که اگر ماده ای که با ذرات ستون وارد واکنش شود در نمونه موجود باشد، در ابتدا در ستون محافظ به دام افتاده و ستون اصلی را دچار آسیب نمی کند. طول ستونهای اصلی دستگاه معمولاً حدود ۳۰-۱۰ سانتی متر بوده و درون ستون را با موادی که به یکی از دو فرم پوسته دار و یا متخلخل است، پر کرده اند. سائز این مواد پرکننده که بر کیفیت جداسازی تاثیر فراوانی دارد متفاوت بوده و معمولاً در حد ۳ تا ۵ میکرومتر است.

ستون می تواند قطبی و یا غیرقطبی باشد. از مرسوم ترین ستون های غیرقطبی میتوان به C₁₈، اکتادسیل سیلان ((ODS اشاره کرد. جنس ستونها از فولاد ضد زنگ (Stainless Steel) است. پس از ورود نمونه به ستون، بر اساس تفاوت قطبیت، اجزاء مختلف نمونه در زمان های متفاوتی با نام زمان بازداری (Retention Time) از یکدیگر جدا شده و برای تشخیص نوع ماده به سمت آشکار ساز (Detector) هدایت می شوند.

در نهایت پس از اتمام کار باید ستون را شستشو دهیم. برای شستشو، بسته به نوع ستون، حلال متفاوتی را با ترتیب خاص انتخاب می کنیم. برای مثال در ستون های غیرقطبی پس از اتمام کار، ابتدا ستون را با یک حلال قطبی (معمولاً آب) و سپس با یک حلال غیرقطبی (معمولاً متانول) شستشو می دهند.

۵- آشکارساز (Detector): آشکارساز بر اساس نوع آنالیت انتخاب می شود. به طور کل یک آشکارساز خوب باید دارای ویژگی های زیر باشد:

* حساسیت بالا * غیر تخریبی بودن (Nondestructive): در طول روند شناسایی نمونه را تخریب نکند. * پاسخ خطی به غلظت در دامنه وسیع (برای سهولت در محاسبات)

در ادامه به تعدادی از آشکارسازهای مرسوم اشاره می شود:

الف- از پر کاربردترین انواع آشکارساز، طیف سنج UV-Vis است که برای اجسامی که در این ناحیه جذب داشته باشند مورد استفاده قرار می گیرد. در این آشکارساز با استفاده از تفاوت میزان جذب نمونه با منبع نوری اولیه و در نهایت با استفاده از قانون بیر لامبرت غلظت نمونه اندازه گیری می شود. در مواردی که از این آشکارساز استفاده می شود انتخاب طول موج مناسب یکی از مواردی است که باید مد نظر قرار بگیرد، در طول موج انتخابی، نباید مزاحمهای موجود در نمونه و همچنین حلال جذب داشته باشند.

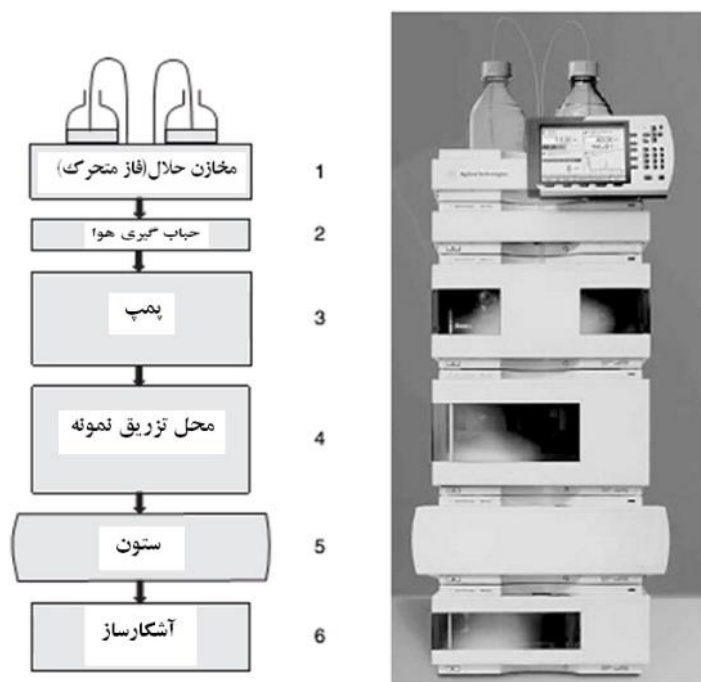
ب- آشکارساز ضریب شکست، اساس کار این آشکارساز بر مبنای تغییراتی است که در ضریب شکست سیستم حلال به تنهایی و سیستم حلال همراه با نمونه، ایجاد میشود. پاسخ این آشکارساز به حرارت وابسته بوده و به همین دلیل معمولاً بندرت از آن استفاده میشود.

ج- آشکارساز فلورسانس، حساس تر از آشکارساز UV/Vis است ولی ترکیبات کمی موجودند که خاصیت فلورسانس داشته باشند در نتیجه کاربرد این آشکارساز نیز محدود است.

د- آشکارساز الکتروشیمیایی، که عملکرد آن بر پایه واکنش های اکسید و احیا می باشد و شامل روشهای آمپرومتری (Amperometry)، پلاروگرافی (Polarography)، کلون سنجی (Coulometry) و هدایت سنجی (Conductometry) است.

ه - آشکارساز طیف سنج جرمی (MS) این مورد امروزه به دلیل مزایای زیادی که دارد به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرد. از این جمله می توان به حد تشخیص (LOD) بسیار پایین، حساسیت و انتخابگری (Selectivity) بالا و امکان بررسی نمونه در حضور مزاحم های شیمیایی اشاره کرد.

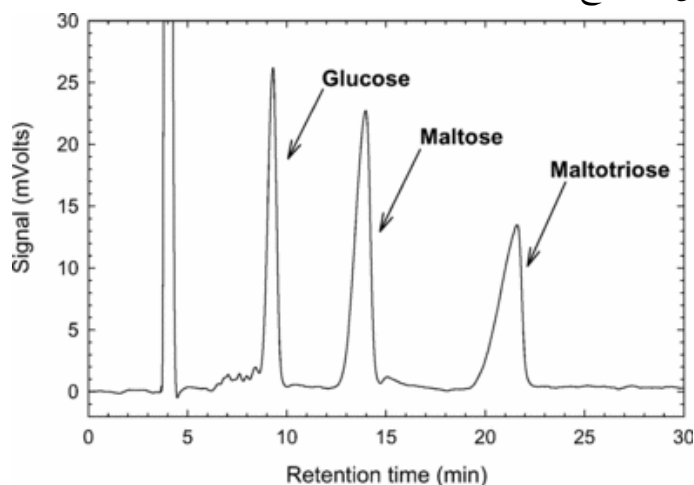
در صورتیکه از هیچ کدام از این موارد نتوان استفاده کرد، از مشتق سازی (ایجاد تغییرات شیمیایی روی نمونه) جهت ایجاد نمونه فعال در هر یک از این آشکارسازهای ذکر شده استفاده می شود. شکل زیر نمایی از یک دستگاه HPLC را به همراه اجزاء مختلف آن به تصویر کشیده است



نمایی از دستگاه HPLC

اطلاعات حاصل از یک کروماتوگرام

یک نمونه کروماتوگرام در شکل زیر نشان داده شده است که در آن سه نوع قند از یکدیگر جدا شده اند. اطلاعات کمی، نیمه کمی و کیفی از ولتاموگرام قابل استخراج است.



نمونه ای از یک کروماتوگرام

کاربردهای کیفی: آنالیز کیفی، برای تشخیص و شناسایی نوع ترکیبات انجام می شود. از آنجایی که زمان بازداری (Retention Time) برای هر ماده در یک سیستم و شرایط خاص آزمایشگاهی ثابت و مشخص می باشد، می توان از آن جهت تعیین نوع آنالیت استفاده کرد. به این منظور کروماتوگرام آنالیت را با کروماتوگرام به دست آمده از استاندارد آن آنالیت مقایسه می کنند. در صورت یکسان بودن زمان بازداری می توان با قطعیت نوع ماده را تعیین کرد. ذکر این نکته لازم است که این مقایسه این دو کروماتوگرام تنها در شرایط آزمایشگاهی و دستگاهی کاملاً یکسان معتبر است.

آنالیز کمی: به منظور تعیین کمی مقدار آنالیت، سطح زیر پیک و یا ارتفاع پیک ترکیب مجهول را با نمونه استاندارد مقایسه می کنند. در مواردی که پیک ها باریک و متقارن باشند، اندازه گیری ارتفاع پیک از صحت و سرعت بیشتری برخوردار است. هر چند که امروزه به راحتی می توان ارتفاع و سطح زیر پیک را به کمک دستگاه های الکترونیک با دقت و صحت بالایی محاسبه کرد. روشهای مختلفی جهت محاسبه مقدار مجهول وجود دارد که در ادامه به برخی از این روشها اشاره می شود:

روش استاندارد خارجی (External Standard): در این روش، محلول هایی با غلظت های مختلف از استاندارد (استاندارد آنالیت مورد نظر) ساخته شده و سپس بر اساس ارتفاع یا سطح زیر پیک بدست آمده از کروماتوگرام این استانداردها، منحنی کالیبراسیون (منحنی ارتفاع و یا سطح زیر پیک، بر حسب غلظت) رسم می شود. با استفاده از معادله خط بدست آمده، مقدار ارتفاع و یا سطح زیر پیک نمونه مجهول، مقدار دقیق آنالیت محاسبه می شود.

روش افزایش استاندارد (Standard Addition): در این روش ابتدا ماده مجهول، آنالیز می شود، سپس به چند ظرف که حاوی مقدار یکسانی از نمونه است، حجم های مشخصی از استاندارد اضافه می شود و کروماتوگرام مربوط به هر مرحله را آنالیز و در نهایت ارتفاع یا سطح زیر پیک نمونه ها را بر اساس حجم استاندارد اضافه شده رسم می کنند. در نهایت با استفاده از روابط موجود می توان غلظت نمونه را محاسبه کرد. استفاده از این روش سبب حفظ بافت و ماتریس نمونه ها می شود در نتیجه با این روش احتمال مزاحمت بافت (Matrix Interference) نمونه از بین برده می شود.

استاندارد داخلی (Internal Standard):

دو نوع خطا (سیستماتیک و تصادفی) در سیستم موجود است. برخی از این منابع ثابت را می توان با اضافه کردن یک استاندارد داخلی به نمونه ها و تقسیم ارتفاع پیک یا سطح زیر پیک مربوط به هر آنالیت بر همین مقادیر مربوط به استاندارد داخلی، حذف کرد. در انتخاب استاندارد داخلی باید به شباهت های ساختاری آنالیت با جزء انتخابی، نزدیک بودن زمان بازداری پیک آن به پیک نمونه و... توجه کرد. با انتخاب یک استاندارد داخلی مناسب می توان خطا را از ۱ تا ۲ درصد به ۰.۵ تا ۱ درصد کاهش داد.

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، روشی مناسب جهت جداسازی، اندازه گیری، و تعیین نوع مواد است. این تکنیک با تلفیق با روشهای دیگر و آشکارسازهای پیشرفته ای مانند طیف سنج جرمی کاربرد های زیادی در علوم مختلف دارد. انتخاب فاز متحرک و ثابت، انتخاب آشکارساز و تعیین سرعت جریان فاز متحرک از جمله موارد اساسی در تنظیمات یک روش مناسب HPLC است.

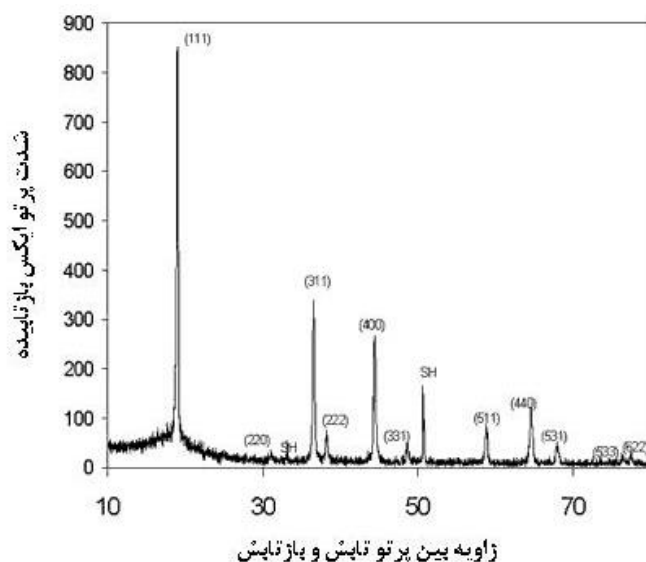
۴-۵ روش های مبتنی بر اشعه X

۴-۵-۱ XRD: اصول و اجزاء در پراش اشعه X

XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) تکنیکی قدیمی و پر کاربرد در بررسی خصوصیات کریستال ها می باشد. در این روش از پراش اشعه ایکس توسط نمونه جهت بررسی ویژگی های نمونه استفاده می شود XRD. برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال ها،

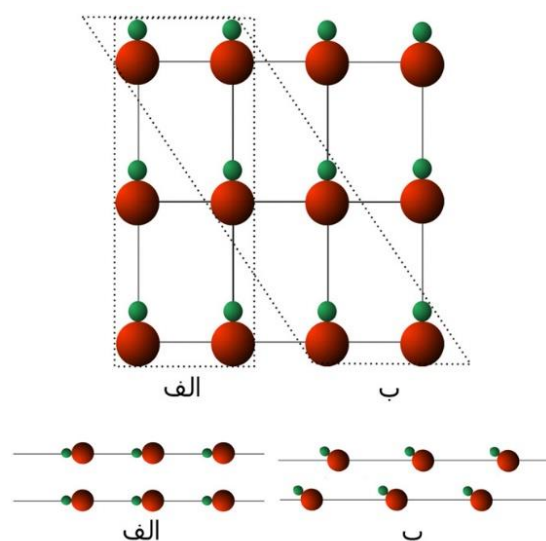
تعیین اندازه کریستال ها، جهت گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می باشد در این مقاله ابتدا با اساس کار XRD و سپس با اجزا XRD آشنا خواهیم شد.

در پراش اشعه ایکس توسط کریستال مشاهده می شود که شدت اشعه ایکس بازتابیده از کریستال، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت اشعه پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه ای ندارد. منظور از پراش همین رفتار اشعه ایکس می باشد.



نمونه اطلاعات ثبت شده از پراش یک نمونه ثر روش پودری

شکل بالا نمودار شدت اشعه ایکس بازتابیده از یک نمونه را بصورت تابعی از زاویه نشان می دهد. توضیح این امر مربوط به خاصیت موجی اشعه ایکس و آرایش تناوبی کریستال می باشد. در شکل دیده می شود که برای یک نمونه ی کریستالی قله های متعددی در زوایای متفاوت و با شدت های متفاوت وجود دارد. هر کدام از این قله ها مربوط به صفحه ای خاص از نمونه می باشد. همانطور که در ادامه توضیح داده خواهد شد زاویه ی هر قله وابسته به فاصله بین صفحه و شدت قله مربوط به آرایش اتم ها در صفحات می باشد. شکل دو بعدی زیر تفاوت دو صفحه ی خاص از یک کریستال را در فاصله بین صفحه ای و آرایش اتم ها در هر صفحه را نشان می دهد. دو صفحه ی الف و ب از نمونه بریده شده و به صورت افقی نمایش داده شده اند.

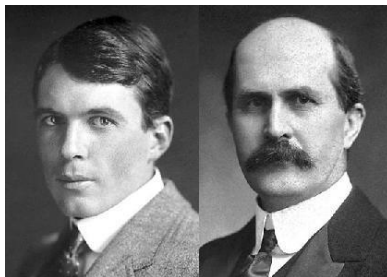


فاصله صفحه ای متفاوت و آرایش مختلف اتم ها در دو صفحه از یک کریستال

برهمکنش اشعه ایکس و اتم ها: برخورد اشعه ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون های اتم یا مولکول می شود. همانطور که می دانیم ذرات باردار شتابدار، از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می کنند. بنا بر این، این نوسان ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی ریلی (Rayleigh scattering) می نامند. از دیدگاه کوانتومی امواج الکترومغناطیسی از فوتون تشکیل شده اند. انرژی فوتون مرتبط موج الکترومغناطیسی طبق رابطه $E = h\nu$ به فرکانس وابسته می باشد. فرکانس موج و ثابت پلانک می باشد. با توجه به اینکه فرکانس نور در پراکندگی ریلی تغییر نمی کند، طبق رابطه بالا انرژی تک فوتون ها نیز تغییر نمی کنند. اساس کار XRD، پراکندگی ریلی از صفحات کریستال می باشد.

علاوه بر پراکندگی ریلی، اتم ها تابش فلورسانس نیز دارند. در تابش فلورسانس، اتم فوتون را جذب می کند و فوتونی با فرکانس پایین تر (طول موج بلند تر) ساطع می کند. گرچه در پراش اشعه ایکس تابش فلورسانس نیز وجود دارد و حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد، توسط فیلترهای اپتیکی حذف می شود. در واقع تابش فلورسانس اساس تکنیک XRF است. اصول XRD: اطلاعات بدست آمده از پراش یک کریستال شامل زاویه ی قله ی ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیمم ها و همچنین پهنای هر قله می باشد. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می دهند و با استفاده از همین اطلاعات کاربردهای زیادی برای XRD وجود دارد. در ادامه این اطلاعات را بررسی می کنیم.

قانون براگ: پراش اشعه ایکس، نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ و پسرش ویلیام لورنس براگ جهت بررسی خواص ساختاری کریستال ها مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آن ها به همراه داشت.

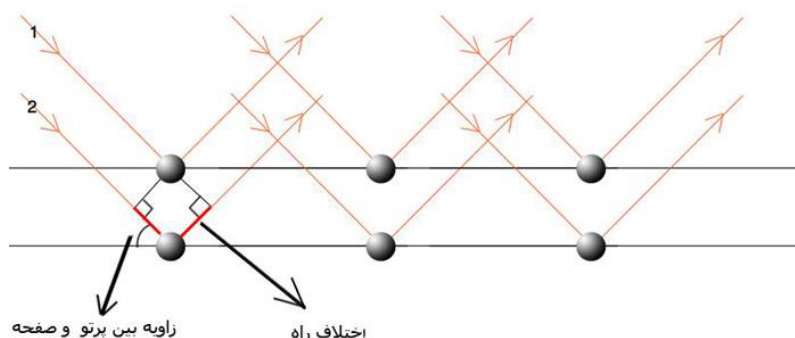


ویلیام هنری براگ (راست) و لورنس هنری براگ (چپ)

همانطور که در شکل زیر مشاهده می شود اشعه ایکس به صفحات کریستال برخورد کرده و بازتاب می شود. اشعه ی ۱ که از سطح بالایی و اشعه ۲ که از سطح زیرین منعکس می شوند، دارای اختلاف راه می باشند که این اختلاف راه به زاویه تابش و فاصله دو صفحه وابسته است و از فرمول زیر تعیین می شود:

$$\Delta x = 2d \sin(\theta)$$

Δx اختلاف راه، d فاصله دو صفحه و θ زاویه بین اشعه و صفحه می باشد.



پراش اشعه ایکس توسط آرایه منظم از اتم ها. قسمت قرمز رنگ اختلاف راه دو اشعه می باشد.

این امر منجر به اختلاف فاز بین دو اشعه می شود که از فرمول زیر تعیین می شود:

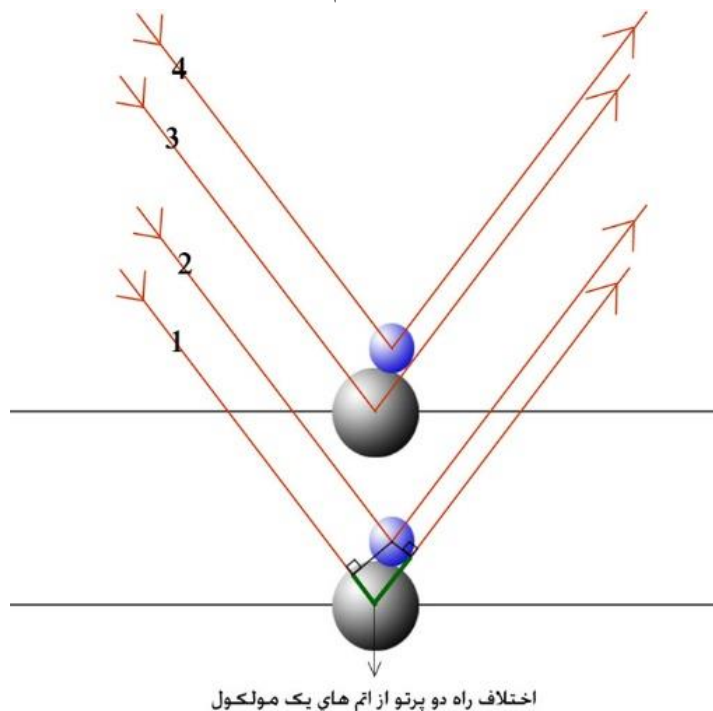
$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x$$

$\Delta\phi$ اختلاف فاز، λ طول موج اشعه و Δx اختلاف راه دو اشعه می باشد.

حال در صورتیکه این اختلاف فاز مضرب صحیحی 2π باشد دو اشعه بصورت سازنده با هم جمع می شوند. در واقع هر وسیله اپتیکی اشعه های ۱ و ۲ را با وجود فاصله بینشان، بصورت مجموع یا به بیان بهتر میانگینی از آنها دریافت می کند. این جمع شدن همفازا دقیقاً مربوط به شدت ماکسیمم اشعه ایکس بازتابیده در شکل می باشد. این الگوی برهمهنگی در تمام طول دو صفحه تکرار می شود. همچنین این الگو بین صفحات پایین تر هم تکرار می شود. این شرط را می توان بصورت زیر خلاصه کرد:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad n \text{ عدد صحیح}$$

رابطه بالا قانون براگ می باشد که علت ماکسیمم های شکل بعد را توضیح می دهد. برای هر کریستال می توان صفحات متعددی در نظر گرفت. این صفحات در فاصله بین صفحه ای با هم متفاوت هستند. شرایط براگ برای هر صفحه در زاویه خاصی اتفاق می افتد (با فرض ثابت بودن طول موج اشعه ایکس). در شکل هر ماکسیمم مربوط به یک صفحه می باشد. در کریستالوگرافی صفحات را با اندیس های میلر (Miller indices) مشخص می کنند. در شکل زیر اندیس های میلر هر ماکسیمم در بالای آن نوشته شده است. تفاوت شدت ماکسیمم ها: همانطور که قبلاً گفته شد صفحات نه تنها در زاویه براگ (فاصله ای صفحه ای) بلکه در شدت نسبی اشعه بازتابیده نیز با هم متفاوت هستند. شدت اشعه پراشیده وابسته به جنس، تعداد ونحوه توزیع اتم ها در صفحات نمونه می باشد. برای روشن شدن نحوه تأثیر آرایش اتم ها در شدت اشعه بازتابیده به شکل زیر توجه کنید.



تأثیر آرایش اتم ها در شدت اشعه بازتابیده. قسمت سبز رنگ اختلاف راه دو اشعه ۱ و ۲ می باشد.

فرض کنید در شکل بالا، اشعه های ۱ و ۳ و همچنین ۲ و ۴ نسبت به هم، در شرایط براگ صدق می کنند. اختلاف راه برای آنها مضرب صحیحی از طول موج می باشد و آنها بطور سازنده با هم جمع می شوند. شرایط برای اشعه های ۱ و ۲ و همچنین ۳ و ۴ اینطور نیست. اشعه های ۱ و ۲ و همچنین ۳ و ۴ دارای اختلاف راه (قسمت پر رنگ در شکل که با فلش به زیرنویس وصل شده) می باشند که الزاماً مضرب صحیحی از طول موج نیست و این جفت اشعه ها در حالت کلی بطور سازنده با هم جمع نمی شوند. این

امر باعث کاهش شدت اشعه بازتابیده می شود. با توجه به تفاوت آرایش اتم ها در صفحه ها این تأثیر در هر صفحه متفاوت بوده و باعث تفاوت در شدت ماکسیمم صفحه ها نسبت به هم می شود.

از زاویه براگ و شدت نسبی ماکسیمم ها اطلاعات ساختاری زیادی استخراج می شود.

پهنای قله ها: پهنای هر قله نیز حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. موارد زیادی در پهن شدگی قله ها تأثیر دارد. مواردی مانند

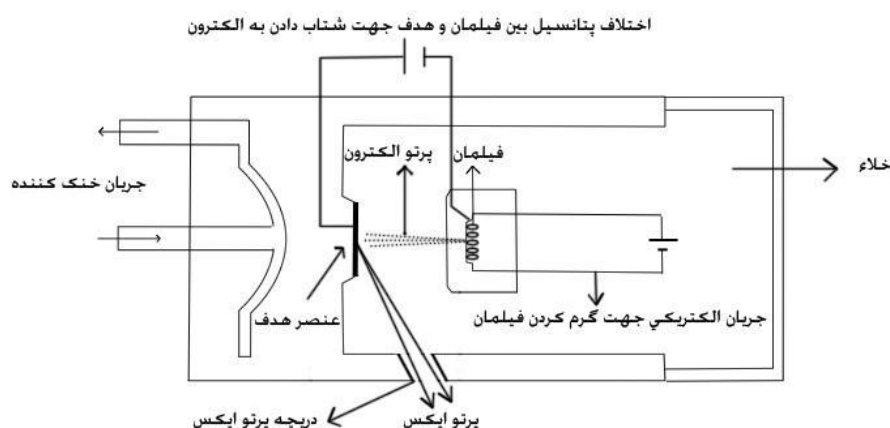
تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، میکرو کرنش ها، اندازه حوزه های کریستالی، اثرات گرمایی و ناهمگنی محلول جامد اشاره کرد.

قسمت های دستگاه: پیکربندی و اجزا XRD متنوع می باشد و بسته به کاربرد تفاوت می کند. در حالت کلی اجزا یک

دستگاه XRD شامل منبع اشعه ایکس، نمونه، آشکارساز و اپتیک اشعه ایکس (فیلترهای اشعه ایکس) می باشد.

منبع اشعه ایکس: در XRD معمولاً به یک منبع اشعه ایکس تکفام نیاز است که در شیوه های متداول از لوله اشعه

ایکس (x-ray tube) استفاده می شود. در شکل زیر لوله اشعه ایکس نشان داده شده است.



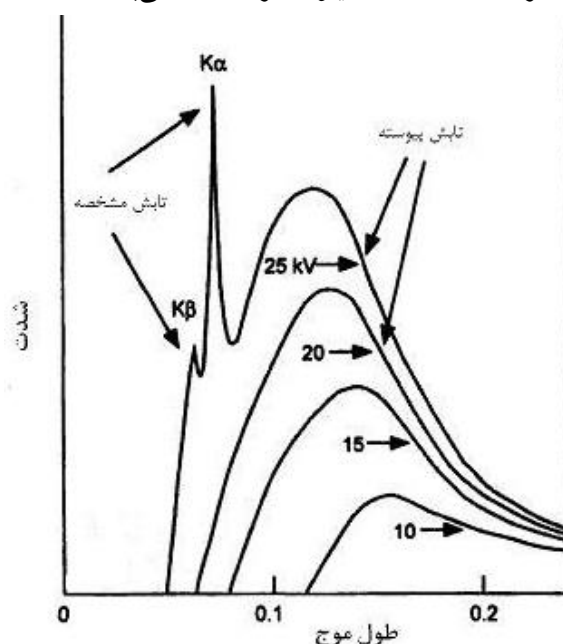
لوله اشعه ایکس: اشعه ایکس توسط برخورد الکترون های پر انرژی که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته اند، با هدفی

معین تولید می شود. در عمل در صورتیکه هدفی خاص، بوسیله الکترون های پر انرژی بمباران شود، هدف از خود یک طیف

مشخص از امواج الکترومغناطیسی، همانند تصویر زیر، گسیل می دهد. این طیف دو قسمت اساسی دارد. منحنی هموار و قله ها. در

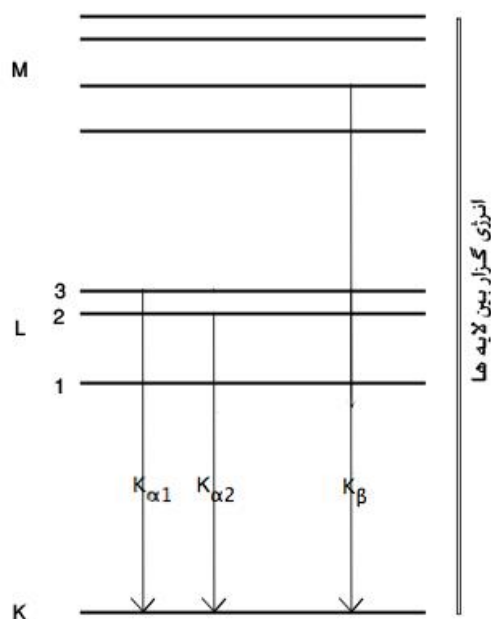
بمباران بوسیله اشعه الکترونی کم انرژی این طیف پیوسته و هموار می باشد، همانند سه نمودار زیر که به ترتیب از پایین به بالا

معرف بمباران بوسیله اشعه های الکترونی با انرژی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ کیلو الکترون ولت می باشند.



نمودار شدت تابش هدف بمباران شده توسط اشعه الکترونی بر حسب طول موج

هنگامیکه انرژی اشعه الکترونی افزایش می یابد قله هایی در نمودار بوجود می آید. همانند بالاترین نمودار در شکل قبل که بمباران توسط اشعه الکترونی با انرژی ۲۵ کیلو الکترون ولت می باشد. این قله ها برای هر عنصر در طول موج معینی اتفاق می افتد و مشخصه عنصر هدف می باشد. این قله ها در اثر گذار الکترون بین لایه های داخلی اتم اتفاق می افتد. برای این گذار در ابتدا لازم است یک جای خالی در لایه داخلی ایجاد شود که این امر بوسیله برخورد الکترون های شتاب گرفته در میدان الکتریکی با اتم هدف صورت می گیرد. این جای خالی می تواند توسط گذار الکترون لایه های بالاتر که انرژی بیشتری دارند به این لایه ی خالی پر شود.



ترازهای انرژی اتمی و گذارهای مرتبط

در شکل بالا سه تابش به لایه K که خالی می باشد نشان داده شده است (حرف K بیانگر تابش به لایه K می باشد). تابش های K_{α} بر اثر گذار الکترون لایه به و تابش K_{β} بر اثر گذار الکترون لایه به می باشد. تابش K_{α} خود از دو طول موج بسیار نزدیک (در حدود چند ده هزارم آنگستروم) تشکیل شده که نتیجه گذار از زیر لایه های لایه L به K می باشد. در XRD از تابش K_{α} که میانگینی از $K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ می باشد استفاده می شود. برای دست یافتن به طیف تکفام (تک فرکانس) تابش K_{β} حاصل از هدف، بوسیله فیلترهای مخصوص از طیف حذف می شود. در جدول زیر طول موج های تابش اشعه ایکس و ولتاژ مورد نیاز عناصر مختلف آورده شده است.

جدول مشخصه اشعه ایکس

عنصر	ولتاژ مورد نیاز (کیلوولت)	طول موج (آنگستروم)			
		$k_{\alpha 1}$	$k_{\alpha 2}$	k_{β}	k_{γ}
آهن	25-30	1.93597	1.93991	1.75653	1.93728
مس	40-25	1.54051	1.54433	1.39217	1.54178
کروم	25	2.28962	2.29351	2.08480	2.29092
مولیبدنوم	50-55	0.70926	0.713543	0.632253	0.71069

از آنجاییکه طول موج K_{α} برای هدفهای مختلف تفاوت دارد، ولتاژ موردنیاز باید به گونه ای 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 می شود و بقیه انرژی باعث گرم شدن عنصر هدف می شود. 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 می شود. این امر موجب بالا رفتن رزولوشن میشود. تکنیک HRXRD برای بررسی لایه های نازک بارشد همبافت (Epitaxial Growth) کاربرد فراوان دارد.

روش دیگر برای تولید اشعه ایکس استفاده از تابش سینکروترون (synchrotron) می باشد. سینکروترون یک شتاب دهنده ذرات می باشد که ذرات را به سرعت بسیار بالا (نزدیک به سرعت نور) می رساند. سینکروترون از طریق آهنرباهای خود ذرات باردار را در مسیر دایره ای قرار داده و بوسیله میدان الکتریکی در این مسیر بسته، به آن ها شتاب می دهد. همانطور که می دانیم ذرات باردار شتابدر از خود موج الکترو مغناطیسی ساطع می کنند. پدیده تابش سینکروترون بعلت شتابدار بودن حرکت ذرات باردار در سینکروترون اتفاق می افتد. با استفاده از منبع اشعه ایکس سینکروترون می توان 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.

نمونه: در XRD نمونه می تواند 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 می شود. نمونه ی پودری، شامل صفحات نمونه می باشد که به صورت تصادفی در نمونه وجود دارند. این امر باعث افزایش سرعت بررسی نمونه می شود.

ذرات این پودر باید کوچکتر از ۵۰ میکرومتر باشند. نمونه ای با ذرات کوچکتر منجر به پهن شدگی قله ها در نمودار پراش می شود. این مسئله خود منشأ تکنیک هایی در XRD می باشد. در نمونه ای با ذرات بزرگتر ما شاهد برجسته تر شدن جهتی خاص از صفحات هستیم که این امر نیز منشأ تکنیک هایی در XRD می باشد. باید توجه کرد که برجسته شدن جهتی خاص در نمونه باعث افزایش شدت اشعه پراشیده نسبت به حالت کاملاً تصادفی، برای برخی از صفحات می شود.

اپتیک: منظور از اپتیک در XRD استفاده از ادوات اپتیکی، جهت کنترل و بهبود اشعه ایکس می باشد. بخشی از این ادوات بین منبع اشعه ایکس و نمونه قرار می گیرند که هدف آنها، حذف فرکانس های نا مطلوب از تابش اشعه ایکس جهت تشکیل اشعه تکفام (تک فرکانس)، همسو کردن اشعه و کنترل واگرایی اشعه می باشد. قسمت دوم ادوات بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرند. هدف عمده این ادوات حذف تابش های زمینه در اشعه ایکس پراشیده می باشد. در روش های جدید از کریستال گرافیت استفاده می شود. این کریستال، بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرد که هم فرکانس های نا خواسته در تابش منبع و هم تابش های زمینه حاصل از پراش از کریستال را حذف می کند. از آنجاییکه این کریستال جایگزین ادوات اپتیکی بین منبع اشعه و نمونه و همچنین بین نمونه و آشکارساز است، استفاده از آن باعث کاهش هزینه ها می شود.

آشکارساز: آشکارساز تأثیر بسیاری در کیفیت اطلاعات ثبت شده دارد. متداول ترین آشکارساز، آشکارساز تناسبی (proportional detector) است. در این نوع آشکارساز اشعه ایکس وارد محفظه ای شیشه ای شده و اتم های گاز موجود در آن را یونیزه می کند. الکترون های حاصل از یونیزه شدن اتم ها بوسیله اشعه، درون محفظه، به سمت رسانای متصل به اختلاف پتانسیل حرکت می کنند و جریانی را در آن ایجاد می کنند. شدت این جریان نشان دهنده شدت اشعه ایکس می باشد. همچنین در XRD از آشکارساز (CCD = charge-coupled device) استفاده می شود که بازده بالاتری دارد ولی به علت قیمت بالاتر آن نسبت به آشکارساز تناسبی، کمتر مورد استفاده قرار می گیرد.

مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم هزینه و پر کاربرد می باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده ای این شیوه می باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه ی ماکسیم شدت اشعه پراشیده شده، شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیم می باشد وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال ها می باشد. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می باشد که باعث کاهش هزینه ی ساخت می شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک های الکترونی قرار می دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می توان به رزلوشن و تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد. شدت اشعه الکترونی پراشیده شده در حدود بار بزرگتر از اشعه XRD می باشد. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگتر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD می باشد.

شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می باشد. برای عناصر سبکتر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می کند. 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 می باشد. اگر چند XRD برای عناصر سنگینتر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

۴-۵-۲: تکنیک ها و کاربردهای پراش اشعه X

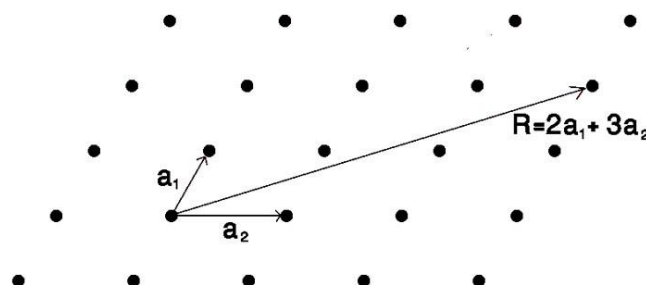
پراش اشعه ایکس دارای اصولی ساده ولی با کاربردهای فراوان است. آشنایی بیشتر با این روش مستلزم آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی و ریاضیات پیشرفته تر دارد. ما در این مقاله با بیانی ساده برخی روش های آزمایشگاهی و چندین کاربرد پراش اشعه ایکس را توضیح می دهیم. اما برای درک بهتر در ابتدا شبکه ی وارون را بررسی می کنیم.

شبکه وارون و شرایط براگ: برای هر شبکه منظم و متناوب می توان سه بردار پایه تعریف کرد که معرف تناوب این شبکه

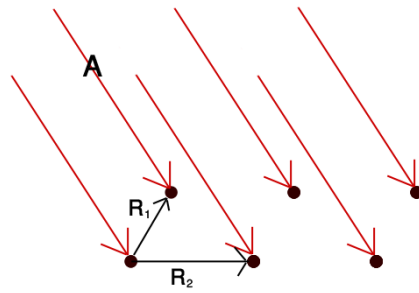
باشند. این سه بردار پایه را با $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ نشان می دهند و آن ها را از آن جهت پایه می نامند که کوچکترین بردارهای ممکن برای بیان تناوب شبکه می باشند. هر بردار در شبکه بین نقاط شبکه را می توان به صورت زیر نشان داد:

$$R = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

در شکل دو بعدی زیر این بردارها نشان داده شده است.



برای هر شبکه، شبکه ای بنام شبکه ی وارون یا شبکه ی تکانه (مومنتوم) یا شبکه ی بردار موج می توان تعریف کرد. این شبکه در تحلیل برهمکنش شبکه با امواج کاربرد زیادی دارد. فرض کنید اشعه بطور یکسانی با نقاط شبکه برخورد می کند. همانند شکل زیر در حالت دو بعدی.



این حالت را می توان با متناوب بودن بردار A با تناوبی همانند بردارهای یا بیان کرد. با فرض اینکه A موج تخت باشد:

$$A = e^{ik \cdot r}$$

$$e^{ik \cdot r} = e^{ik \cdot (r+R)} \Rightarrow e^{ik \cdot R} = 1 \quad R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \dots$$

$$\Rightarrow k \cdot r = 2n\pi \quad ($$

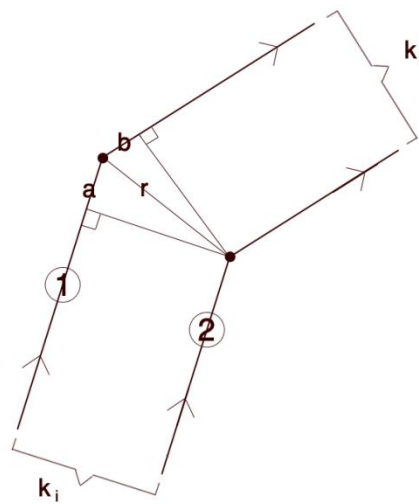
بنا بر این برای K با توجه به تناوب R شرایط خاصی وجود دارد K . های متعددی در این شرایط صدق می کنند و همانطور که بردارهای R یک شبکه را تعیین می کردند، بردارهای k نیز یک شبکه را تعیین می کنند. این شبکه، شبکه وارون می باشد. بردارهای پایه در شبکه وارون بر حسب بردارهای شبکه کریستالی بصورت زیر تعریف می شوند:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

برای روشن شدن رابطه شرط براگ و شبکه وارون به شکل زیر توجه کنید.

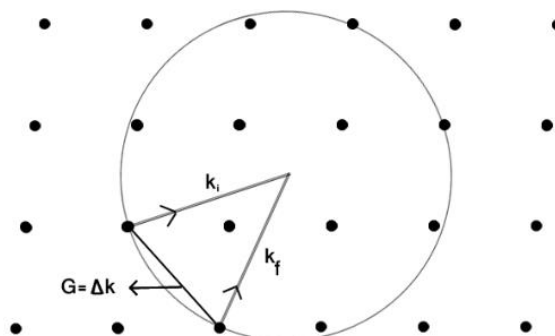


اختلاف راه دو اشعه ۱ و ۲ در پدیده پراش

بردار موج K_i به نقاط شبکه برخورد می کند و با بردار K_f پراشیده می شود. فرض کنید طول موج در این برخورد تغییر نمی کند (برخورد الاستیک) و $|K_i| = |K_f|$. اختلاف راه در شکل با a و b نشان داده شده است. برای اینکه دو اشعه ۱ و ۲ بطور سازنده با هم جمع شوند اختلاف فاز ایجاد شده باید مضرب صحیحی از 2π باشد.

$$k_i \cdot r - k_f \cdot r = 2n\pi \quad \text{یا} \quad \Delta k \cdot r = 2n\pi$$

با توجه به اینکه Γ یکی از بردارهای تناوب شبکه می باشد، تنها راه برقراری شرط بالا اینست که یکی از بردارهای شبکه ی وارون باشد. شکل زیر نحوه برقراری تساوی بالا در شبکه وارون را نشان می دهد.



نمای دو بعدی از کره اوالد و شرط براگ در شبکه ی وارون

شکل بالا بردارهای K_i و K_f را در شبکه وارون نشان می دهد. جهت دو بردار متفاوت اما اندازه دو بردار برابر می باشد که نشان دهنده ی طول موج برابر می باشد. برای بردار K_i تمام نقاط روی دایره در شرایط براگ صدق می کنند. این شکل راهی برای پیدا کردن بردارهای مختلف که در شرط براگ صدق می کنند را نشان می دهد.

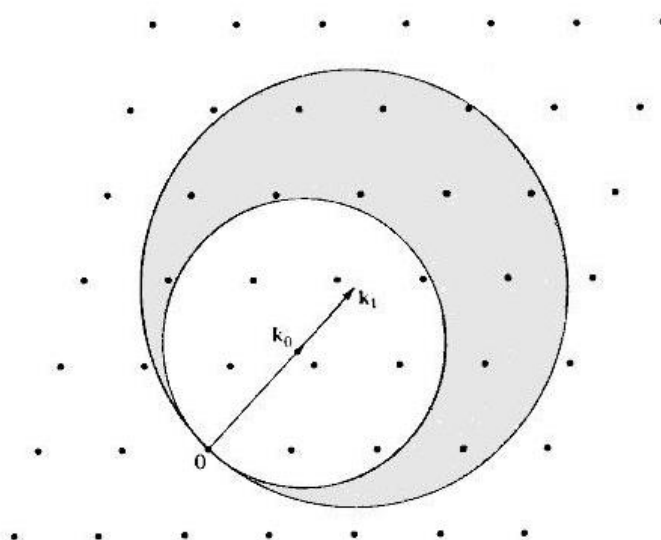
در عمل برای پیدا کردن اشعه های ممکن پراشیده شده ی حاصل از اشعه K_i ، بردار K_i را در شبکه وارون با توجه به اندازه (وابسته به طول موج) و جهت برخورد رسم می کنیم. کره ای به شعاع K_i رسم می کنیم (کره اوالد). (Ewald تمام نقاط روی کره در شرایط براگ صدق می کنند. در صورتی که نقطه ای روی کره نبود می توان با جابجا کردن یا چرخاندن بردار نقطه ای را روی کره قرار داد. این کار در عمل با تغییر زاویه و محل برخورد اشعه با کریستال یا چرخاندن کریستال اتفاق می افتد.

تکنیک های XRD

همانطور که می دانیم متغیرهای قابل تغییر در شرط براگ زاویه تابش و طول موج اشعه ایکس و مرتبه ی پراش می باشند. برای یک صفحه ی خاص شرط براگ به سختی برقرار می شود. از این رو تکنیک های متفاوت XRD بدنبال بررسی سریع تر و دقیق تر نمونه می باشند. این روش ها اصولاً با تغییر دادن یکی از متغیرهای شرط براگ به این هدف می رسند.

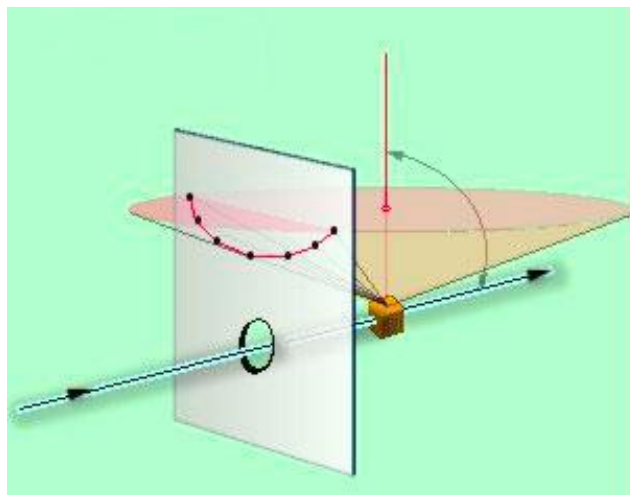
روش لاه (Laue method)

این روش نخستین بار توسط فون لاه و همکارانش مورد استفاده قرار گرفت و قدیمی ترین تکنیک XRD برای بررسی کریستال ها می باشد. در این روش با استفاده از طول موج های متعدد امکان بررسی سریع تر و آسان تر نمونه فراهم می شود. در این روش از اشعه نور سفید (غیر تکفام) که از طول موج هایی بین $\lambda_{\min}$ و $\lambda_{\max}$ تشکیل شده استفاده می شود. این اشعه به کریستال ثابت برخورد کرده و هر طول موج توسط صفحات خاصی پراشیده می شود. برای درک بهتر این روش به تصویر زیر توجه کنید.

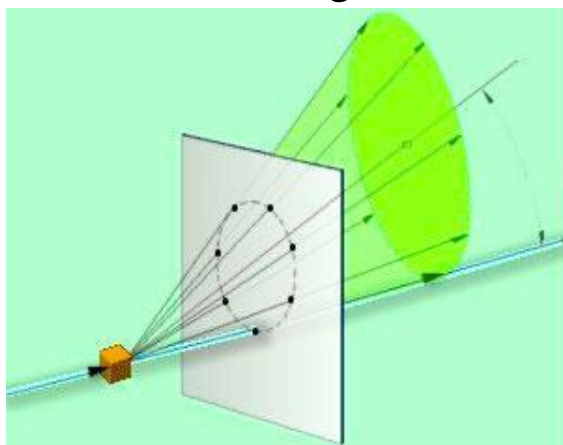


روش لایه در شبکه وارون. تمام نقاط در قسمت تیره رنگ توسط طول موج های نور سفید تایید شده در شرط براگ قرار می گیرند.

در این شکل که مربوط به شبکه وارون کریستال می باشد دو بردار موج هم جهت مشخص شده است که معرف طول موج های $\lambda_{\min}$ و $\lambda_{\max}$ در اشعه سفید می باشند. دایره های مربوط به هر طول موج رسم شده است. هر نقطه درون ناحیه تیره توسط دایره ای با طول موج بین $\lambda_{\min}$ و $\lambda_{\max}$ در شرایط براگ قرار می گیرد. در عمل، اشعه های پراشیده شده معمولاً بر روی یک مخروط قرار می گیرند و از صفحه ای تخت عمود بر اشعه تابش جهت ثبت اشعه های پراشیده شده استفاده می شود. هر اشعه بر روی صفحه نقطه ای را مشخص می کند. از بررسی این نقاط می توان به جهت گیری کریستال و تقارن شبکه پی برد. در شکل زیر نمایی از دو حالت انعکاسی و عبوری روش لایه نشان داده شده است.



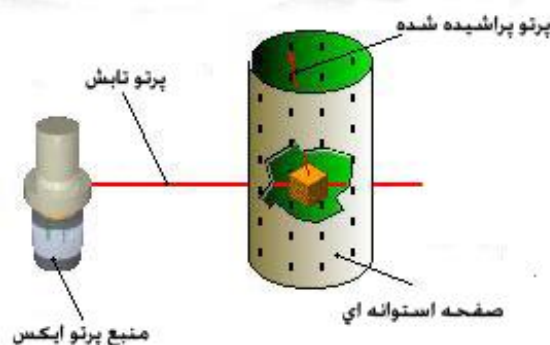
روش لایه در حالت انعکاسی. صفحه ای بین منبع اشعه ایکس و نمونه، اشعه های انعکاسی را ثبت می کند.



روش لایه در حالت عبوری. صفحه ای عدد از کریستال قرار می گیرد و اشعه های عبوری را ثبت می کند.

روش کریستال چرخان (Rotating crystal)

در روش کریستال چرخان، کریستال بر خلاف روش لایه، تحت تابش اشعه تکفام قرار می گیرد. کریستال حول محوری عمود بر اشعه می چرخد و در حین چرخش صفحات متفاوتی در شرایط براگ قرار می گیرند. این اشعه ها بر روی صفحات مخروطی قرار می گیرند. کریستال درون استوانه قرار دارد و استوانه اشعه های پراشیده شده را ثبت می کند. هنگامیکه این صفحه استوانه ای باز می شود، نقاط مربوط به اشعه های هر مخروط روی یک خط قرار می گیرند. عمده کاربرد این روش تعیین ساختارهای کریستالی نامشخص می باشد. در شکل زیر نمایی از روش کریستال چرخان نشان داده شده است.



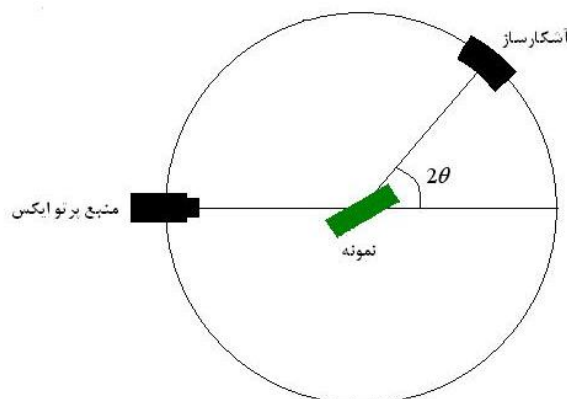
روش کریستال چرخان

در XRD از پودر نمونه استفاده می شود. این امر امکان حضور صفحات مختلف با احتمال یکسان در نمونه را فراهم می کند. از آنجا که این صفحات مختلف مشخصه نمونه می باشند با بررسی آن ها می توان به بررسی نمونه پرداخت.

روش پودری

همانطور که در دو روش پیش مشاهده شد شرایط براگ به سختی برای یک اشعه تکفام برقرار می شود. در روشی پودری با استفاده از پودر نمونه این امکان بوجود می آید که اشعه با صفحات متفاوتی که بصورت تصادفی در نمونه قرار دارند برخورد کند. بدین ترتیب صفحات زیادی به راحتی امکان قرار گرفتن در شرایط براگ را پیدا می کنند. این روش امکان بررسی دقیق نمونه و تعیین بردارهای پایه شبکه و کمیات مرتبط را می دهد. روش پودری پر کاربردترین روش XRD می باشد.

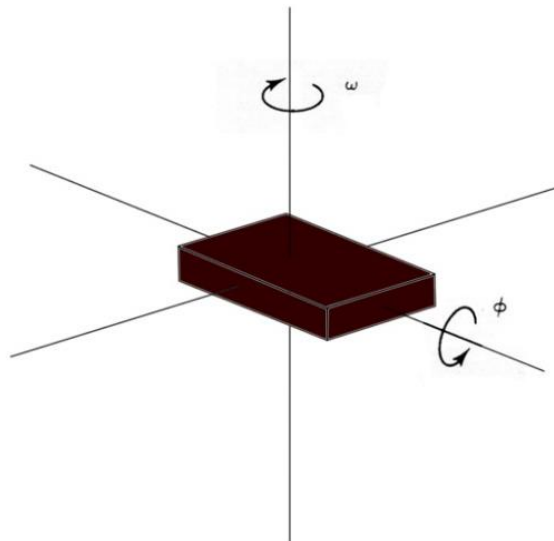
هندس و نحوه کارکرد روش پودری: در متداول ترین حالت پودری، منبع و آشکار ساز بر روی محیط دایره ای با شعاع ثابت و نمونه در مرکز دایره قرار می گیرد. نمونه و منبع ثابت بوده و آشکار ساز بوسیله بازوی مکانیکی حرکت می کند.



پیکربندی XRD در حالت پودری

همانطور که در شکل بالا مشاهده می شود امتداد منبع-نمونه و امتداد نمونه آشکار ساز با هم زاویه 2θ می سازند که θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه ی نمونه می باشد. از اینرو این پیکربندی XRD معروف 2θ - θ می باشد. بازوی مکانیکی جهت پویش (Scan) نمونه از زاویه ای ۰ درجه تا ۱۷۰ درجه می تواند تغییر کند. انتخاب بازوی پویش با توجه به خصوصیات نمونه، توسط کاربر تعیین می شود. در عمل بیشتر از بازه ۳۰ درجه تا ۱۴۰ درجه استفاده می شود. این بازه به چندین گام کوچک تقسیم شده و آشکار ساز با توقف در هر گام شدت اشعه ایکس را در طول مسیر ثبت می کند. اندازه گام ها و زمان توقف در هر گام در کیفیت نمودار حاصل تأثیر دارد و توسط کاربر قابل تنظیم می باشد. همچنین از هندسه θ - θ نیز در XRD استفاده می شود. در این حالت منبع و آشکار ساز همزمان بر روی دایره حرکت می کنند و نمونه ثابت می باشد. در حالتی دیگر نمونه حول محوری خاص (محور عمود بر یکی از صفحات) توسط پایه دوار ۳۶۰ درجه می چرخد. منبع و آشکار ساز نیز برای وفق دادن خود با چرخش نمونه

حرکت می کنند. به این نوع پویش، امگا (ω) می گویند. این شیوه بیشتر برای بررسی تنش و کرنش مورد استفاده قرار می گیرد. در حالتی دیگر نمونه حول محور عمود بر صفحه می چرخد. این نوع پویش موسوم به پویش فی (Φ -scan) بوده و بیشتر برای بررسی لایه های نازک چند کریستالی مورد استفاده قرار می گیرد. در شکل زیر زوایای ω و Φ دوران حول آنها مشخص شده است.



کاربردهای XRD

امروزه متداول ترین و پرکاربرد ترین روش XRD، روش پودری می باشد. بررسی پودر جامدات کاربردهای زیادی در صنعت و تکنولوژی دارد. همچنین در علوم زمین شناسی، داروسازی، پزشکی، مهندسی مواد و غیره کاربرد فراوانی دارد. در ادامه به بعضی از تکنیک های مورد استفاده در پراش پودر جامدات اشاره می کنیم.

تعیین فاز (phase identification)

این تکنیک که کاربرد فراوانی در صنعت دارد، اساسی ترین کاربرد XRD می باشد. همانطور که قبلاً گفته شد هم مکان قله ها (زاویه قله ها) و هم شدت قله ها حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. با استفاده از این اطلاعات می توان ساختار اتمی و فاز صفحات پراش کننده را تعیین کرد و از این طریق به جنس و ساختار نمونه پی برد. این کار از طریق مقایسه نمودار حاصل با استانداردهای موجود انجام می شود. استاندارد نمونه های متعددی در مرکز بین المللی اطلاعات پراش ICDD (International center for diffraction data) تهیه شده و در اختیار محققین قرار می گیرد.

بلورینگی (crystallinity)

در تمام مواد خصوصیات ساختاری کریستالی، یا همان نظم کریستالی، به طور کامل در ماده وجود ندارد و مواد بصورت ترکیبی از حالت آمورف (بی نظم) و کریستالی می باشند. حوزه های آمورف قله های پهن و حوزه های کریستالی قله های تیز در نمودار تشکیل می دهند. از نسبت شدت این قله ها می توان برای تعیین بلورینگی استفاده کرد.

اندازه گیری حوزه های کریستالی (measuring crystalline size)

پهنای قله ها خود حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. اندازه حوزه کریستالی و میکرو کرنش (کرنش کوتاه برد که در اثر عیوب شبکه ایجاد می شود) عوامل مؤثر در پهنای قله ها می باشند. بدیهی است که هرچه حوزه کریستالی بزرگتر و عیوب شبکه کمتر باشد پهنای قله ها کمتر است. با استفاده از روابط موجود و تجزیه و تحلیل نمونه می توان به اندازه حوزه کریستالی پی برد. به عنوان مثال میکروکرنش باعث تغییر شبکه واروون می شود. با اندازه گیری و تعیین شبکه واروون توسط XRD و سپس تبدیل

واررون می توان ساختار شبکه را تعیین کرد و به میکرو کرنش پی برد. از جمله کاربردهای این تکنیک می توان به بررسی کلوخ شدن (sintering) کاتالیست و تعیین اندازه ذرات اشاره کرد.

تأثیر اندازه ذرات بر روی پهنای قله ها با رابطه ی شرر (Scherrer) تعیین می شود.

$$B = \frac{k\lambda}{L \cos(\theta)}$$

B پهنای قله (پهنای کامل در نصف ماکسیمم)، λ طول موج اشعه ایکس، L اندازه ذره، θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه (ذره) و K ثابت می باشد.

تانسور انبساط (expansion tensor)

برای تعیین خصوصیات نمونه به عنوان تابعی از دما و یا فشار می توان نمونه را در معرض دما یا فشار کنترل شده قرار داد و همزمان اطلاعات حاصل از XRD را بررسی کرد. در این حالت در XRD تجهیزات مورد نظر گرمایی یا تغییر فشار اضافه می شوند و نمونه در حین پراش و بررسی تحت گرما یا فشار قرار میگیرد. با بررسی نمونه در زوایا و شرایط متفاوت میتوان تانسور انبساط را تعیین کرد.

تحلیل بافت (Texture analysis)

توزیع غیر تصادفی صفحات و ارجحیت جهتی خاص در نمونه باعث تغییر شدت قله ها می شود. به این توزیع غیر تصادفی صفحات، بافت (texture) می گویند. با مقایسه شدت قله ها با حالت کاملاً تصادفی می توان به توزیع غیر تصادفی صفحات دست یافت. بافت در خصوصیات مکانیکی همچون کشش و مقاومت تأثیر زیادی دارد.

تنش پسماند (residual stress)

یکی از پر کاربرد ترین تکنیک ها جهت بررسی تنش پسماند، به علت غیر مخرب بودن، XRD می باشد. تنش پسماند باعث تغییر فاصله صفحات و در نتیجه زاویه پراش می شود. اثر تنش هم بر روی زاویه پراش و هم پهنای قله ها می باشد. با بررسی و تحلیل نمودار می توان تنش پسماند را تعیین کرد.

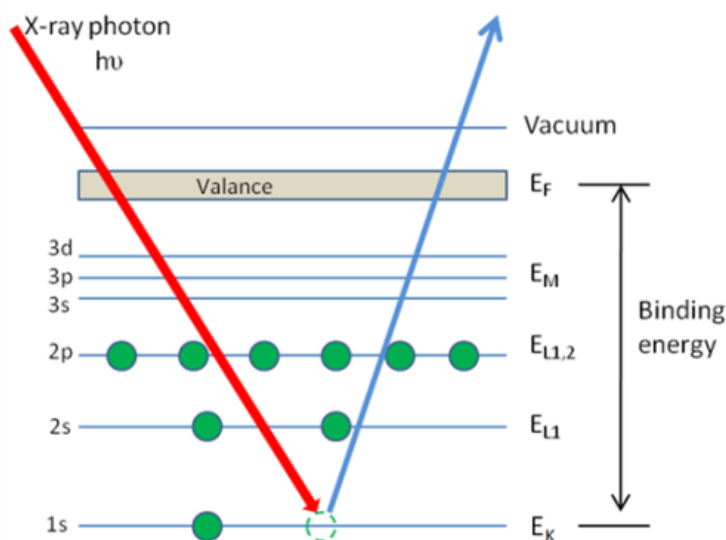
همانطور که گفته شد XRD تکنیکی سریع و پر کاربرد است. پیکر بندی و تجهیزات نه چندان پیچیده سرعت ثبت اطلاعات بالا را در XRD باعث می شود. همچنین روابط ساده ولی عام، امکان استفاده از XRD در موارد متفاوتی را می دهد. اکثر کاربردهای XRD با تعیین پارامترهای موثر در کمیت های اساسی مثل زاویه ی براگ، شدت قله ها و پهنای قله ها که توسط XRD قابل اندازه گیری می باشند تعریف شده اند.

۳-۵-۴ XPS: طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس

طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، روش آنالیزی برای بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. در این روش، سطح نمونه با اشعه ی ایکس تک انرژی بمباران می شود و فوتوالکترن های پر انرژی تر تولید شده موفق به فرار از ماده می شوند. این فوتوالکترن ها پس از ارسال به تحلیل گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آنها، به آشکارساز هدایت می شوند تا تعداد فوتوالکترن های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترن ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می شوند. از آن جایی که انرژی فوتوالکترن های داخلی، مشخصه هر اتم است؛ تعیین عناصر موجود در نمونه، با اندازه گیری انرژی های جنبشی فوتوالکترن های خارج شده از نمونه، امکان پذیر است. حالت شیمیایی عناصر موجود در نمونه، از انحرافات مختصر در انرژی های جنبشی و غلظت های نسبی آن عناصر با توجه به شدت های فوتوالکترن های مربوط به هر عنصر قابل اندازه گیری است.

الکترون هایی که در مدارهای داخلی اتم ها قرار گرفته اند؛ با انرژی برابر با انرژی فوتون های پرتو اشعه ایکس به هسته مقید شده اند. وقتی ماده ی جامدی انرژی برابر با انرژی اتصال یک الکترون جذب می کند؛ یک فوتوالکترون ساطع می کند که انرژی جنبشی آن وابسته به انرژی فوتون تابیده است که انرژی الکترون های داخلی که از اتم ها جدا می شوند؛ مشخصه آن اتم محسوب می شود.

طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس، (XPS=X-ray Photoelectron Spectroscopy)، به معنای طیف نگاری الکترون های جدا شده از ماده در اثر تابش فوتون های اشعه ایکس است. این تکنیک در میان شیمیدان ها به نام ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) شناخته می شود. در این روش، فوتون های تک انرژی اشعه ایکس به اتم های ماده برخورد می کنند و الکترون ها از سطوح مختلف انرژی ماده کنده می شوند. بنابراین، طیفی از الکترون ها با انرژی های گوناگون خواهیم داشت. به علت تکفام بودن اشعه ایکس و قرار داشتن الکترون ها در سطوح گسسته انرژی، انرژی الکترون های جدا شده نیز مقادیر گسسته ای دارند. الکترون هایی که از سطح ماده خارج می شوند؛ در برخوردهای متوالی بخشی از انرژی خود را از دست می دهند و طیف کلی این آنالیز، مجموعه ای از پیک هاست که روی یک زمینه قرار گرفته اند. معمولاً انرژی فوتون های اشعه ایکس ۱-۱٫۵ کیلو الکترون ولت است. این فوتون ها تک انرژی نیستند و پهنای انرژی آن ها بین ۰٫۵ تا ۱ الکترون ولت است. شکل زیر طرح واره ایست که نشان میدهد با برخورد اشعه ایکس با انرژی کافی به سطح نمونه، الکترون از مدارهای داخلی (مدار K) خارج میشود.



طرح واره مکانیزم تولید فوتوالکترون در اثر تابش اشعه ایکس در XPS

انرژی فوتوالکترون های خارج شده در اثر برخورد فوتون اشعه ایکس با انرژی $h\nu$ برابر با $E_{kin} = h\nu - E_{binding}$ است که E_{kin} انرژی جنبشی فوتوالکترون خروجی و $E_{binding}$ انرژی پیوندی الکترون در مدار مربوط است. اگرچه عمق نفوذ اشعه ایکس حدود ۰٫۵ میکرومتر است؛ فوتوالکترون های تولید شده در عمق های بیشتر به دلیل برهمکنش های متوالی انرژی خود را از دست میدهند و فقط فوتوالکترون هایی که تا ۵۰ آنگسترومی سطح نمونه تولید شده اند؛ شانس خروج از نمونه را پیدا می کنند اگرچه این فوتوالکترون ها نیز در برخوردها، مقداری از انرژی خود را از دست داده اند. پس، می توان گفت که پیک ها در آنالیز XPS فقط حاوی اطلاعاتی از حدود ۱۰ لایه ی سطحی اند و بنابراین از موقعیت و شکل آنها می توان اطلاعات دقیقی از سطح نمونه به دست آورد. علاوه بر اندازه گیری طیف انرژی فوتوالکترون، به دو گونه دیگر نیز می توان از آنالیز XPS اطلاعات به دست آورد. (۱) آنالیز زاویه ای که در آن طیف جامدهای بلوری در زاویه های مختلف اندازه گیری می شود و (۲)

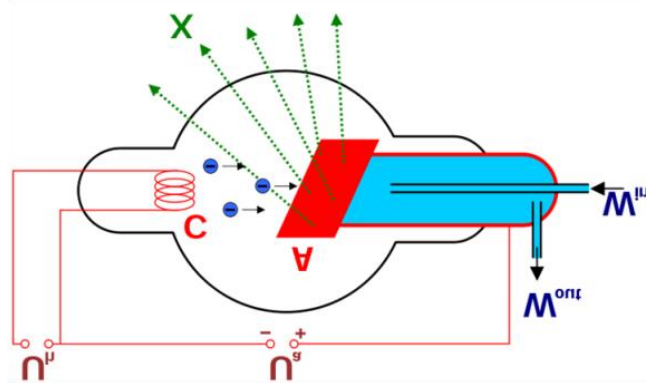
بررسی قطبش اسپینی الکترون است. گرچه این نوع تحلیل ها کم و بیش مورد استفاده قرار گرفته اند اما معمولاً منظور از طیف نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس، همان اندازه گیری طیف انرژی فوتوالکترون هاست که به تنهایی اطلاعات وسیعی در مورد سطح مواد می دهد. از طرفی انرژی فوتوالکترون ها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده اند؛ بستگی دارد که حالت های پیوندی مانند حالت های اکسیدی عناصر قابل تشخیص است. بنابراین، با استفاده از XPS می توان اطلاعاتی در مورد نوع اتم ها، میزان آنها و این که اتمها در چه حالت شیمیایی قرار دارند؛ به دست آورد. اگرچه این تکنیک برای تعیین ترکیبات شیمیایی و حالت پیوندی لایه های نزدیک سطح نمونه نیز مناسب است اما از آن جایی که پرتو ایکس منطقه وسیعی را می پوشاند قدرت تفکیک جانبی مناسبی ندارد.

اجزای تشکیل دهنده طیف نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس

در این بخش، قسمت های مختلف دستگاه طیف نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس توضیح داده می شود که شامل منبع تولید اشعه ایکس، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

منابع اشعه ایکس

اشعه ایکس با بمباران یک جامد به وسیله الکترون هایی با انرژی ۴-۵ کیلو الکترون ولت تولید می شود. تولید اشعه ایکس، بر اساس مکانیزم تابشی ترمزی که باعث تابش طیف پیوسته ای از فوتون های اشعه ایکس می شود. اشعه ایکس مشخصه نیز در اثر کندن شدن یک الکترون از لایه های پایین اتم و پر شدن آن به وسیله الکترون های لایه های بالاتر تولید می شود. اشعه ایکس مشخصه نسبت به طیف پیوسته معمولاً شدت بیشتری دارد و تقریباً تکفام است. به طور کلی اشعه ایکس پس از خروج از لوله پدید آورنده و پراش از یک بلور، به صورت تک طول موج به سطح نمونه می تابد و الکترون مدار داخلی اتم های نمونه را جدا می کند و به داخل طیف نگار الکترونی هدایت می کند. شکل زیر طرح واره ای از چگونگی تولید اشعه ایکس که الکترون ها (دایره های آبی با بار منفی) از منبع تولید الکترون (کاتد) که با حرف C نشان داده شده است؛ گسیل می شوند و به آند (A) که معمولاً آلومینیوم و منیزیم است و گاهی از سدیم و سیلیکون نیز استفاده می شود برخورد می کنند.



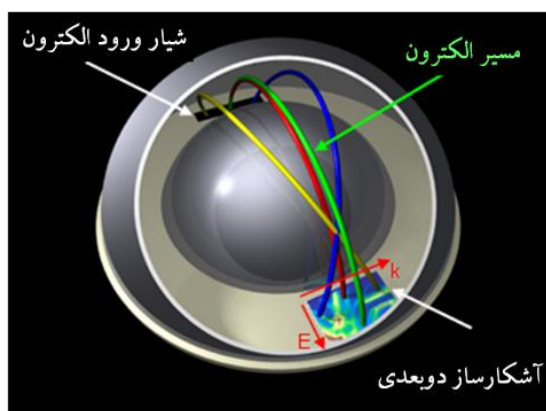
طرح واره تولید اشعه ایکس α

در همه این مواد، پیک $k_{\alpha 1}$ و $k_{\alpha 2}$ اشعه ایکس مشخصه ناشی از سقوط الکترون ها به لایه k بر هم منطبق اند و به صورت $k_{\alpha 1,2}$ نمایش داده می شوند که انرژی آنها برای الف $Al\ K_{\alpha 1,2}$ ، ب $Mg\ K_{\alpha 1,2}$ ، ج $Na\ K_{\alpha 1,2}$ ، د $Si\ K_{\alpha 1,2}$ (به ترتیب برابر با ۱۴۸۶٫۶، ۱۲۵۳٫۶، ۱۰۴۱٫۰ و ۱۷۳۹٫۵ الکترون ولت است. محفظه پیرامون این مجموعه نیز معمولاً از جنس آلومینیوم است تا مانع از خروج الکترون ها شود در حالی که این محفظه اشعه ایکس را به خوبی از خود عبور می دهد.

تحلیلگر انرژی

یک تحلیلگر انرژی، الکترون ها را بر اساس انرژی آن ها با قدرت تفکیک مناسب ($E/E \cong 0.01\%$) جدا می کند یعنی یک تحلیلگر انرژی مانند فیلتری عمل می کند که فقط الکترون ها با انرژی خاص را از خود عبور می دهد. با افزایش تعداد

الکترون های تحلیل شده، میزان حساسیت نیز افزایش می یابد. از آن جایی که تفکیک انرژی ها در میدان الکتریکی انجام می شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کم ترین حساسیت را به میدان های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین و یا سایر میدان های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولاً تحلیلگرهای انرژی مانند (CHA=Concentric Hemispherical Analyzer) و (CMA=Cylindrical Mirror Analyzer) در XPS استفاده می شود. شکل بعد تحلیلگر CHA را نشان می دهد متشکل از دو نیم کره هم مرکز است که با استفاده از لنزهای الکتروستاتیکی باریکه الکترونی به داخل آن هدایت می شود. با اعمال پتانسیل مثبت و منفی به ترتیب به سطح پایینی و بالایی نیم کره ها و تولید میدان الکتریکی، الکترون ها با انرژی های جنبشی متفاوت، مسیرهای حرکت مختلفی خواهند داشت که الکترون ها با انرژی کمتر مسیر کوتاه تر و الکترون ها با انرژی بیشتر مسیر بلندتری طی می کنند به گونه ای که با دیواره نیم کره ها برخورد نداشته باشند که به این ترتیب قبل از رسیدن به آشکارساز، مقدار انرژی هر فوتوالکترون بر اساس شدت میدان الکتروستاتیکی اعمالی برای گذر از مسیر نیم کره محاسبه می شود و فوتوالکترون ها از نظر انرژی تفکیک می شوند.



تحلیلگر نیمکره ای هم مرکز (CHA). الکترون هایی که مسیر قرمز و سبز را می پیمایند تکانه یکسان و انرژی های متفاوتی دارند. محور k نماد تکانه و محور E نماد انرژی است. آشکارساز

الکترون هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می کنند در نهایت به آشکارساز برخورد می کنند. به علت تعداد کم الکترون ها، برای تقویت و افزایش تعداد آنها، از تقویت کننده ها (ضرب کننده ها) استفاده می شود. یک نوع از ضرب کننده ها، فوتوضرب کننده های (Photo Multiplier) معمولی است که به صورت صفحه های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می کند و هر یک از الکترون های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون های بیشتری را تولید می کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه ای از الکترون ها ایجاد می شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون ها صفحات فلوئورسان استفاده می شود که برخورد الکترون ها را به تابش نور تبدیل می کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون ها را در هر انرژی ثبت می کند.

آماده سازی نمونه

مقدار نمونه مورد نیاز در حدود ۱ میلی گرم است و موقعیت قرار گرفتن نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی است تا الکترون های خروجی از سطح در ابتدای ورود به تحلیلگر در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیمکره الکتروستاتیکی جمع شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند.

کمینه فشار مورد نیاز برای آنالیز XPS، 10^{-4} تور است که در این فشار پویش آزاد میانگین برای الکترون ها حدود ۱ متر است و الکترون ها تقریباً بدون برخورد با یکدیگر آنالیز می شوند اما در این فشار سطح به سرعت با لایه ای از مولکول های آب

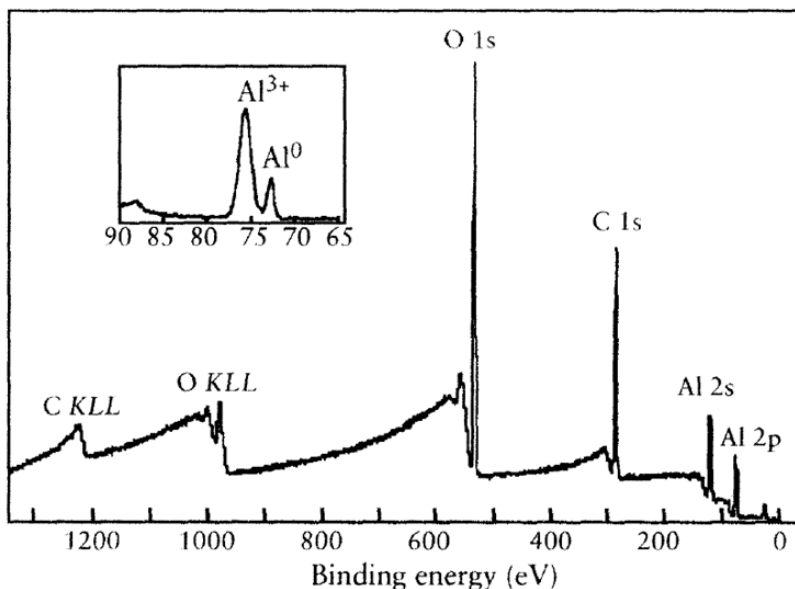
و مولکول های دیگر پوشیده می شود و این آنالیز سطح را مشکل می سازد. بنابراین استفاده از خلا بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) نیاز است .

نمونه ها می توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آنها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج فوتوالکترن وجود دارد. در بعضی موارد می توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد. اما این کار می تواند منجر به باردار شدن نمونه به صورت منفی نیز شود. در مواد جامد با اتصال مناسب نمونه به زمین می توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. روش دیگر نیز بمباران یونی سطح نمونه است. در مواد گازی شکل و مایعات، گاز و مایع در یک محفظه قرار دارد و اشعه ایکس از یک پنجره شفاف در برابر اشعه ایکس، به آن می تابد. برای خروج الکترون، سوراخ بسیار کوچکی تعبیه شده است و فشار داخل محفظه برای گازها بین ۱ تا ۱۰^{-۲} تور است. مشکلی که در آنالیز مواد مایع وجود دارد این است که فشار بخار نسبتاً بالای مایعات است که نیاز به پمپ کردن چند مرحله ای است. اما در عمل بیشتر نمونه ها جامداند که می توانند به صورت پودر یا غیر پودری باشند. در مورد نمونه های پودری، می توان آن ها را تحت فشار به صورت قرص درست کرد و یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. تکنیک XPS جز روش های غیرمخرب محسوب می شود که آسیبی به نمونه وارد نمی کند و برای آنالیز مواد مختلف از مواد بیولوژیکی تا متالورژیکی قابل استفاده است.

در دستگاه XPS امکان بمباران سطح نمونه و لایه برداری به کمک تاباندن پرتوی از یون های یک گاز مثل آرگون وجود دارد. در این حالت با لایه برداری از سطح، آنالیز در عمق نمونه انجام پذیر خواهد شد و تغییر ترکیب شیمیایی از سطح به عمق را می توان بررسی کرد.

طیف فوتوالکترن اشعه ایکس

الگو یا طیفی که به وسیله قسمت ثبت کننده دستگاه رسم می شود تغییر شدت (تعداد فوتوالکترن) بر حسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی است که در آن پیک های مربوط به حضور فوتوالکترن هایی که انرژی ویژه دارند؛ مشاهده می شود. شکل زیر، طیف فوتوالکترن اشعه ایکس سطح آلومینیوم را نشان می دهد که با فوتون های ۱۴۸۷ الکترون ولت بمباران شده است.



طیف XPS ضبط شده با تابش تکفام $Al K_{\alpha}$ به فویل آلومینیومی اکسید شده

همان طور که دیده می شود علاوه بر پیک های آلومینیوم، پیک های متعلق به کربن و اکسیژن نیز مشاهده می شود. از آن جایی که کربن بسیار سطحی است و الکترون های آزاد شده از آن به سادگی از سطح جامد فرار می کنند؛ پیک کربن ساده و بدون ساختار است. در آنالیز XPS، پیک های اوژه (اتمی) که در اثر تابش اشعه ایکس یا تابش الکترون های پر انرژی، الکترون

لایه ی داخلی آن از قید هسته جدا شده است تمایل دارد تا به حالت پایداری برسد بنابراین، الکترون از لایه های بالاتر اتم به این لایه ی داخلی منتقل می شود و همراه با این انتقال، انرژی آزاد می شود که می تواند الکترون های بیرونی را از قید اتم رها کند که این الکترون و پیکی که نماینده انرژی آن است را اوژه نامند) نیز ظاهر می شوند که اگرچه حاوی اطلاعات زیادی اند اما ممکن است که با پیک های XPS، اشتباه گرفته شوند که برای تمایز آنها از یکدیگر می توان انرژی فوتون فرودی را تغییر داد که با تغییر انرژی فوتون فرودی، محل پیک اوژه تغییر نمی کند اما محل پیک XPS جابه جا می شود که از نظر عملی این کار میسر نیست بنابراین مناسب ترین کار برای تمایز این دو نوع پیک، مقایسه موقعیت پیک ها با موقعیت استاندارد آن هاست . در طیف نشان داده شده پیک های آلومینیوم مربوط به لایه های 2s و 2p نیز دیده می شوند. پیک های بسیار کوچکی پشت این پیک ها در انرژی های کمتر وجود دارد که ناشی از جذب انرژی به وسیله پلاسماست که انرژی آنها حدود چند الکترون ولت است. در کنار پیک های Al (2s) و Al (2p)، پیک های کوچکی وجود دارند که مربوط به آلومینیوم اکسید شده است که موقعیت مربوط به Al^{+3} و Al^+ در داخل شکل قبل مشاهده می شود.

انرژی پیوندی الکترون مدارهای داخلی یک اتم بستگی به محیط شیمیایی اطراف آن یا پیوند اتمی دارد. در کنار آنالیز سطح و آنالیز عنصری مواد به کمک XPS، با استفاده از اثر جابه جایی شیمیایی می توان اطلاعاتی در مورد محیط شیمیایی اطراف اتم به دست آورد. مقدار جابجایی شیمیایی در مواد گوناگون متفاوت است و می تواند از ۰.۵-۱۵ الکترون ولت تغییر کند.

۴-۵-۴ UPS : طیف سنجی فوتوالکترونی ماورا بنفش

طیف سنجی فوتوالکترون ماورا بنفش (UPS) یکی از روش های آنالیز سطح می باشد. اصول عملکرد این روش کاملاً شبیه به روش طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) می باشد با این تفاوت که در این روش بجای استفاده از پرتو ایکس از پرتو ماورا بنفش استفاده می شود. این روش نسبت به XPS بسیار حساستر می باشد به طوریکه وجود کمترین ناخالصی یا آلودگی بر روی سطح، طیف اتمی را تغییر می دهد. در UPS سطح ماده با استفاده از پرتو ماورا بنفش بمباران می شود. از آنجایی که انرژی پرتوها در این حالت از XPS کمتر است بنابراین فقط الکترون های لایه ظرفیت / رسانش، قابلیت فرار از ماده را پیدا می کنند. این فوتوالکترون ها با استفاده از یک طیف سنجی الکترونی مورد بررسی قرار می گیرند. از آنجایی که بیشتر خواص مواد با استفاده از چگالی این الکترون ها قابل توجه می باشد، بنابراین با استفاده از اطلاعات بدست آمده از این روش بسیاری از خواص مواد را میتوان پیش بینی و توجیه کرد.

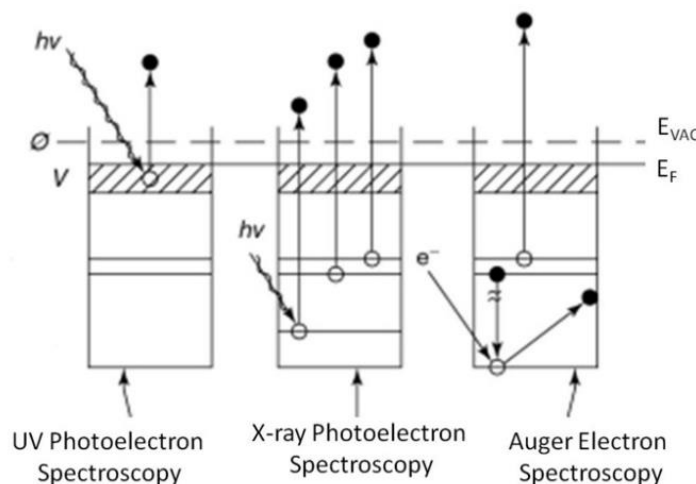
مقدمه:

امروزه تکنیک ها و ابزار بسیاری جهت مطالعه ی سطح و سطح مشترک مواد به وجود آمده است. یک دسته از این روش ها، روش های مبتنی بر طیف سنجی نشر الکترونی می باشد. در این دسته، مجموعه روش هایی قرار می گیرند که آنالیز ماده توسط اندازه گیری توزیع انرژی الکترون های نشر شده از سطح انجام می شود. این روش ها برای تعیین اجزای تشکیل دهنده ی ماده و یا ترکیبات شیمیایی کاربرد دارند و از آنجا که الکترون ها تنها از اعماق بسیار کم سطحی (حدود ۵nm) خارج می شوند آن ها را می توان در دسته روش های آنالیز سطحی قرار داد.

از تکنیک هایی که در این گروه قرار می گیرند می توان به روش های طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)، طیف سنجی الکترونی اوژه (AES, Auger Electron Spectroscopy) و طیف سنجی فوتوالکترون ماورا بنفش (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) اشاره کرد (شکل ۱). ناحیه ی هاشور خورده که با حرف V نشان داده شده است نمایانگر لایه ظرفیت اتم است EF،، انرژی سطح فرمی است و EVAC، نمایانگر انرژی سطح فضای تهی است (Vacuum level).

در مقایسه با XPS یا AES، UPS به طور کلی به عنوان یک روش تحلیلی برای شناسایی سطح مواد مطرح نمی شود. اما به هر حال این روش یک روش بسیار حساس به سطح می باشد، به طوریکه حتی وجود یک پوشش تک لایه (Monolayer) از مواد جذب شده یا آلودگی برای دگرگون کردن سیگنال های سطحی کافیت

مزیت اصلی روش UPS، توانایی منحصر به فرد این روش در مطالعه ساختار الکترونی طیف وسیعی از جامدات در ناحیه باند ظرفیت/ رسانش است. از دیگر ویژگی های این روش حساسیت سطحی بیشتر، قدرت تفکیک بهتر و امکان افزایش قدرت تفکیک فضایی است اغلب سازندگان دستگاه های AES یا XPS، UPS را بعنوان یک گزینه اضافی در کنار این دستگاه ها عرضه می کنند.



تصویر شماتیک دیاگرام سطوح انرژی نواری در سه روش مهم طیف سنجی

تاریخچه: بعد از توسعه روش XPS، توسط فیزیکدان سوئدی کای سیگبان (Kai Siegbahn) و همکارانش در سال ۱۹۵۶ که منجر به دریافت جایزه نوبل در سال ۱۹۸۱ گردید، مطالعات یک شیمی فیزیکدان به نام دیوید وارن ترنر (David Warren Turner) باعث گسترش روش UPS گردید. او در کالج سلطنتی لندن (Imperial College) و بعد از آن در دانشگاه آکسفورد روی طیف فوتوالکترونی مولکول های آزاد در فاز گازی بین سالهای ۱۹۶۲ تا ۱۹۶۷، مطالعه کرد و روش UPS را ارائه داد. پس از سال ۱۹۶۷، UPS به عنوان یک روش تجاری در دسترس عموم قرار گرفت.

عملکرد:

اصول عملکرد تکنیک UPS کاملاً شبیه XPS است. با این تفاوت که در این روش از پرتوهایی با انرژی کمتر برای تولید فوتوالکترون ها استفاده می شود. تولید پرتوها معمولاً توسط لامپ تخلیه ی الکتریکی هلیوم یا نئون انجام می شود تا پرتوهایی با انرژی:

$(16.8\text{eV})\text{Ne}$ ،

$(21.2\text{eV})\text{He I}$ ،

$(40.8\text{eV})\text{He II}$

و در صورت استفاده از تجهیزات ویژه، انرژی ۲۰۰ eV تولید شود.

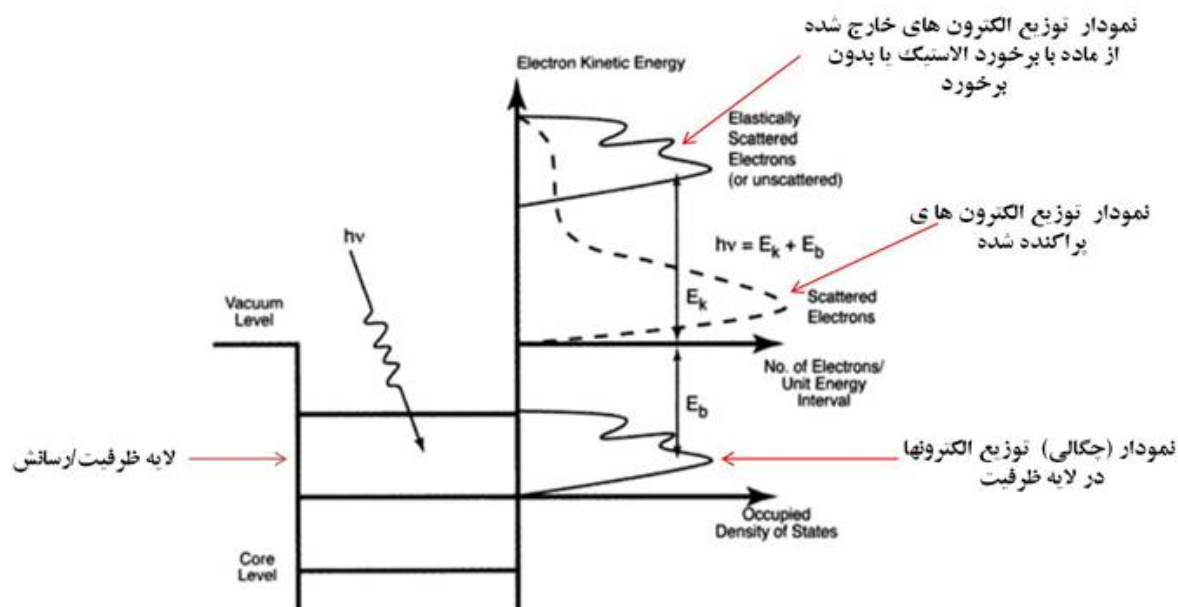
به دلیل اینکه پهنای باند ظرفیت/رسانش مواد به طور معمول در محدوده ۵-۱۰ eV قرار می گیرد این انرژی فوتونی برای کاوش ساختار درونی نوار ظرفیت/رسانش بسیاری از مواد کافیت. شکل ۲ تصویر شماتیکی از نشر فوتوالکترونی از لایه ظرفیت/رسانش، ناشی از برخورد فوتونی با انرژی $h\nu$ را نشان می دهد. فوتوالکترون های تولید شده به طور معمول در دو گروه اصلی قرار می گیرند. گروه اول الکترون هایی هستند که از بالاترین لایه اتمی خارج شده و هنگام خروج از اتم هیچ برخورد غیر

الاستیکی انجام نداده اند بنابراین انرژی از دست نمی دهند. در واقع با برخورد فوتون به الکترون های لایه ظرفیت مقداری از انرژی صرف کنده شدن الکترون ها می گردد (انرژی وابستگی) و از آنجا که الکترون ها برخورد غیرالاستیکی انجام نمی دهند تمام انرژی باقیمانده به صورت انرژی جنبشی ظاهر می گردد بنابراین انرژی وابستگی (binding energy) هر الکترون با استفاده از فرمول اینشتین و تقریب مرتبه اول به صورت زیر به انرژی جنبشی وابسته می گردد.

$$E_b = h\nu - E_k$$

این رابطه ممکن است به صورت کاملتری نیز بیان گردد. که w یا ϕ تابع کار طیف سنج می باشد.

$$E_b = h\nu - E_k - w(\phi)$$



تصویر شماتیک نشر فوتوالکترون از لایه ظرفیت / رسانش ناشی از برخورد فوتونی با انرژی $h\nu$

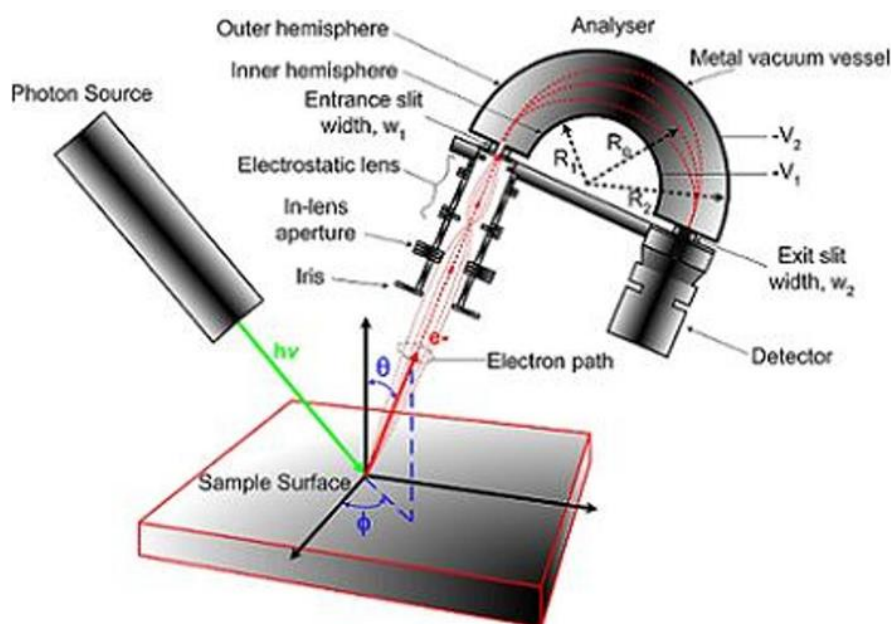
گروه دوم الکترون هایی که در طیف UPS مشاهده می گردند، الکترون های هستند که دارای یک یا چند برخورد غیرالاستیک بوده اند (به احتمال زیاد با الکترون های دیگر لایه ظرفیت) یا الکترون های ثانویه ای می باشند که انرژی کافی در حین برخورد را برای فرار از ماده کسب کرده اند. در بسیاری از طیف های UPS اثر این الکترون ها به صورت پیک هایی کم انرژی شبیه به توزیع ماکسول در زمینه مشاهده می گردد. متأسفانه در حال حاضر روش ثابت و مشخصی برای کاهش اثر پیک های ناشی از برخوردهای غیرالاستیک در زمینه وجود ندارد. اثر این پیک ها برای فوتون هایی با انرژی کمتر به مراتب بیشتر است. به این دلیل در برخی آزمایشگاه ها از $He\ 11$ با انرژی 40.8 eV یا یک منبع تابش سینکروترونی برای آزمایش UPS استفاده میشود. هدف کلی بسیاری از آزمایش های UPS جمع آوری اطلاعات در مورد توزیع الکترون ها در لایه ظرفیت / رسانش مواد می باشد. از آنجایی که این الکترون ها مسئول بسیاری از خواص شیمیایی، مغناطیسی، اپتیکی و مکانیکی مواد می باشند با جمع آوری اطلاعات کافی در مورد نوار الکترونی آنها، می توان موادی با خاصیت های ویژه را تولید کرد. همانند کاری که در مهندسی ساختار نواری (Band Structure Engineering) در صنعت میکروالکترونیک انجام می گیرد (می دانیم که به نیم رساناها در حالت خالص، نیم رسانای ذاتی می گویند که به دلیل هدایت الکتریکی پایین کاربرد چندانی در ساخت قطعات الکترونیکی ندارند در مهندسی ساختار نواری می توان با اضافه کردن اتم های ناخالصی، نیم رسانا را ناخالص کرد یا اصطلاحاً آلاید (به طور مثال افزودن آرسنیک یا بور به نیم رساناهای ژرمانیم یا سیلیسیم، نیم رسانای نوع n و p) این کار معمولاً برای افزایش رسانایی

الکتریکی انجام می شود. در واقع در این روش با افزودن اتم ناخالصی، توزیع الکترون ها در لایه ظرفیت / رسانش تغییر می کند و خاصیت مطلوب از ماده کسب می گردد)

روش: کمترین ابزار لازم برای انجام یک آزمایش UPS عبارتند از: الف) یک لامپ تخلیه الکتریکی. ب) یک آنالیزور انرژی الکترون (طیف سنج الکترونی) با قابلیت کار در محدوده الکترون هایی با انرژی ۵ تا ۱۵۰ eV و قدرت تفکیک بالا (حدود ۰.۰۲ eV) نمونه با سطحی تمیز در حد اتمی در محیط خلا بالا (به دلیل اینکه الکترون ها با انرژی حدود ۲۰ eV دارای طول پویش آزاد میانگین در حدود ۰.۵ nm می باشند این آزمایش به خلا بالا (حدود 10^{-6} - 10^{-10} Torr نیاز دارد) .

آنالیزورهای انرژی الکترون که به طور معمول برای XPS دستگاه استفاده می شود بر دو نوع است (CMA = Cylindrical Mirror Analyzer یا HSA = Hemispherical Sector Analyzer). تحلیل گر انرژی CMA دارای قدرت تفکیکی کمتر از HSA می باشد. از آنجایی که انرژی پرتو ماورا بنفش از پرتو ایکس کمتر است بنابراین قدرت تفکیک انرژی در طیف UPS از اهمیت بیشتری برخوردار است. لذا در دستگاه های UPS از تحلیل گر انرژی HSA استفاده می شود. این تحلیلگر انرژی با دیگر نام های (CHA = Concentric Hemispherical Analyzer یا SSA = Spherical Sector Analyzer) نیز شناخته می شود.

شکل زیر تصویر شماتیک دستگاه UPS، که کاملاً شبیه دستگاه XPS است را نشان می دهد. تحلیلگر انرژی که در تصویر نشان داده شده است از نوع HSA می باشد. این تحلیل گر انرژی شامل یک جفت نیم کره هم مرکز با فاصله ای برای عبور الکترون می باشد. بین نمونه و تحلیلگر به طور معمول لنز یا لنزهایی به مقاصد خاص قرار داده می شود. در اثر برخورد پرتو ماورا بنفش به اتم های نمونه الکترون های لایه ظرفیت / رسانش ماده کنده شده و به داخل طیف سنج الکترونی هدایت می شوند. محل قرار گرفتن نمونه مجهول در نزدیکی ورودی طیف سنج الکترونی است و الکترون های خروجی از سطح در ابتدای ورود به طیف سنج در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیم کره الکترواستاتیکی جمع می شوند. هدف از این کار جمع کردن فضایی الکترون هایی با انرژی های گوناگون در نقاط ورودی بخش نیم کره یا تفکیک کننده انرژی است. الکترون های خروجی از نمونه و در پی آن الکترون های جمع شده در قسمت ورودی دستگاه تفکیک کننده دارای انرژی های جنبشی گوناگون بوده و باید پیش از آنکه به آشکارساز الکترونی هدایت شوند از نظر مقدار انرژی تفکیک گردند. در بخش نیم کره ی طیف سنج الکترونی با اعمال میدان الکترواستاتیکی و تغییر شدت آن بر حسب مقدار انرژی جنبشی اولیه الکترون، انرژی کافی اضافی به الکترون داده می شود تا امکان رسیدن آن به آشکارساز، فراهم گردد. به عبارت ساده تر، الکترون های ورودی به نیم کره که دارای انرژی های گوناگونی هستند در یک میدان که به صورت مثبت در سطح پایینی نیم کره و به صورت منفی در سطح بالایی آن اعمال می شود (بین دو نیم کره اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال می گردد که پتانسیل نیم کره بالایی از نیم کره پایینی منفی تر است) امکان نجات و رسیدن به آشکارساز را بدون برخورد به دیواره نیم کره پیدا می کنند. بنابراین مقدار انرژی هر الکترون در طیف سنج الکترونی براساس شدت میدان الکترواستاتیکی اعمال شده برای گذر از مسیر نیم کره محاسبه می شود. آشکارساز در انتهای نیم کره قرار دارد و شدت یا جمعیت الکترون ها را تعیین می کند. الگو یا طیفی را که قسمت ثبت کننده دستگاه رسم می کند، تغییر شدت بر حسب انرژی جنبشی خواهد بود که در آن پیک های مربوط به حضور الکترون هایی که انرژی ویژه دارند دیده می شود .

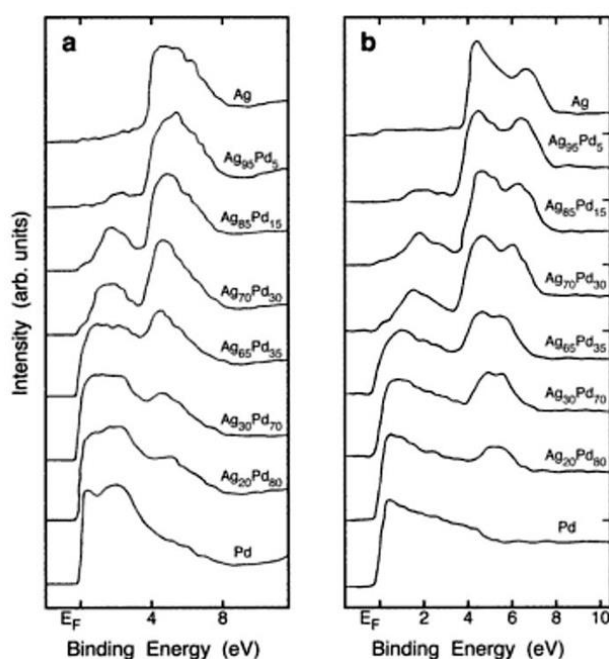


تصویر شماتیک دستگاه UPS

احتمال فرایند UPS، به تعداد الکترون ها در حالت اولیه خود $|i\rangle$ چگالی حالت های اشغال شده و تعداد جاهای خالی قابل دسترس در حالت انرژی برانگیخته $|f\rangle$ وابسته می باشد و به صورت زیر بیان می گردد:

$$| \langle f | r | i \rangle |^2$$

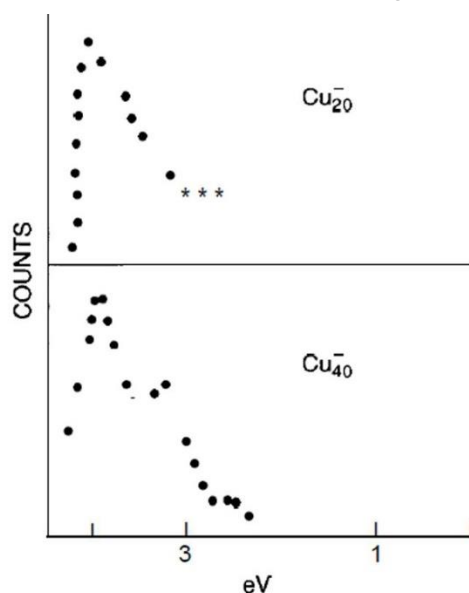
شکلزیر، طیف های مربوط به آلیاژ Ag/Pd است. همانگونه که مشاهده می شود این شکل نمایش خوبی از پهنای (bandwidth) و چگالی حالت های نوار رسانش را ارائه می دهد. با توجه به مطالب بیان شده طیف مربوط به ^{11}He با انرژی 40.8 eV برای مطالعه مناسب تر است. به عنوان یک کاربرد ساده مشاهده می گردد که با تغییر ترکیب آلیاژ Ag/Pd، انرژی نشر قوی فوتوالکترونی ناشی از لایه d تغییر می کند و با کاهش در صد Ag، انرژی این نشر قوی، به سمت لبه ی انرژی فرمی حرکت می کند بنابراین با توجه به همین جابجایی طیف الکترونی، می توان بسیاری از تغییرات رنگ و جذب اپتیکی ماده را با تغییر ترکیب در آلیاژ توجیه کرد.



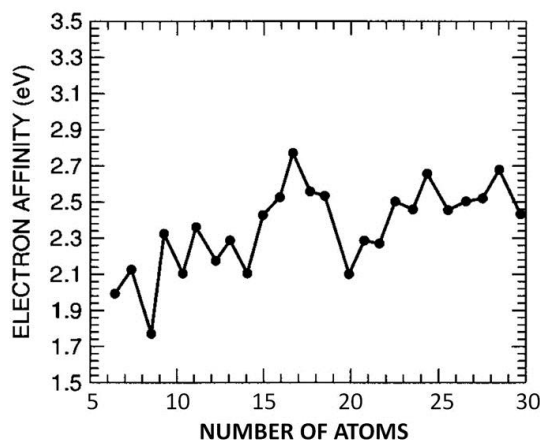
طیف UPS از سری آلیاژ Ag/Pd عکس چپ (a) ^{11}He (21,2 eV) و عکس راست (b) ^{11}He (40,8 eV)

از روش UPS برای مطالعه ساختار الکترونی نانوذرات نیز استفاده می شود. به دلیل اینکه خوشه ها (Cluster) دارای ترازهای انرژی گسسته اند، نتایج حاصل از UPS شامل مجموعه ای از قله هایی خواهد بود که فواصل آنها از هم متناظر با فاصله ی ترازهای انرژی خوشه است. شکل طیف UPS برای ترازهای خارجی خوشه های ۲۰ و ۴۰ اتمی فلز مس را نشان می دهد. واضح است که ساختار الکترونی در ناحیه ظرفیت با اندازه خوشه تغییر می کند. انرژی کوتاه ترین قله، الکترون خواهی (Electron affinity) خوشه است (الکترون خواهی، به صورت افزایش انرژی الکترونی خوشه، وقتی که یک الکترون به آن افزوده می شود، تعریف می گردد) شکل نموداری از الکترون خواهی اندازه گیری شده بر حسب اندازه ی خوشه های مس است که ماکزیمم هایی را در برخی اندازه ها نشان می دهد.

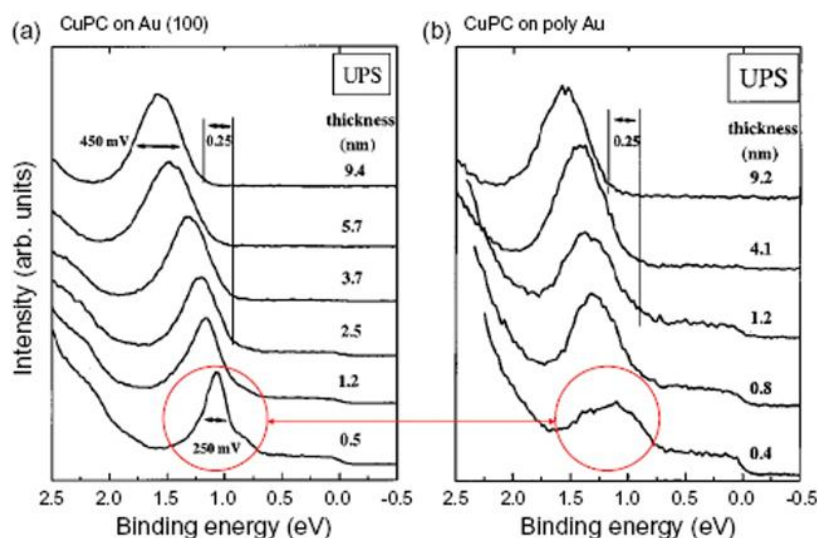
همانگونه که بیان شد، روش UPS روش بسیار حساسی می باشد لذا از این روش به منظور مطالعه فصل مشترک در پوشش ها نیز می توان استفاده کرد. به طور مثال در طیف UPS شکل، تغییرات قابل توجه پهنای HOMO یا Highest Occupied Molecular Orbital) نیم رسانای آلی CuPC روی زیر لایه های مختلف طلا به وضوح قابل تشخیص است. در پایان می توان گفت از آن جهت که ساختار الکترونی لایه ی ظرفیت مواد، عامل بسیاری از رفتار مواد می باشد، روش UPS طیف های بسیار دقیق و حساسی برای مطالعه این ساختارها و خصوصیات مواد در اختیار ما قرار می دهد.



طیف فوتوالکترون UV در ناحیه ی نوار ظرفیت برای نانوذرات مس دارای ۲۰ و ۴۰ اتم.



نمودار اندازه گیری شده ی الکترون خواهی مس، بر حسب اندازه ی نانوذره.



تغییرات پهنای HOMO نیم رسانای CuPC روی زیر لایه های متفاوت طلا .

کاربردها: • اندازه گیری آزمایشگاهی میزان انرژی اوربیتال مولکولی و مقایسه آن با میزان محاسبه شده تئوری با استفاده از شیمی کوانتومی. • مطالعه مواد جذب سطحی شده (پوشش ها و آلودگی ها) و بررسی پیوند آنها. • اندازه گیری تابع کار مواد. • بررسی توزیع الکترون ها در لایه ی ظرفیت/رسانش مواد و بررسی خواص مواد.

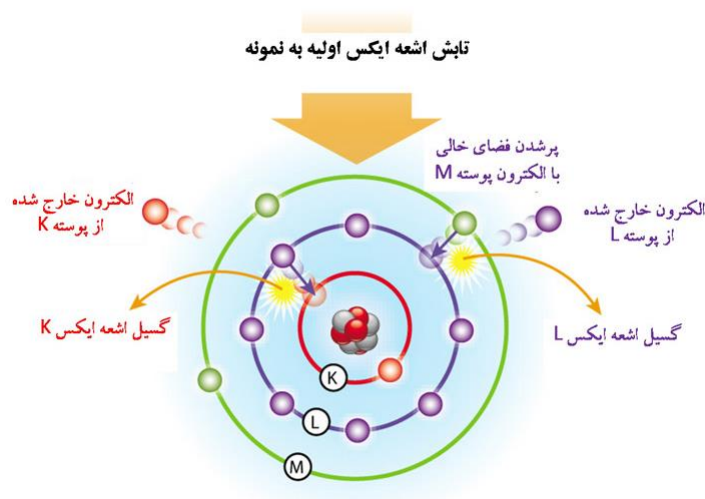
۴-۵-۵: طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس XRF

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

طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس، (XRF=X-ray Fluorescence Spectroscopy)، از روش های آنالیز عنصری است که به دلیل سرعت بالای آنالیز در بعضی از صنایع دارای اهمیت است. در این روش، اشعه ایکس به نمونه می تابد و در اثر برانگیختن اتم ها و انتقال الکترونی در لایه های مختلف اتم، اشعه ایکس ثانویه، تولید می شود که با تعیین طول موج (انرژی) اشعه ایکس ثانویه که مشخصه اتم است؛ می توان عناصر موجود در نمونه مورد نظر را شناسایی کرد.

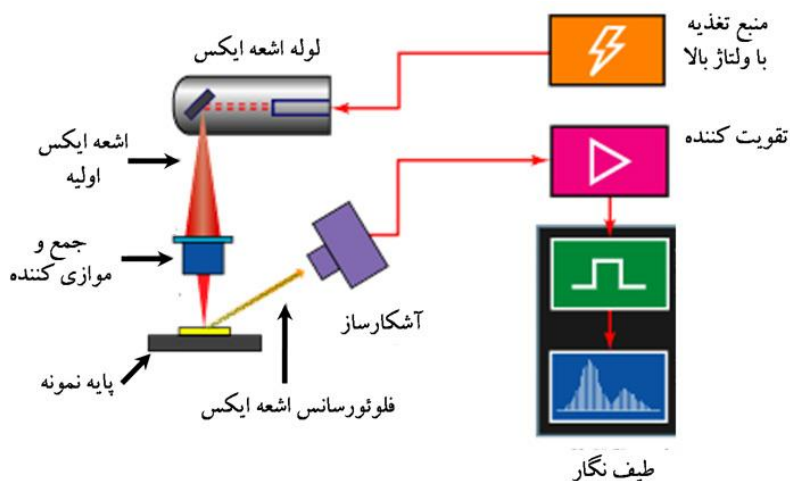
با استفاده از این تکنیک، می توان آنالیز عنصری را به صورت کیفی و تا حدودی کمی به خصوص در مورد نمونه های معدنی، باستانی، زمین شناسی، کانی ها، سنگ ها، شیشه، سیمان، سرامیک ها و آلیاژهای فلزی انجام داد که رد یابی عناصر از سدیم تا اورانیوم را ممکن می سازد که دقت آن برای عناصر سنگین بیشتر است.

اساس کار طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس: در XRF، اشعه ایکس اولیه در لوله تنگستن - مولیبدن یا کروم تولید می شود. اشعه ایکس خروجی از لوله، در اثر برخورد با نمونه و بمباران آن، الکترون های مدارهای داخلی اتم را آزاد می کند و فضاهای خالی در پوسته الکترونی اتم ها ایجاد می شود که این فضاهای خالی معمولاً با الکترون هایی که در سطح انرژی بالاتر قرار گرفته اند؛ پر می شوند. در اثر گذار الکترون از سطح انرژی بالاتر به سطح انرژی پایین تر، اشعه ایکس ثانویه (فلوئورسانس) تولید می شود که مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است و به این ترتیب شناسایی عناصر مختلف صورت می گیرد. شکل زیر تولید اشعه ایکس ثانویه k و L را در اثر انتقال الکترونی نشان می دهد.



اجزای تشکیل دهنده طیف نگار فلوئورسانس اشعه ایکس

دستگاه XRF معمولاً از منبع انرژی با ولتاژ بالا، لوله تولید کننده اشعه ایکس، نگهدارنده نمونه، توازن دهنده های طیف های تابشی حاصل از نمونه، بلور فلورسیدیم یا بلورهای دیگر، توازن دهنده های طیفی بعد از عبور از بلور فلورسیدیم، دستگاه شمارش برای اندازه گیری شدت اشعه ایکس با طول موج های مختلف برای عناصر گوناگون، ثبت کننده قوی و تقویت کننده الکترونی تشکیل شده است. شکل زیر طرح واره ای از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس را نشان می دهد.



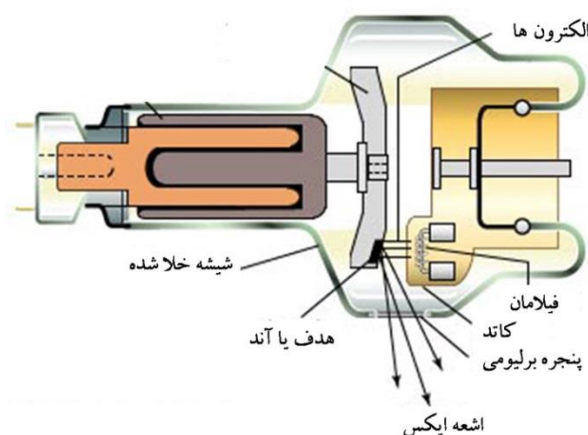
طرح واره دستگاه XRF

نمونه با استفاده از اشعه ایکس اولیه ی تولید شده در لوله اشعه ایکس، بمباران می شود و انتقال الکترونی انجام و اشعه ایکس ثانویه که پرتو مشخصه عنصرهای موجود در نمونه مجهول است؛ تولید می شود. این اشعه ایکس ثانویه، پس از عبور از جمع کننده (Collimator)، به سمت بلوری که در بخش آشکارساز قرار دارد؛ هدایت می شود. جمع کننده متشکل از چند ورقه ی موازی است که با جمع و موازی کردن اشعه ایکس، آن را وادار به حرکت موازی و برخورد با زاویه ی مشخص به بلور می کند. اشعه برخورد کننده به بلور در واقع گستره ای از طول موج ها را داراست که هر یک به یک عنصر تعلق دارد. بنابراین، پیش از ارسال گستره طول موج ها به آشکارساز بایستی با استفاده از بلور، تفکیک شوند. بلور آنالیز کننده، بر اساس رابطه براگ منجر به پراش هر یک از طول موج ها در زاویه ی مشخصی می شود و سپس این طول موج های پراشیده، به آشکارساز فرستاده می شوند. از آن جایی که در هر زاویه، یک طول موج ویژه در رابطه براگ صدق می کند؛ با پراش یک طول موج، بقیه ی طول موج ها در فضای اطراف بلور پخش شده و از بین می روند. سپس، اشعه ایکس تفکیک شده، پس از عبور از جمع کننده ی ثانویه، به داخل آشکارساز هدایت می شود. آشکارساز و جمع کننده بر روی یک دایره هستند و بلور در مرکز آن قرار دارد. در

آشکارساز، شدت اشعه ایکس ثانویه برای هر طول موج تعیین می شود و در نهایت اطلاعات به دست آمده به قسمت ثبت کننده فرستاده می شود.

منابع اشعه ایکس

در XRF، از لوله های گوناگونی استفاده می شود تا اشعه ایکس با شدت زیاد برای برانگیختگی همه عنصرهای موجود در نمونه مجهول را تولید کند. تفاوت این لوله ها در توان استفاده شده در لوله، نوع سرمایش و محل قرار گرفتن پنجره برلیومی است. این پنجره از جنس برلیوم ساخته می شود که در برابر اشعه ایکس شفاف است و اشعه ایکس تولید شده می تواند از آن عبور کند. این پنجره ی خروجی می تواند در دیواره و یا در انتهای لوله قرار داشته باشد. آند به صورت یک لایه ی نازک بر روی پنجره ی برلیومی قرار دارد. جنس آند یا هدف (Target) معمولاً تنگستن، گرم، مولیبدن یا رنیوم است. شکل ۳، طرح واره ای از لوله اشعه ایکس را نشان می دهد.



طرح واره لوله تولید اشعه ایکس اولیه

تحلیلگر انرژی

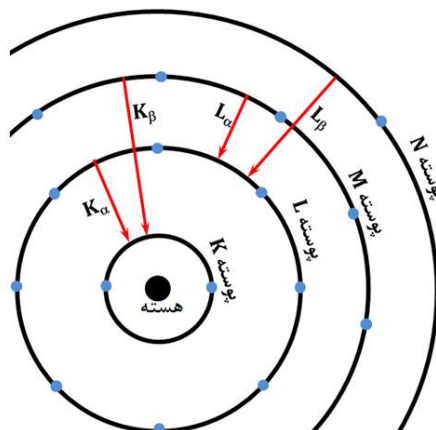
اشعه ایکس ثانویه گستره ای از فوتون ها با انرژی های گوناگون را شامل می شود که برای تفکیک فوتون ها بر حسب انرژی آنها، از بلورهای تحلیلگر و پدیده ی پراش اشعه ایکس استفاده می شود تا بر اساس رابطه براگ، $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، عددی صحیح، λ طول موج، d فاصله بین صفحات بلور تحلیلگر و θ زاویه ی پراش است) فوتون های هم انرژی در زاویه های مشخصی پراشیده و از یکدیگر جدا شوند. معمولاً بلورهای تحلیلگر از جنس فلورید سدیم اند و برای شناسایی عناصر از پتاسیم تا اورانیوم به کار برده می شوند. از بلور تحلیلگر ژرمانیوم نیز برای شناسایی عناصر، از فسفر تا کربن استفاده می شود.

نمونه مجهول

در کارهای پژوهشی، استفاده از دستگاه XRF برای انجام آنالیزهای کیفی که بی نیاز از نمونه های استاندارد است؛ پیشنهاد می شود. نمونه استاندارد نمونه ای است که عناصر تشکیل دهنده و مقدار آنها مشخص و معین است. نمونه مورد مطالعه و نمونه استاندارد بایستی از نظر روش آماده سازی و یکنواخت و مسطح بودن سطح یکسان باشند تا نتایج XRF از دقت لازم برخوردار باشد. مهم ترین عناصری که به وسیله XRF اندازه گیری می شود عبارتند از آلومینیوم، کلسیم، سدیم، پتاسیم، آهن، کرم، تیتانیوم، منگنز، سیلیکون و گوگرد است که نتایج حاصل از سنجش عناصر به صورت اکسیدهای عناصر بیان می شود. در XRF های متداول، عناصر سبکتر از سدیم با عدد اتمی ۱۱ قابل شناسایی نیستند.

اشعه ایکس ثانویه ای که از هر عنصر گسیل می شود؛ بر اساس انتقال های الکترونی می تواند به صورت طول موج های مختلفی با نمایش K_{α} ، K_{β} ، L_{α} ، L_{β} ظاهر شود که مشخص کننده سطوح الکترونی حاصل از جابه جایی الکترون ها است

خطوط طیفی K_α و K_β معمولاً بهترین خطوط برای سنجش عیار عناصر است در حالی که برای عناصر سنگین مانند مس، روی و سرب از خطوط L_α و L_β استفاده می شود.

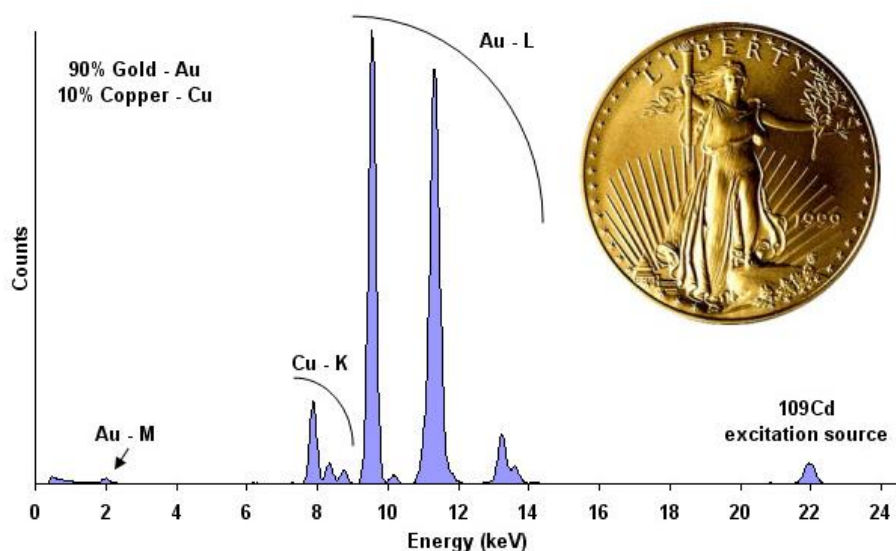


انتقال های الکترونی گوناگون که منجر به تابش اشعه ایکس می شود.

بخشی از اشعه مشخصه (فلوئورسانس) که از نمونه گسیل شده است؛ در مسیر حرکت خود به وسیله اتم های دیگر نمونه، بلور تحلیلگر انرژی (طول موج)، پنجره ورودی آشکارساز و یا مولکول های هوا جذب خواهد شد که شناسایی عناصر سبک که فلوئورسانس مشخصه آنها طول موج بلند دارد را با مشکل مواجه می کند (جذب اشعه ایکس متناسب با توان سوم طول موج است). خروج هوا از فضای طیف نگار، استفاده از بلورهایی که میزان جذب اندک دارند و استفاده از آشکارسازهایی که پنجره ی نازک آنها برلیومی است؛ به کاهش میزان جذب فلوئورسانس کمک می کند. امروزه به کمک دستگاه های XRF اصلاح شده و فراهم آوردن شرایط مناسب می توان عناصر تا عدد اتمی ۵ را نیز شناسایی کرد.

طیف فلوئورسانس اشعه ایکس

آنچه دستگاه XRF به عنوان طیف رسم می کند، تغییر شدت بر حسب انرژی است که طیف فلورسانس اشعه ایکس سکه نمایش داده شده، در شکل ۵ مشاهده می شود. پیک ها مربوط به فلوئورسانس مشخصه ی عنصرهای گوناگون موجود در نمونه است که نشان می دهد این سکه از عنصرهای طلا و مس تشکیل شده است و آنالیز کمی که انجام شده است بیانگر حضور ۹۰٪ طلا در این سکه است. به طور معمول برای هر عنصر، پیک K و برای عنصرهای سنگین K و L در الگو مشخص می شود.



طیف XRF سکه طلا نمایش داده شده

کاربردها

روش XRF به دلیل سرعت بالا، دقت زیاد و استقلال از وابستگی به شخص آنالیز کننده، جایگزین مناسبی برای سایر روش های آنالیز شیمی در شناسایی مواد است. کاربرد اصلی دستگاه XRF در صنایعی مانند فولاد و سیمان است. در این صنایع، سرعت بالای آنالیز برای تنظیم ترکیب؛ و قرار گرفتن عنصرهای موجود در نمونه در گستره ی کوچک و مشخص، استفاده از XRF را سودمند کرده است. زیرا محدود بودن عناصر موجود در نمونه-ی مجهول و گستره تغییر آنها، باعث می شود که بتوان از منحنی های کالیبراسیون با اطمینان بیشتری استفاده کرد. این روش به عنوان مکمل مطالعات کانی شناسی و متالوگرافی در بررسی های باستان شناسی و حفاظت از آثار استفاده می شود.

در لایه های نازک، رابطه میان شدت، ترکیب و ضخامت از قوانین تئوری محاسبه شده اند که از XRF می توان برای تعیین دقیق ترکیب و ضخامت لایه ی نازک استفاده کرد.

۴-۶ آنالیز ساختاری

۴-۶-۱ پراش الکترونیهای کم انرژی (LEED)

برای آنالیز ساختاری مواد، تکنیک های مختلفی وجود دارد. یکی از این تکنیک ها پراش الکترونیهای کم انرژی (LEED) است که برای بررسی سطح مواد رسانا و نیم رسانا استفاده می شود. از آنجا که در این روش از الکترون های کم انرژی در حدود ۲۰-۲۰۰ الکترون ولت استفاده می شود بنابراین از الگوی پراش می توان اطلاعات مناسبی از قبیل تقارن و تناوب سطح (آنالیز کیفی) و همچنین موقعیت های اتمها در سطح (آنالیز کمی) به دست آورد. در این مقاله آنالیز کیفی و کمی پراش LEED را بررسی میشود.

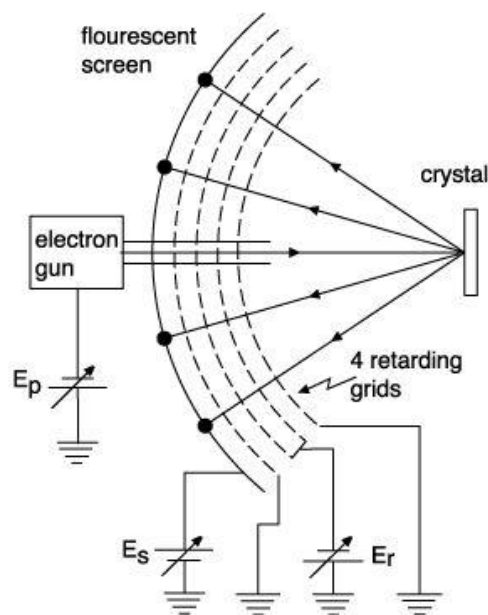
در مقایسه با اشعه ایکس که برای آنالیز نمونه های بالک (توده ای) مورد استفاده قرار می گیرد، الکترونیهای کم انرژی برای آنالیز ساختار سطح مواد رسانا و نیم رسانا استفاده می شود. دلیل این موضوع این است که اولاً مسیر آزاد میانگین برای چنین الکترون های با انرژی پایین، کوچک است و ثانیاً طول موج دوبروی الکترون $\lambda = h/p$ در حد فواصل موجود در بلور است. بنابراین وقوع پدیده پراش با استفاده از این الکترونیهای کم انرژی قابل پیش بینی است.

اولین آزمایش LEED از نمونه های نیکل تک کریستالی، توسط دیویسون و گرمر در سال ۱۹۲۷ انجام شد. با این وجود مشخصه یابی ساختار به صورت کمی، با استفاده از الکترون ها به جای اشعه ایکس مشکلاتی را موجب می شود، برای مثال برهم کنش الکترون ها با جامد خیلی شدیدتر از برهمکنش اشعه ایکس با آن است.

پراش الکترونیهای کم انرژی (LEED) به دو روش زیر مورد بررسی قرار می گیرد: الف- بررسی کیفی: در این روش از الگوی پراش موجود، اطلاعاتی در مورد تناوب و تقارن سطح به دست می آید. ب- بررسی کمی: که در آن شدت پرتوهای پراش یافته به صورت تابعی از انرژی پرتو الکترونی فرودی ثبت می شوند. منحنی به دست آمده، منحنی جریان-ولتاژ (I-V) نامیده می شود. از مقایسه این منحنی با منحنی جریان-ولتاژ حاصل از تئوری، اطلاعات دقیقی مانند موقعیت های اتم ها به دست می آید.

جزئیات آزمایش

شکل زیر، یک دستگاه LEED را نشان می دهد که در اکثر آزمایشگاه های مهندسی سطح یافت می شود. این دستگاه از دو قسمت اصلی تشکیل شده است: ۱) تفنگ الکترونی که الکترونیهای تکفام (تک انرژی) تولید می کند و ۲) سیستم آشکارساز که فقط الکترونیهای را که به صورت کشسان پراکنده شده اند، آشکار می کند.



یک سیستم LEED

نحوه کار تفنگ الکترونی به صورت زیر است. به طور خلاصه، در تفنگ الکترونی الکترونهاى تک انرژی توسط یک فیلمان کاتدی که در پتانسیل منفی و از مرتبه ۱۰ تا ۶۰۰ ولت نسبت به نمونه قرار دارد گسیل می شوند. سپس الکترونهاى خروجی، شتاب دار می شوند و توسط الکترودهایی که همانند لنزهای الکترونی عمل می کنند به صورت یک پرتو با عرضی در حدود ۰,۱-۰,۵ میلی متر متمرکز می شوند. به همین دلیل معمولاً سطح مورد بررسی از لحاظ ابعادی باید در ابعاد پرتو تفنگ الکترونی باشد. اما آشکارساز شامل چهار توری فلزی با اختلاف پتانسیل های متفاوت به همراه یک صفحه فلوئورسان است. توری اول (از سمت راست) در پتانسیل صفر قرار دارد تا یک محوطه بدون میدان الکتریکی را در اطراف نمونه موجب شود. ولتاژ دو توری بعدی به حدی است که از عبور تمام الکترون هایی که به صورت غیرکشسان پراکنده شده اند، جلوگیری می کند. در نهایت الکترونهايي که به صورت کشسان پراکنده شده اند از توری چهارم که در پتانسیل صفر قرار دارد عبور می کنند و به سمت صفحه فلوئورسان که در پتانسیل مثبت قرار دارد شتاب می گیرند. انرژی الکترونهاى فرودی در محدوده بین ۲۰ تا ۲۰۰ الکترون ولت قرار دارد



دستگاه LEED

مبانی LEED

بر طبق دوگانگی ذره-موج دوبروی، باریکه الکترون ها را می توان به صورت امواج الکترونی در نظر گرفت که به طور عمودی به نمونه برخورد می کند. این امواج توسط نواحی با چگالی بالای الکترون جایگزیده، یا همان اتم های سطحی پراکنده خواهند شد. بنابراین می توان این نواحی را به صورت نقاطی که امواج را پراکنده میکند، در نظر گرفت.

طول موج الکترون بر طبق رابطه دوبروی برابر است با:

$$\lambda = h/p$$

که در آن p اندازه حرکت الکترون است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$p = m.v = (2mE_k)^{1/2} = (2m.e.V)^{1/2}$$

m جرم الکترون بر حسب کیلوگرم v سرعت بر حسب متر بر ثانیه E_k انرژی جنبشی e بار الکترون V ولتاژ شتاب دهنده
لذا طول موج برابر می شود با:

$$\lambda = h/(2m.e.V)^{1/2}$$

که در آن h ، ثابت پلانک می باشد و مقدار آن برابر است با:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$$

از رابطه بالا، محدوده طول موج الکترون های فرودی در حد فواصل اتمی به دست می آید که یک شرط لازم برای

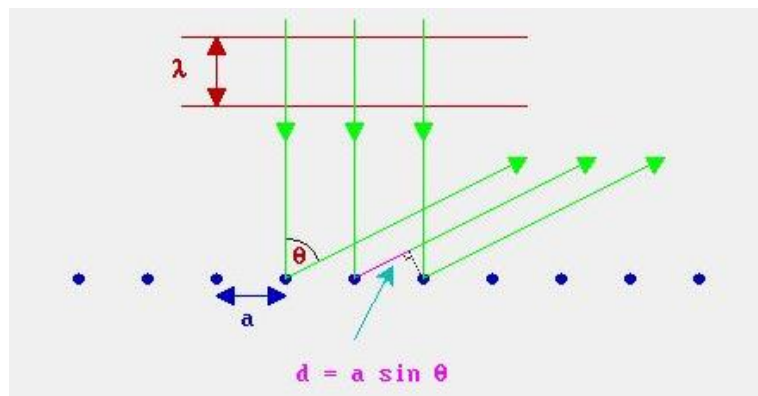
مشاهده اثرات پراش مربوط به ساختار اتمی است.

بررسی پراش الکترونهاى کم انرژی LEED

بررسی کیفی LEED

ساده ترین حالت ممکنى که مى توان درنظر گرفت این است که در آن یک پرتو الکترونى به زنجیری یک بعدی از اتمها

با فواصل اتمی a به صورت عمود برخورد می کند.



برخورد پرتو الکترونى با سطح نمونه

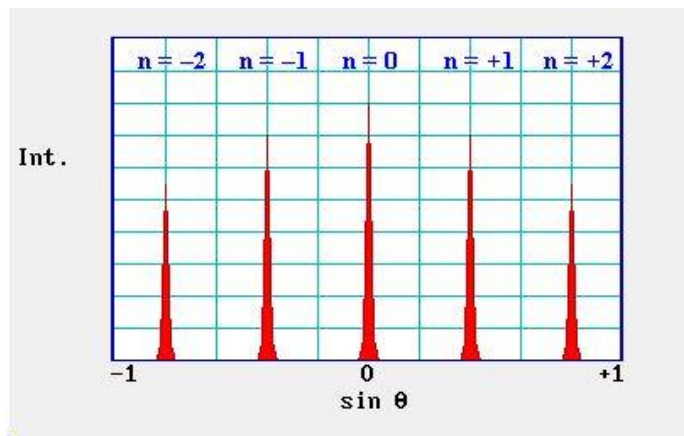
از آنجا که اختلاف راه نوری دو پرتو خروجی مجاور برابر $a \sin \theta$ است، a ، ثابت شبکه) تداخل سازنده زمانی رخ

خواهد داد که اختلاف راه آنها برابر مضرب صحیحی از طول موج باشد (معادله براگ) یعنی:

$$d = a \sin \theta = n\lambda, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

برای دو مرکز پراکننده، شدت به آرامی بین صفر (وقتی که $d = (n + \frac{1}{2})\lambda$) و یک مقدار بیشینه (وقتی که $d = n\lambda$) تغییر

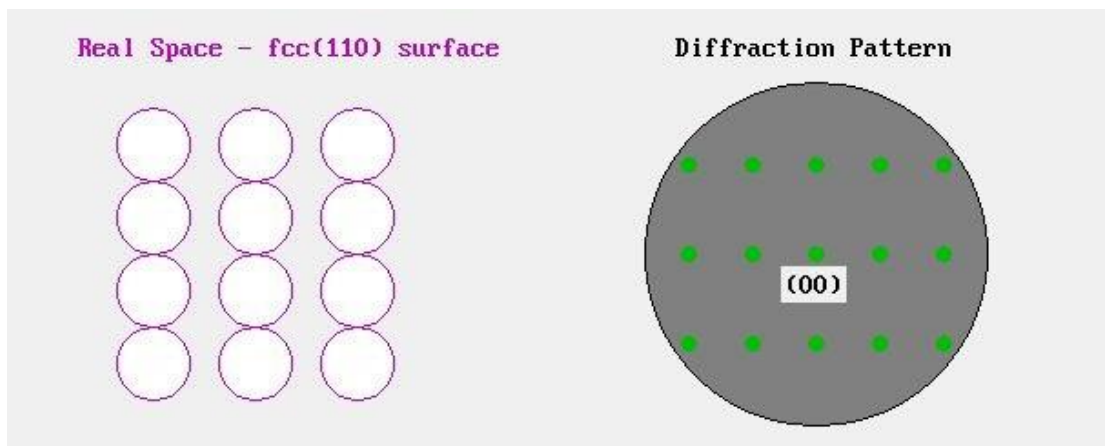
میکند. شکل زیر نمونه ای از شدت پراش یافته را بر حسب زاویه فرودی نشان می دهد.



نمودار شدت بر حسب زاویه برای یک نمونه خاص ابعادی

با تعمیم مدل یک بعدی به مدل دو بعدی می توان گفت که به طور کلی تمام الگوهای پراش سطحی دارای تقارنی هستند که نشان می دهد که ساختار سطح نسبت به مرکز خود متقارن است. هم چنین این الگوهای پراش، رابطه معکوسی، هم با ریشه دوم انرژی الکترون و هم با اندازه سلول واحد دارند.

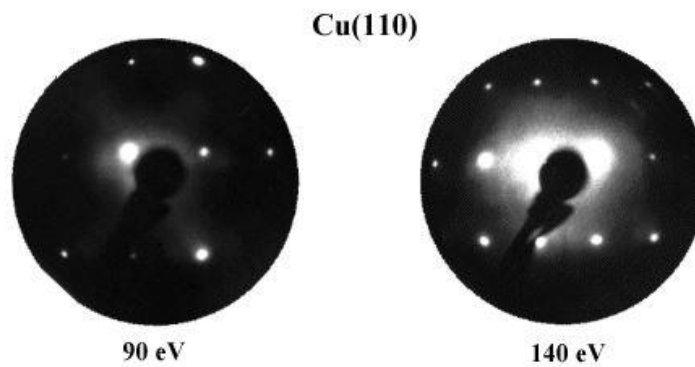
برای مثال الگوی LEED یک سطح fcc(100) در شکل زیر نشان داده شده است. در این شکل ساختار اتمی سطح در سمت چپ نشان داده شده است. پرتو الکترونی اولیه به صورت عمود بر صفحه کاغذ به سطح برخورد می کند و الکترونها پراکنده شده به طرف عقب برمی گردند. تصویر سمت راست، الگوی پراش الکترونها برگشتی را بر روی صفحه فلوئورسان نشان می دهد.



الگوی LEED یک سطح fcc(100)

الگوی پراش، همان تقارن مستطیلی سطح زیرلایه مورد بررسی را نشان می دهد با این تفاوت که به دلیل وابستگی معکوس به پارامتر شبکه (رابطه ۵)، اندکی در جهت های مخالف کشیده تر شده است. این الگو همچنین نسبت به پرتو مرکزی یعنی (۰۰) متقارن است. این نقطه مرکزی از پرتویی حاصل شده که به طور عمود بر سطح برخورد کرده و دوباره در همین مسیر به سمت عقب پراکنده شده است (یعنی حالت $n=0$ در مدل یک بعدی). در الگوی پراش بالا، سه حالت $n=0, 1, 2$ قابل مشاهده است.

$$\sin \theta \propto \frac{1}{a}$$



الگوی LEED صفحه Cu(100)

یک روش مناسب برای بررسی الگوهای پراش LEED، استفاده از مفهوم فضای وارون است. به عبارت دیگر الگوی پراش مشاهده شده، نمایشی از شبکه وارون ساختار سطح مورد بررسی است. به طور کلی شبکه وارون با بردارهای شبکه خود مشخص می شود. اگر سطح زیرلایه مورد بررسی دارای ماده جاذب خاصی نیز باشد، بردارهای شبکه وارون به صورت زیر است:

$$a_1^*, a_2^* \text{ (برای زیرلایه) و } b_1^*, b_2^* \text{ (برای ماده جاذب)}$$

ابتدا فقط زیر لایه بررسی می شود. از فیزیک حالت جامد، بردارهای شبکه مستقیم (فضای واقعی) و شبکه وارون با روابط زیر به هم مربوط می شوند:

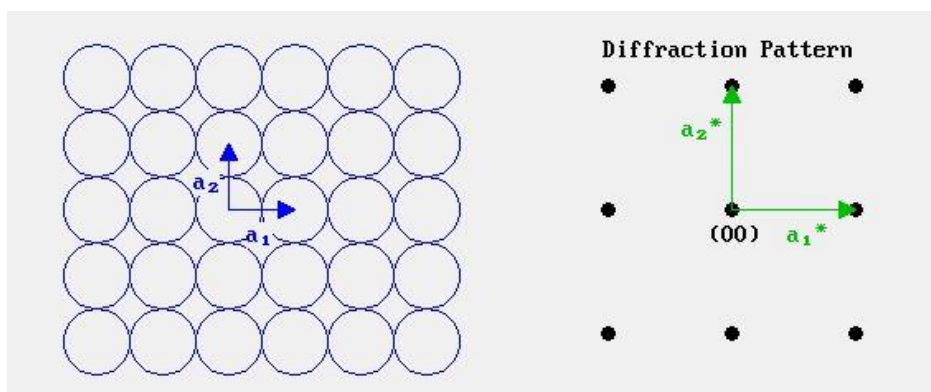
$$a_1 \cdot a_2^* = a_1^* \cdot a_2 = 0$$

$$a_1 \cdot a_1^* = a_2 \cdot a_2^* = 1$$

به عبارت دیگر a_1 عمود بر a_2^* و a_2 عمود بر a_1^* است. رابطه معکوسی بین a_1 و a_1^* (و همچنین بین a_2 و a_2^*) به صورت رابطه (۸) که در آن A زاویه بین دو بردار a_1 و a_1^* می باشد، وجود دارد.

$$|a_1| = 1/(|a_1^*| \cos A)$$

همین حالت در مورد بردارهای شبکه وارون ماده جاذب نیز صادق است. برای روشن تر شدن موضوع به مثال زیر پرداخته می شود. مثال- ساختار fcc(100) و الگوی پراش متناظر (شبکه وارون) آن مطابق شکل بعد، در نظر گرفته می شود.

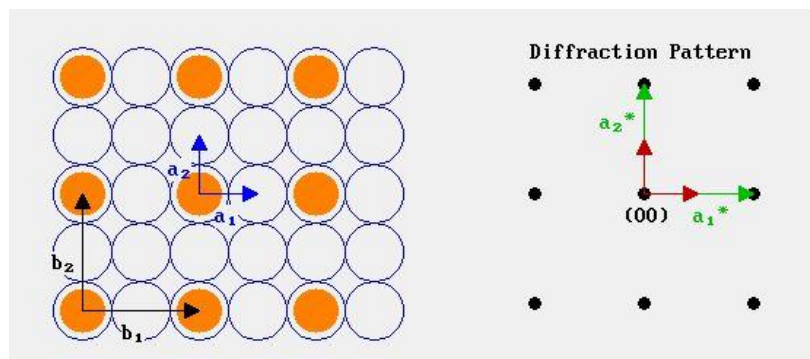


شبکه زیر لایه fcc(100) و تعیین الگوی پراش متناظر

در جدول نشان داده شده است که چگونه بردارهای شبکه وارون از روی بردارهای شبکه مستقیم تعیین می شود. مراحل تعیین بردارهای شبکه وارون از روی شبکه مستقیم

a_1^* باید بر a_2 عمود باشد	a_2^* باید بر a_1 عمود باشد
a_1^* با a_1 موازی است	a_2^* با a_2 موازی است
زاویه A، بین a_1^* و a_1 برابر با صفر است	زاویه A، بین a_2^* و a_2 برابر با صفر است
بنابراین، $ a_1^* = 1/ a_1 $	بنابراین، $ a_2^* = 1/ a_2 $
اگر $ a_1 = 1$ قرار دهیم، لذا $ a_1^* = 1$ واحد	اگر $ a_2 = 1$ واحد، لذا $ a_2^* = 1$ واحد

حال ماده جاذب را با توزیع شکل ۸، بر روی زیرلایه در نظر گرفته و فرایند بالا، در مورد بردارهای شبکه مستقیم و وارون تکرار می شود.

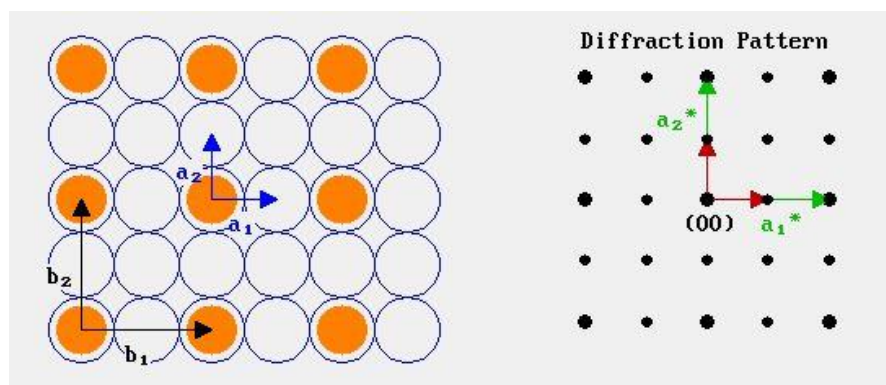


شبکه $fcc(100)$ همراه با ماده جاذب (به رنگ نارنجی) و تعیین الگوی پراش متناظر

همانند حالت قبل مراحل زیر، برای تعیین بردارهای شبکه وارون از روی بردارهای شبکه مستقیم در حضور ماده جاذب انجام می شود. مراحل تعیین بردارهای شبکه وارون از روی شبکه مستقیم برای حالت با جاذب:

b_1^* باید بر b_2 عمود باشد	b_2^* باید بر b_1 عمود باشد
b_1^* با b_1 موازی است	b_2^* با b_2 موازی است
زاویه B، بین b_1^* و b_1 برابر با صفر است	زاویه B، بین b_2^* و b_2 برابر با صفر است
بنابراین، $ b_1^* = 1/ b_1 $	بنابراین، $ b_2^* = 1/ b_2 $
اگر $ b_1 = 2 a_1 = 2$ واحد، لذا $ b_1^* = 1/2$	اگر $ b_2 = 2 a_2 = 2$ واحد، لذا $ b_2^* = 1/2$

در نهایت الگوی پراش در حضور ماده جاذب به صورت شکل بعد خواهد بود.

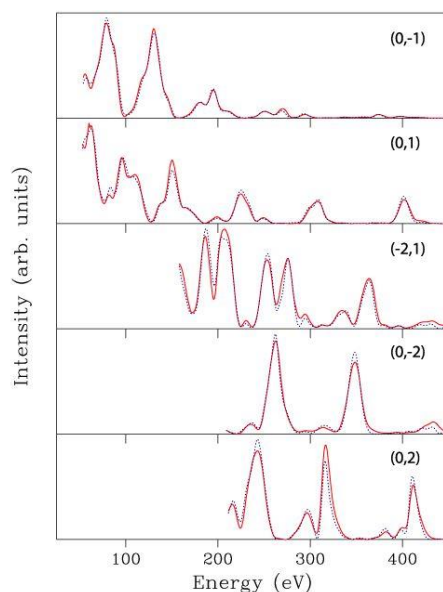


شبکه $fcc(100)$ همراه با ماده جاذب (به رنگ نارنجی) و الگوی پراش متناظر نهایی

بررسی کمی LEED: همانطور که در بخش قبل دیده شد، اطلاعاتی نظیر تناوب و تقارن سطح را میتوان از روی الگوی پراش LEED به دست آورد. ولی برای کسب اطلاعات دقیق تری چون موقعیت اتمها در سطح، بایستی به آنالیز کمی LEED متوسل شد.

این روش، اندازه گیری شدت پرتوهای پراش یافته بر حسب تابعی از انرژی نقاط روشن و نیز برازش منحنی (fitting) آن با منحنی حاصل از مدلسازی رایانه ای سطح مورد نظر، را شامل می شود. اگر برازش مناسبی حاصل نشد، ساختار مدل را تغییر می دهند تا نهایتاً برازش مناسبی حاصل شود.

مراحل مدلسازی منحنی I-V به صورت زیر است: ۱- ساختاری، مجسم می شود. برای مثال می توان اتم های پراکننده را به صورت کره های مجزا در نظر گرفت. ۲- پتانسیل برهمکنش الکترون-اتم تعیین می گردد. برای حالت خاص اتم های کروی می توان تقریب موسوم به پتانسیل موفین-تین را به عنوان پتانسیل اندرکنشی استفاده کرد. این تقریب، پتانسیل اطراف کره ها را به صورت کروی و سایر نقاط را ثابت در نظر می گیرد. ۳- پتانسیل برهمکنش الکترون با سطح و هم چنین پتانسیل درونی (نوعاً در حدود ۱۰ الکترون ولت) تعیین می شود. ۴- سطح مقطع برخورد و تغییر فاز، با استفاده از روابط پراکندگی مکانیک کوانتومی محاسبه می شود. ۵- شدتهای پرتوپراش یافته، در یک مدل پراکندگی چندگانه با حل معادله موج شرودینگر محاسبه میگردد. ۶- نتایج با آزمایش مقایسه می شود. در صورت لزوم مراحل دوباره و با فرض ساختاری جدید (مثلاً تغییر پتانسیل) شروع میگردد تا منحنی مناسبی نظیر منحنی مربوط به آزمایش حاصل شود. شکل زیر نمونه ای از برازش منحنی تجربی I-V و منحنی مدلسازی شده سطح Al(۱۱۱) را نشان میدهد.



- همخوانی مناسب منحنی I-V آزمایش با مدلسازی برای سطح Al(۱۱۱) منحنی تو پر (قرمز رنگ) داده های تجربی را نشان می دهد.

چنانچه محاسبات با دقت بالا انجام شوند، در این صورت پارامترهای ساختاری با دقت بالا توسط LEED به دست خواهند آمد. برای مثال موقعیت های اتمی در حد چند ده انگستروم به دست می آیند.

۷-۴ میکروسکوپ های پروبی روبشی

۱-۷-۴ SPM۱: معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشی (۱)

میکروسکوپ های پروبی روبشی (SPM) به مجموعه گسترده ای از تکنیک ها گفته می شود که روبش سطح توسط یک پروب با قدرت تفکیک نانویی و حتی آنگسترومی انجام شده و تصاویر توپوگرافی یا نقشه هایی از یک خاصیت ویژه از سطح

مواد ارائه می گردد. اختراع میکروسکوپ پروبی روبشی، باعث تاثیر شگرفی بر توسعه فناوری نانو شده، و امکانات جدیدی جهت طراحی سیستم های نانویی ایجاد نموده است. در مجموعه مقالات میکروسکوپ های پروبی روبشی ضمن معرفی هر دستگاه، تاریخچه، نحوه عملکرد، کاربردها، معایب و مزایای هر روش مورد بررسی قرار می گیرد.

امروزه اهمیت شناسایی و بررسی مواد و سیستم ها با استفاده از میکروسکوپ های پروبی روبشی، در فناوری های پیشرفته و تحقیقات، بعنوان یک بخش غیر قابل اجتناب مطرح می باشد. در طی بیست سال اخیر، میکروسکوپیهای پروبی روبشی (SPM)، از یک تکنیک ناشناخته به ابزار تحقیقاتی موفق و گسترده جهت بررسی خواص سطحی، مبدل گشته است. در یک نگاه، میکروسکوپ پروبی روبشی عنوان جامعی برای مجموعه گسترده ای از تکنیک هاست، که توسط یک پروب (probe) سوزن (tip)، سطح مواد را با قدرت تفکیکی تا مقیاس نانو و حتی آنگستروم، روبش (scan) می کند و تصاویر توپوگرافی، یا نقشه هایی از یک خاصیت ویژه از سطح مواد ارائه می دهد.

در سال ۱۹۸۱ میلادی، میکروسکوپ تونلی روبشی (STM= scanning tunneling microscope) بعنوان اولین عضو از خانواده میکروسکوپ های پروبی روبشی بوسیله دو تن از محققین سوئیسی بنامهای گِرد کارل بینینگ (Gerd Karl Binnig) و هاینرک رورر (Heinrich Rohrer)، در آزمایشگاه تحقیقاتی زوریخ IBM، اختراع شد [۲، ۳]. با وجود چند اختراع نسبتاً مشابه در زمینه ساخت میکروسکوپیهای پروبی روبشی در آن ایام، این دو دانشمند در سال ۱۹۸۶ جایزه نوبل فیزیک را به جهت این اختراع دریافت نمودند.

در همین سال، بینینگ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) را نیز با همکاری کلون کوات (Calvin Quate) و کریستف گربر (Christoph Geber) از دانشگاه استنفورد معرفی نمود.

تولیدات تجاری SPM با میکروسکوپ های STM در سال ۱۹۸۷ میلادی و میکروسکوپ های AFM، در ۱۹۸۹ میلادی کلید خورد. به دنبال اختراع STM و سپس AFM، تلاش های بسیاری جهت مطالعه مورفولوژی و ساختار سطوح و فصل مشترک آن ها صورت گرفت و در بازه کوتاهی از زمان، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM)، میکروسکوپ نیروی الکتریکی (EFM)، میکروسکوپیهای نوری میدان نزدیک روبشی (SNOM)، بصورت پیشرفته تر از قبل، و بسیاری دیگر از ابزارهای شناسایی با مبانی مشابه در عملکرد، تحت عنوان کلی میکروسکوپیهای پروبی روبشی ساخته و به جهان علم عرضه گردید. با معرفی و عرضه انواع میکروسکوپ های پروبی روبشی، بسیاری از تصاویر شگفت آور علمی در جهان منتشر شد که دریچه باز به درون جهان مقیاس نانو گشود. با آگاهی از پتانسیل بالای این روش ها، محققین اقدام به توسعه تحقیقات خود و بدست آوردن بیشتر اطلاعات و آگاهی از مواد، ساختارها و مکانیزم های مطرح در مقیاس نانو نمودند. در جدول، رویدادهای اساسی در روند توسعه و پیشرفت میکروسکوپ های پروبی روبشی به اختصار بیان شده است.

سال	نام دستگاه	محقق مطرح	ویژگی
۱۹۸۱	Scanning tunneling microscope	G. Binnig, H. Rohrer	تصاویر با تفکیک پذیری اتمی از سطوح رسانا
۱۹۸۲	Scanning near-field optical microscope	D. W. Pohl	تفکیک پذیری ۵۰ نانومتر در تصاویر نوری
۱۹۸۴	Scanning capacitive microscope	J. R. Matey, J. Blanc	تصاویر با تفکیک پذیری ۵۰۰ نانومتر با تجزیه و تحلیل جانبی از تغییرات ظرفیت الکتریکی
۱۹۸۵	Scanning thermal microscope	C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe	تفکیک پذیری ۵۰ نانومتر در تصاویر حرارتی
۱۹۸۶	Atomic-force microscope	G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber	تفکیک پذیری اتمی در نمونه های نارسانا و رسانا
۱۹۸۷	Magnetic-force microscope	Y. Martin, H. K. Wickramasinghe	تفکیک پذیری ۱۰۰ نانومتر در تصاویر مغناطیسی
	Frictional force microscope	C. M. Mate, G. M. McClelland, S. Chiang	تصاویر مقیاس اتمی از نیروهای جانبی (اصطکاکی)
	Electric force microscope	Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe	تشخیص بارهای الکتریکی منفرد روی سطوح نمونه
	Inelastic tunneling STM spectroscopy	D. P. E. Smith, D. Kirk, C. F. Quare	تشخیص طیف های فونونی مولکولها در STM
	Laser driven STM	L. Arnold, W. Krieger, H. Walther	تصویربرداری بوسیله اختلاط غیرخطی امواج نوری در STM
۱۹۸۸	Ballistic electron emission microscope	W. J. Kaiser	بررسی سدهای شاتکی با تفکیک پذیری نانومتر
	Inverse photoemission microscope	J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl J. K. Sass, R. R. Schlittler	تشخیص طیف های نشری در مقیاس نانومتر

اندازه گیریهای صوتی با بسامد پایین، با تفکیک پذیری ۱۰ نانومتر	K. Takata, T. Hasegawa, S. Hosaka, S. Hosoki. T. Komoda	Near-field acoustic microscope	۱۹۸۹
تشخیص جریان تونل زنی بدون ولتاژ بایاس	R. Moller A. Esslinger, B. Koslowski	Scanning noise microscope	
به تصویر کشیدن اسپین در یک ماده پارامغناطیس با تفکیک پذیری یک نانومتر	Y. Manassen, R. Hamers, J. Demuth, A. Castellano	Scanning spin - precession microscope	
تصویربرداری در الکتروولت با تفکیک پذیری ۵۰۰ نانومتر	P. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. Gould, C. Prater	Scanning ion- conductance microscope	
بررسی وضعیت و تغییرات الکتروشیمیایی	O. E. Husser, D. H. Craston, A. J. Bard	Scanning electrochemical microscope	
تصاویر مقیاس اتمی از تغییرات پتانسیل شیمیایی	C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe	Scanning chemical potential microscope	۱۹۹۰
تصاویر فتوولتائیک در مقیاس نانومتر	R. J. Hamers, K. Markert	Photovoltage STM	۱۹۹۱
اندازه گیری پتانسیل سطح با تفکیک پذیری ۱۰ نانومتر	masinghe N. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickra	Kelvin probe force microscope	
مشخصه یابی نوری با تفکیک پذیری یک نانومتر	F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe	Apertureless near- field optical microscope	۱۹۹۴

انواع میکروسکوپهای پروبی روبشی

خانواده تجهیزات مبتنی بر STM ها و AFM ها که تحت عنوان کلی میکروسکوپهای پروبی روبشی (SPM)، نامیده میشوند، به منظور کاربردهای گسترده ای در حیطه های علمی و صنعتی توسعه یافته اند. این میکروسکوپ ها شامل اول STM، دوم AFM و نیز LFM) یا FFM، میکروسکوپ نیروی الکتروستاتیکی روبشی (SEFM) از، میکروسکوپ صوتی نیروی روبشی (SFAM) یا میکروسکوپ صوتی نیروی اتمی (AFAM) از، میکروسکوپ مغناطیسی روبشی (SMM) یا میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM) از، میکروسکوپ نوری میدان نزدیک روبشی (SNOM) از میکروسکوپ حرارتی روبشی (SThM) از، میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی (SEcM) از [۲۴]، میکروسکوپ پروبی کلونی روبشی (SKPM) از، میکروسکوپ پتانسیل شیمیایی روبشی (SCPM) از، میکروسکوپ هدایت یونی روبشی (SICM) از و میکروسکوپ ظرفیتی روبشی (SCM) هستند.

گاهی به گروهی از تجهیزات و دستگاههایی که نیروها را اندازه میگیرند (همانند AFM، FFM، SEFM، SFAM و SMM)، میکروسکوپ نیروی سطحی (یا روبشی)، (SFM) نیز گفته می شود. برخی نامهای رایج در مطالعه میکروسکوپهای پروبی روبشی در جدول ذکر شده اند. برخی نامهای رایج در مطالعه میکروسکوپهای پروبی روبشی:

نام	مخفف	کامل
میکروسکوپ تونلی روبشی	(STM)	scanning tunneling microscope
میکروسکوپ نیروی اتمی	(AFM)	Atomic force microscope
میکروسکوپ نیروی مغناطیسی	(MFM)	magnetic force microscope
میکروسکوپ نوری میدان نزدیک روبشی	(SNOM)	Scanning near-field optical microscope
میکروسکوپ هدایت یونی روبشی	(SICM)	Scanning ion conductance microscope
میکروسکوپ نیروی اتمی هدایتی	(CAFM)	conductive atomic force microscope
میکروسکوپ نیروی جانبی	(LFM)	lateral force microscope
میکروسکوپ آشکارسازی فاز	(PDM)	phase detection microscope
میکروسکوپ انتشار فوتونی با دریچه روبشی	(PEMSA)	Photo emission microscopy with scanning aperture
میکروسکوپ صوتی میدان نزدیک روبشی	(SNAM)	Scanning near-field acoustic microscope
میکروسکوپ تونلی روبشی با انتشار فوتون برگشتی	(STMiPE)	Scanning tunneling microscope with inverse photo emission
میکروسکوپ تونلی روبشی لیزری	(LSTM)	LASER scanning tunneling microscope
میکروسکوپ حرارتی روبشی	(SThM)	Scanning thermal microscope
میکروسکوپ تونلی روبشی الکتروشیمیایی	(EcSTM)	Electrochemical scanning tunneling microscope
میکروسکوپ نویزی روبشی	(SNM)	Scanning noise microscope
میکروسکوپ ظرفیتی روبشی	(SCM)	Scanning capacitance microscope

Scanning potentiometry microscope	(SPotM)	میکروسکوپ پتانسیومتری روبشی
Scanning spreading resistance microscope	(SSRM)	میکروسکوپ مقاومت گسترده روبشی
scanning tunneling atom probe microscope	(STAP)	میکروسکوپ پروب اتمی تونلی روبشی
friction force microscope	(FFM)	میکروسکوپ نیروی اصطکاکی
Scanning electrostatic force microscope	SEFM	میکروسکوپ نیروی الکترواستاتیکی روبشی
scanning force acoustic microscope	SFAM	میکروسکوپ صوتی نیرویی روبشی
Chemical force microscope	CFM	میکروسکوپ نیرویی شیمیایی
Shear force microscope	ShFM	میکروسکوپ نیروی برشی
atomic force acoustic microscope	AFAM	میکروسکوپ صوتی نیروی اتمی
scanning electrochemical microscope	SEcM	میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی
scanning Kelvin probe microscope	SKPM	میکروسکوپ پروبی کلونی روبشی
scanning chemical potential microscope	SCPM	میکروسکوپ پتانسیل شیمیایی روبشی
scanning(or surface) force microscope	SFM	میکروسکوپ نیرویی روبشی(یا سطحی)

مقایسه میکروسکوپ های پروبی روبشی با میکروسکوپ های مرسوم

در تکنیک میکروسکوپ های پروبی روبشی، مشابه سایر روشهای آنالیز روبشی (همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM))، سطح نمونه روبش می شود و با اندازه گیری و پردازش سیگنال های بدست آمده از نقاط مختلف سطح روبش شده، تصویر تشکیل می گردد. قدرت تفکیک و بزرگنمایی میکروسکوپ های پروبی روبشی، بهتر از میکروسکوپ های الکترونی متداول است و امکان تهیه تصاویر سه بعدی از اتمها را فراهم می آورد. علاوه بر تهیه تصویر، این تکنیک ها توانایی جابجایی اتمها و قابلیت بررسی طیف وسیعی از مواد سخت، نرم، رسانا، نیمرسانا، نارسانا، مغناطیسی و را دارند. بر خلاف اغلب میکروسکوپیهای الکترونی متداول که به خلاء و آماده سازی نمونه نیاز دارند، میکروسکوپ های پروبی روبشی علاوه بر خلاء، در هوا و یا زیر سطح مایع و با حداقل آماده سازی نمونه (و گاهی بدون نیاز به آماده سازی)، کار می کنند. مقایسه میکروسکوپ های نوری، الکترونی و هم کانون با میکروسکوپیهای پروبی روبشی در جدول ۳، نشان داده شده است.

مقایسه میکروسکوپ های نوری، الکترونی و هم کانون با میکروسکوپ های پروبی روبشی

میکروسکوپهای پروبی روبشی	هم کانون (Confocal)	میکروسکوپهای الکترونی SEM/TEM	میکروسکوپ نوری	
۱۰ ^۶	۱۰ ^۴	۱۰ ^۷	۱۰ ^۳	بزرگنمایی
۱۰۰۰۰۰	۳۰۰۰۰	۲۵۰۰۰۰	۱۰۰۰۰	قیمت محاسبه ای دستگاه بصورت تقریبی (\$)
۳۰	۳۰	۷۰	۴۰۰	قدمت تاریخی (سال)

۴-۷-۲ SPM: معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشی (۲)

پس از آشنایی با انواع مختلف میکروسکوپ های روبشی در مقاله نخست، در مقاله حاضر به کاربردهای متنوع و اجزاء متفاوت این تجهیزات پرداخته خواهد شد. با وجود تفاوت های موجود بین روش های مختلف، شباهتهای کلی و ساختاری بین مجموعه بزرگ این خانواده قابل مشاهده است. بهره گیری از همین شباهت ها و تفاوتها است که منجر به ابداع سیستم های جدید می گردد.

کاربردهای میکروسکوپهای پروبی روبشی

شناسایی و بررسی مواد با استفاده از میکروسکوپ های پروبی روبشی (SPM= scanning probe microscopy)، از جمله تکنیکهای تحقیقاتی قدرتمند و مدرن است که اجازه می دهد که مورفولوژی و خواص موضعی سطوح مختلف با تفکیک پذیری فضایی (spatial resolution) بالا در حد نانومتر، انجام پذیرد.

میکروسکوپ پروبی روبشی، ابزاری کلیدی برای ترسیم توپوگرافی (پستی و بلندی های) سطوح و نمایاندن تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی ساختارهایی نظیر ساختارهای مولکولی، در بازه مقیاسی از صدها میکرومتر تا محدوده نانومتر، است. ساده ترین نقشه ای که میکروسکوپ پروبی روبشی ایجاد می کنند، همین نقشه توپوگرافی سطح است.

علاوه بر این نقشه های دیگری هم قابل دستیابی است که مناطقی از سطح را که بصورت فیزیکی یا شیمیایی از سایر نقاط متمایز هستند، نشان داده و اطلاعاتی از خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری، مکانیکی و... ارائه می دهند.

از آنجائیکه میکروسکوپ های پروبی روبشی، امکان تحقیق و دستکاری سطوح تا مقیاس اتمی را فراهم می آورند، عموماً با علوم و فناوریهای مربوط به مقیاس نانو بشدت گره خورده اند و در نتیجه برای ایجاد الگوهای نانومتری روی سطوح، یا مشخص کردن نانو مکانیزم های مصنوعات کمپلکس و آرایه های طبیعی بکار می روند. بنابراین گزینه مطلوبی در جهت ساخت و بررسی و بهبود نانو مواد و نانو ابزارها محسوب می شوند.

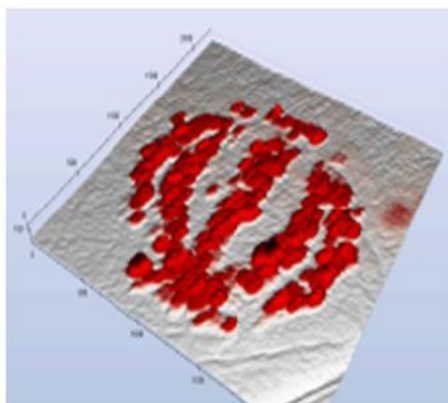
به موازات کشف مکانیزم ها و برهمکنش های پیچیده در خلقت اجزاء ریز مواد، میکروسکوپهای پروبی روبشی، بطور فزاینده ای در بسیاری از زمینه ها کاربرد پیدا کردند. به علاوه مشتقات گوناگونی از این روش ها جهت کاربردهای ویژه، توسعه یافتند.

حوزه کاربرد این میکروسکوپ محدوده های میکروسکوپ های نوری و الکترونی را نیز شامل می شود و در مطالعه خواص سطحی نمونه ها از سطح اتمی تا میکرومتری و نانومتری نیز استفاده می گردد. از جمله کاربردهای ویژه میکروسکوپ های SPM می توان بررسی خواص فیزیکی، هدایت الکتریکی، توزیع بار الکتریکی - استاتیکی، تمرکز تنش، میدان های مغناطیسی، مدول الاستیسیته، ریزسختی سنجی و ... را نام برد.

در حال حاضر، بویژه در تحقیقات انجام شده در زمینه فیزیک سطح و فناوری های لایه نازک، استفاده روزافزون تکنیکهای (SPM)، به خوبی قابل مشاهده است. به علاوه، بررسی مواد با استفاده از میکروسکوپهای پروبی روبشی، زیربنای

توسعه روشهای نوینی در فناوری نانو گردیده است که از آن جمله می توان به فناوری تولید ساختارهای دقیق و پیچیده در مقیاس نانومتری اشاره کرد.

میکروسکوپ پروبی روبشی در محدوده جانبی (در جهت X و Y)، تصویربرداری از چند صد میکرومتر تا چند ده پیکومتر را پوشش می دهد و می تواند نقشه سطوح مواد جامد را با قدرت تفکیک اتمی تهیه کند که نه تنها ساختار سطوح کریستالی کامل، بلکه توزیع عیوب نقطه ای، ناخالصی های جذب شده در سطح و عیوب ساختاری را آشکار می سازد. امروزه میکروسکوپ های پروبی روبشی، دلیل توانمندی در انجام آزمایشات موضعی که با تک اتمها یا تک مولکولها قابل انجام است، به ابزار ضروری کار در حوزه نانوتبدیل شده اند. اندازه گیری نیروی پیوندهای شیمیایی یگانه یا طیف نوری تک مولکولها، مثالهایی از اینگونه کاربردها هستند. بعلاوه، میتوان از پروب موضعی جهت انجام نانولیتوگرافی، نوشتن در مقیاس نانو (شکل زیر)، جابجایی اتمها یا مولکولها و در نتیجه ایجاد ساختارهای مصنوعی در مقیاس اتمی استفاده نمود.



نمونه ای از امکان جابجایی اتمها جهت ایجاد تصویر با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی

از موضوعات اولیه چالش برانگیز در بکارگیری SPM ها به منظور مطالعه پدیده های موضعی الکتروستاتیکی و الکترومکانیکی، مشخصه یابی و آنالیز کمی سیگنال های بدست آمده است. در حقیقت یک تصویر SPM معمولی، با بیان اطلاعات و مشخصاتی نظیر اختلاف پتانسیل، فعالیت الکتروشیمیایی سطح، تصویر نحوه توزیع ظرفیت الکتریکی و یا پتانسیل در ترانزیستورها، امکان مطالعه خواص سطحی را بصورت کمی فراهم می آورند.

بکارگیری تکنیکهای SPM، از همان ابتدا بر روی توانایی بالای آنها در تصویردهی مطلوب از نمونه ها متمرکز شد و بر مبنای همین توانایی در سالهای اخیر، تحقیقات و مطالعات فیزیکی و شیمیایی برهمکنشهای موجود بین سوزن و سطح نمونه و همچنین آنالیزهای کمی تریبولوژیکی، الکترونیکی، مغناطیسی، بیولوژیکی و شیمیایی سطوح بر پایه SPM ها، بین محققان محبوبیت فزاینده ای یافته است.

این موضوع به اثبات رسیده است که SPM ها نه تنها امکان تصویربرداری را فراهم می آورند بلکه افزون بر آن، امکان کنترل و اصلاح ساختار موضعی و بکارگیری مواد را در سطوح اتمی و نانو فراهم می آورند.

انعطاف پذیری حالت های کاری میکروسکوپ پروبی روبشی، امکان کسب آمار و پردازشهای پویا را در شرایط محیطی متفاوت، نظیر محیطهای گازی، مایع و خلاء ممکن می سازد.

مزایای فراوانی از میکروسکوپ های پروبی روبشی، نظیر وجود سادگی در حالات مختلف کاری در عین قابلیت کاربرد در انواع مختلفی از نمونه ها، بازه وسیعی از کاربردها را در پیش چشم محققان گشود. کاربردهایی که هر یک موجب رشد علم مواد در جهان نانو مقیاس می شد.

دو دهه اخیر، شاهد رشد شتابان بکارگیری تکنیکهای SPM، در طیف وسیعی از زمینه های علمی، از فیزیک ماده چگال، شیمی و علم مواد گرفته تا زیست شناسی و پزشکی است. بطوریکه اغراق نیست اگر گفته شود، توسعه علم و فناوری نانو در این دو دهه، با بکارگیری تکنیکهای SPM و توسعه سوزنهای نوین، بشدت رونق یافته است.

به موازات توسعه تکنیکهای SPM محیطی مرسوم، پیشرفت قابل توجهی در توسعه سیستمهای فوق خلاء با قدرت تفکیک بالا (UHVSPM)، صورت پذیرفت که در عین افزایش کیفیت تصاویر، با دشواری هایی در آماده سازی نمونه و عملکرد میکروسکوپ نیز همراه هستند.

این تکنیکها به همراه دهها تکنیک مشابه، پدیدار شده اند تا توانایی دسترسی و دستیابی به خواص موضعی الکتریکی، مغناطیسی، شیمیایی، مکانیکی، نوری و حرارتی مواد و انجام مطالعات بروی پدیده هایی نظیر زبری، چسبندگی، اصطکاک، سایش، سختی و میزان نیروهای پیوندی را در مقیاس نانومتری تأمین نمایند.

برخی از اجزاء مهم در میکروسکوپ های پروبی روبشی

میکروسکوپ های پروبی روبشی از اجزا متفاوتی تشکیل شده است، که شامل موارد زیر می باشد:

حسگر (sensor): بمنظور بررسی یک خاصیت سطحی ویژه، انواع گوناگونی از حسگرها را می توان برای یک پروب استفاده نمود که به تبع آن، ممکن است تجهیزات الکترونیکی خاصی نیز جهت تجهیز دستگاه نیاز باشد. در اینجا باید خاصیت اندازه گیری شده را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کرد، آنگاه امکان تبدیل این خواص بصورت اطلاعات الکترونیکی برای کنترل و پردازش آنها، در میکروسکوپهای پروبی روبشی فراهم می شود.

روبشگر (scanner): قسمت روبشگر دستگاه از قسمت های روبشگر پیزو، مجموعه انبرک (cantilever) و سوزن، سیستم آشکارساز لیزری حساس به موقعیت انبرک و سوزن و در مواردی یک تقویت کننده تشکیل شده است.

روبشگر توسط یک سه پایه از جنس آلایژ فلزی مخصوص با حداقل انبساط و انقباض حرارتی بروی یک پایه یا میز نصب می شود. این پایه به لاستیک های جاذب انرژی (Rubber vibration dampers)، مجهز است. وقتی که پایه بر روی میز و در محلی غیرقابل ارتعاش قرار گیرد، می تواند اندازه گیری های تکرارپذیر در جهات X، Y و Z و با جزئیات بسیار دقیق را انجام دهد. روبشگر بطور فیزیکی، حسگر را نگه می دارد و امکان حرکت روبشی را در طول روبش سطح نمونه تأمین می کند. در اغلب موارد، روبشگر می تواند حسگر را در هر سه جهت حرکت دهد. خود روبشگر با اجزاء پیزوالکتریکی ساخته شده است. پیزوالکتریکها: امکان روبش سطح نمونه با قدرت تفکیک بالا، از پارامترهای مهم در میکروسکوپ های پروبی روبشی محسوب می شود که توسط مواد پیزوالکتریک میسر می گردد. این مواد، نوعی سرامیک هستند که در صورت اعمال ولتاژ و متناسب با جهت و میزان آن، تغییر طولی از مرتبه یک آنگستروم می دهند. از این مواد برای جابجاییهای بسیار دقیق استفاده می شود. در میکروسکوپ های پروبی روبشی اولیه، سه میله پیزوالکتریکی عمود برهم، عامل روبشگر (scanner) را تشکیل میدهند، که اعمال ولتاژ به هر یک از این سه میله، باعث تغییر طول آن و در نتیجه انحراف سوزن در راستاهای X، Y و Z می شود.

در میکروسکوپ های پروبی روبشی نوین، روبش سطح توسط استوانه پیزوالکتریکی توخالی انجام می شود که بر سطح داخلی آن لایه نازکی از یک فلز رسانای الکتریسته (مانند نیکل) پوشش داده شده و در سطح خارجی آن چهار نوار فلزی نشانده شده است. سوزن نیز به استوانه متصل گردیده است.

اعمال ولتاژ با جهت و مقدار یکسان به هر چهار الکترود خارجی (نسبت به الکترود داخلی) باعث انبساط و در نتیجه پایین آمدن استوانه و سوزن متصل به آن یا انقباض و بالا رفتن آنها می شود. همچنین اعمال ولتاژ با علامت های مخالف به الکترودهای متقابل (مثلا X و X-)، سبب خم شدن استوانه می گردد که در واقع شامل حرکت در صفحه X و Y و در جهت Z است.

سیستم کنترل بازخوردی: (The feedback control)

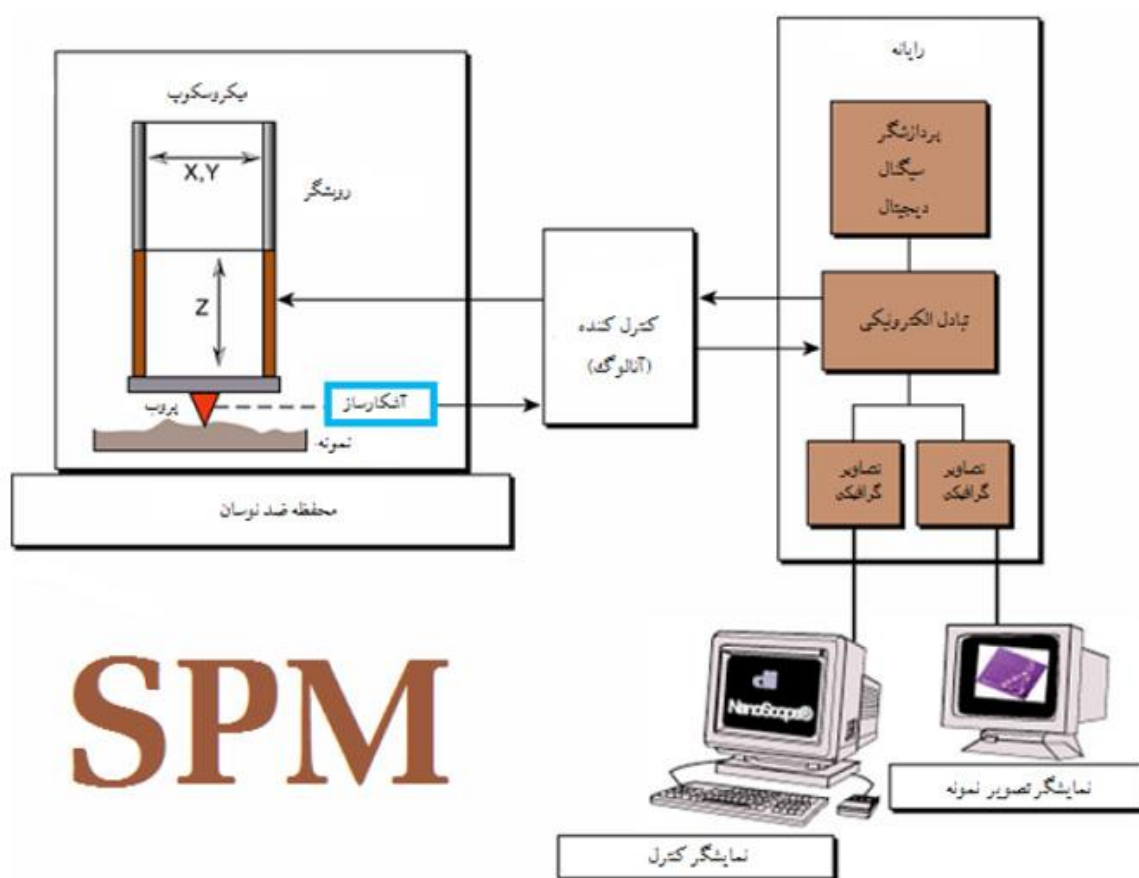
سیستم دستیابی سریع (نزدیک شدن درشت گونه، The coarse approach:

دوربین CCD (Chargecoupled device)

پایه روبشگر به دوربین CCD، مجهز است که می تواند خود مستقیماً به عنوان یک میکروسکوپ با بزرگنمایی تقریبی ۳۰۰ برابر استفاده شود. تصویر نوری دوربین CCD، بر روی صفحه نمایشگر رایانه، نشان داده شده و برای انتخاب محل مورد نظر روبش روی سطح نمونه به کار می رود.

سیستم پردازش و نرم افزار

در میکروسکوپ های پروبی روبشی، سیگنال های بدست آمده ناشی از حرکت سوزن، با عبور از سیستم تقویت کننده اولیه یا به طور مستقیم به قسمت کنترل کننده که حاوی مدارات الکترونیکی با ارتعاشات کم هستند وارد شده و پس از تقویت و پردازش اولیه جهت تشکیل تصویر به رایانه فرستاده می شود. نرم افزار نصب شده بر روی کامپیوتر سیگنالهای خروجی از قسمت کنترل کننده را پردازش نموده و به تصویر تبدیل می کند. در عین حال نرم افزار امکان پردازش و اندازه گیری سه بعدی را بر روی تصویر حاصله فراهم می نماید شکل زیر، عملکرد میکروسکوپ های پروبی روبشی را بطور خلاصه نشان می دهد.



عملکرد میکروسکوپهای پروبی روبشی

STM: میکروسکوپ تونلی روبشی (۱)

در تقسیم بندی میکروسکوپ های پروبی روبشی، اولین میکروسکوپی که مورد بحث قرار خواهد گرفت، میکروسکوپ تونلی روبشی می باشد. در این مقاله ضمن بیان اصول دستگاهی، نحوه عملکرد آن، و مدهای کاری قابل استفاده توضیح داده می شوند. با توجه به پدیده کوانتومی تونل زنی، برخی روابط محاسباتی حوزه مذکور نیز مطرح می گردد. همچنین در این مقاله به معرفی کلیات مطرح در این دسته از میکروسکوپ ها پرداخته خواهد شد.

در میکروسکوپ تونلی روبشی، سطح نمونه بوسیله سوزنی نوک تیز، بنام تیپ یا پروب روبش می شود. نوک یک پروب سالم و ایده آل، بسیار تیز بوده، بطوریکه در نوک آن تنها یک اتم جای می گیرد؛ بنابراین از حساسیت بسیار بالایی برخوردار است و به دلیل ابعاد بسیار کوچک خود می تواند در حد نانومتر، کوچکترین پستی یا بلندی ها را در سطح نمونه آنالیز نماید و با استفاده از تجهیزات و نرم افزارهای موجود در دستگاه، داده های بدست آمده را بصورت تصویر بر نمایشگر نمایش دهد.

میکروسکوپ تونلی روبشی (STM= scanning tunneling microscope)، اولین عضو در خانواده میکروسکوپ های پروبی روبشی بشمار می آید. این میکروسکوپ در سال ۱۹۸۱ میلادی بوسیله دو تن از محققین سوئسی بنام های گرد کارل بینینگ (GerdKarl Binnig) و هاینرک رورر (Heinrich Rohrer)، در آزمایشگاه تحقیقاتی شرکت IBM شهر زوریخ سوئیس اختراع شد. آنها توانستند با مهار نوسانات خارجی و فراهم آوردن امکان حرکت سوزن، در فاصله بسیار نزدیک از سطح نمونه، دو مشکل کلیدی در تصویرسازی مقیاس نانو با پروب را حذف نموده و نشان دهند که این وسیله، راهکار تقریباً ساده و مؤثری جهت مطالعه سطوح ارائه می دهد.

تکنیک ارائه شده توسط آنها پس از به تصویر کشیدن ساختار اتمی تعدادی از مواد، از جمله سطح احیاء شده سیلیکون، مورد تأیید و تصدیق قرار گرفت، بطوریکه در سال ۱۹۸۶ میلادی، به جهت اختراع میکروسکوپ تونلی روبشی، هر دو محقق، موفق به کسب جایزه نوبل فیزیک گردیدند. میکروسکوپ تونلی روبشی در آن زمان، اولین ابزاری بود که قادر به ایجاد تصاویر سه بعدی از سطوح جامد با تفکیک پذیری و دقت اتمی بود.

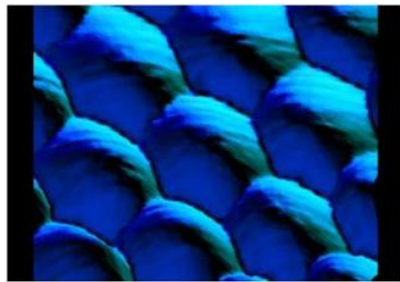
دامنه کاربرد میکروسکوپ تونلی روبشی

میکروسکوپ تونلی روبشی، تنها می تواند جهت مطالعه سطوحی که از لحاظ الکتریکی رسانایی قابل قبولی دارند، مورد استفاده واقع شود. این میکروسکوپ ها در بازه وسیعی از بزرگنمایی ها از ۱۰۳ تا ۱۰۹ در جهات X, Y, Z ، جهت تصویر برداری و ایجاد تصویر از مقیاس میکرو تا ابعاد اتمی با رزولوشن (resolution) قدرت تفکیک بالا و یا به عنوان ابزار طیف نگاری ((scanning tunneling spectroscopy) طیف نگاری روبشی جریان تونلی) استفاده شده اند. همچنین این ابزارها می توانند در هر محیطی، از قبیل محیطهای معمولی، اتمسفر، گازهای گوناگون، مایعات، خلاء، دماهای پایین (پایین تر ۱۰۰ کلوین) و نیز در دماهای بالا مورد استفاده واقع شوند.

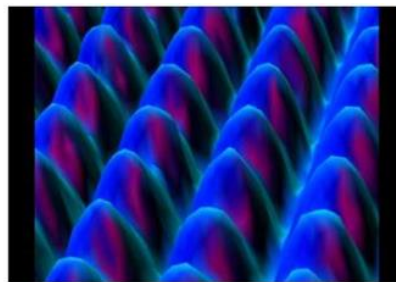
تصویر برداری در مایعات امکان مطالعه نمونه های زنده زیستی را فراهم می آورد و زمانیکه تصویر برداری نمونه های آبی در اتمسفر معمولی انجام می گیرد، نیروهای موئینگی موجود در فصل مشترک نمونه و سوزن را حذف می کند. زمانیکه نمونه های زیستی یا آلی یا پدیده های دمای پایین از قبیل ابررسانایی یا چگالی بار الکتریکی مطالعه می شوند، تصویربرداری دمای پائین (دماهای محدوده هلیوم مایع)، مفید خواهد بود. همچنین تصویر برداری در دمای پایین، بدلیل کاهش نوسانات دمایی، جهت به تصویر کشیدن نیروها، با حساسیت بالا، سودمند می باشد.

به علاوه جهت تصویربرداری سیالاتی از قبیل کریستالهای مایع و مولکولهای روانساز (lubricant molecules) روی سطوح گرافیتی، از این روش استفاده شده است.

تصویر میکروسکوپ میکروسکوپ تونلی روبشی سطوح دو نمونه نیکلی و پلاتینی را به خوبی نشان می دهد.



ب



الف

تصویر میکروسکوپ میکروسکوپ تونلی روبشی الف) سطح نیکل ب) سطح پلاتین

همچنین در ایجاد خصیصه های ویژه در مقیاس نانو از طریق گرم کردن موضعی یا القای واکنش های شیمیایی در زیر سوزن از طریق نانوماشینکاری (nanomachining)، از میکروسکوپ STM بهره گرفته شده است. در جدول، برخی مواد بررسی شده توسط STM تحت شرایط مختلف به عنوان نمونه معرفی شده است.

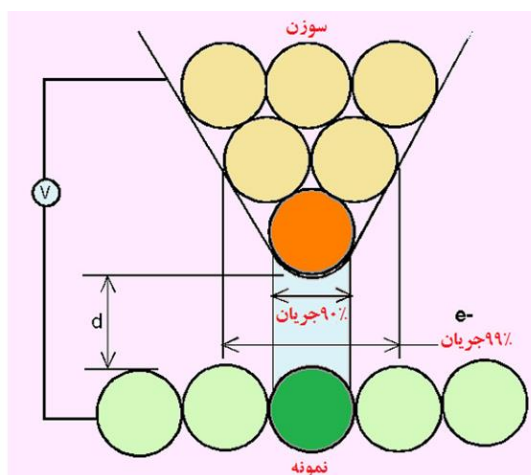
هوا	خلاء	زیر سیالات
Fe	Cu	Pt
Ag	GaAs	Ni
Rh	HgCdTe	Au
PbS	Al	گرافیت
PbO ₂ Co ₃ O ₄	سیلیکون	فولاد زنگ نزن

سیستم دستگاهی میکروسکوپ تونلی روبشی

بطور کلی لوازم دستگاهی در STM، شامل موارد زیر می شوند: • نگهدارنده نمونه • سوزن و مجموعه مرتبط با آن • کنترل کننده الکترونیکی • رایانه جهت کنترل کننده الکترونیکی • نرم افزار جهت پردازش تصویر

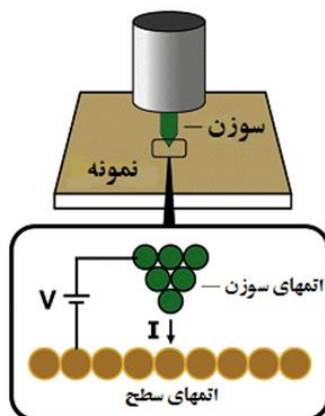
میکروسکوپ های تونلی روبشی از یک سوزن (پروب) تیز برای روبش استفاده می کنند. یک ولتاژ بایاس مناسب (۱۰ میلی ولت تا یک ولت)، بین سوزن (بعنوان قسمتی از مدار الکتریکی) و سطح نمونه (قسمت دیگر مدار الکتریکی) اعمال می شود. وقتی که سوزن به فاصله کمتر از ۱۰ آنگستروم (معمولاً حدود ۰٫۳ تا ۱ نانومتر) از سطح نمونه قرار داده شد، الکترونها بر اساس پدیده ای کوانتومی، به نام تونل زنی (tunneling)، از نمونه به اتمهای سوزن یا بالعکس (بسته به جهت ولتاژ بایاس) جریان می یابند، بطوریکه بیش از ۹۰٪ جریان تونلی از انتهای ترین اتم سوزن به نمونه (و یا بالعکس) جاری میگردد. در این حالت جریان تونلی از ۰٫۲nA تا ۱۰nA تغییر کرده و سوزن روی سطح، عملیات روبش را انجام می دهد.

شکل شماتیک برهمکنش سوزن و نمونه و برقراری جریان تونلی در فاصله آنگسترومی سوزن از سطح نمونه را نشان میدهد.



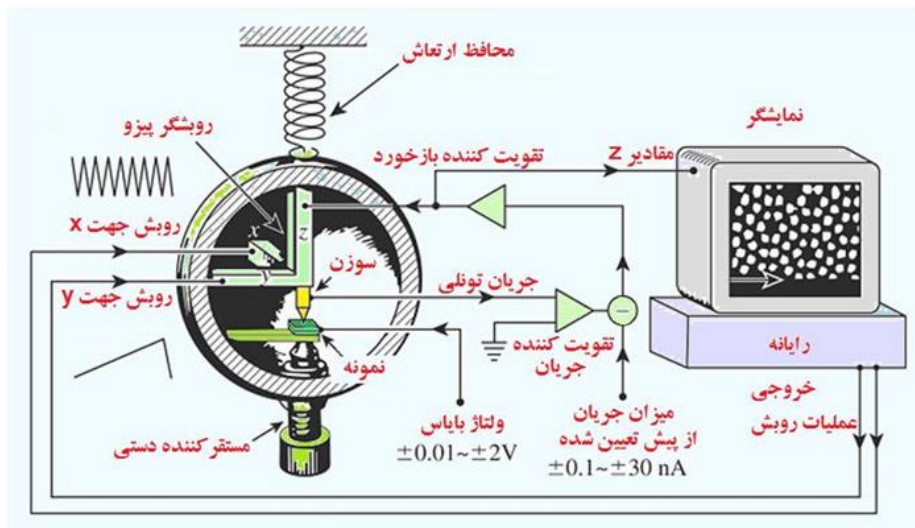
بیش از ۹۰٪ جریان الکترون از انتهایی ترین اتم سوزن جاری می گردد.

از آنجا که جریان تونلی یک تابع حساس به پهنای شکاف d می باشد، با تغییر فاصله سوزن تا نمونه تغییر می کند و به عنوان سیگنالی برای تصویرسازی STM استفاده می شود .



برقراری جریان تونلی در فاصله و ولتاژ مناسب

در یک دستگاه معمولی به منظور روبش سطح، سوزن فلزی به کمک فعال کننده های پیزوالکتریک قائم الزاویه و عمود برهم ، در سه جهت حرکت می کند. در این حالت، برهمکنش کوتاه برد که رزولوشن مطلوب را می دهد، توسط این پروب موضعی دریافت می شود. نمونه از طریق فناوری مغناطیسی ابررسانا (superconducting magnetic levitation) یا یک سیستم فنر دو مرحله ای، جهت دستیابی به یک فاصله پایدار (پهنای شکاف) بین پروب و سطح، نصب می گردد. پروب نیز سطح مورد مطالعه را روبش کرده و مقادیر اندازه گیری شده، در سیستم ثبت می گردد. در این بین، یک سیستم بازخورد (feedback) ، ارتفاع پروب را تغییر داده تا جریان الکتریکی ثابت بماند. کنترل کننده الکترونیک، پروب را در فاصله مربوط به جریان تونلی از پیش تعیین شده، تنظیم می کند. این فاصله توسط یک کامپیوتر به عنوان تابعی از موقعیت جانبی (lateral) ثبت می شود. جابجایی پروب در اثر ولتاژ اعمالی به پیزوالکتریک، نهایتاً سیگنالهای تهیه نقشه توپوگراف یک سطح را در نرم افزار دستگاه ایجاد می کند تا پس از پردازش رایانه ای، درنمایشگر بصورت تصویر حاصله از نمونه، ظاهر گردد. باید توجه داشت، از آنجا که پایداری مکانیکی زیاد دستگاه، پیش شرط اندازه گیری موفقیت آمیز در مقیاس اتمی است، بنابراین ضروری است دستگاه STM دارای ساختاری صلب و از نظر ارتعاشات ایزوله باشد تا بتواند محل قرار گرفتن سوزن روی سطح نمونه را با دقت اتمی وبصورت تکرارپذیر تعیین نماید.



یک روبشگر پیزوالکتریک xyx سوزن را روی سطح حرکت می دهد. میتوان از یک مدار بازخورد برای ثابت نگه داشتن جریان تونلی استفاده نمود.

۴-۷-۴ STM: میکروسکوپ تونلی روبشی (۲)

در مقاله گذشته به معرفی میکروسکوپ تونلی روبشی، ساختمان دستگاهی و قابلیت های آن پرداخته شد. در این نوع میکروسکوپ محاسبات مربوط به ساختار الکترونی و پدیده هایی نظیر جریان تونلی، پیچیدگی های خاص خود را دارد. در این مقاله ضمن معرفی ساختمان پروب ها، به جریان تونلی و برخی محاسبات مطرح در آن پرداخته خواهد شد.

ساختمان پروب های STM

پروب های STM معمولاً شامل یک کانتیلور همراه با یک سوزن فلزی تیز جهت به حداقل رساندن نوسانات موجی می باشد. بصورت ایده آل، سوزن باید تیز باشد، اما در عمل اکثر روش های تهیه سوزن، یک سوزن با مقطع عرضی خشن تولید می کنند که شامل ناهمواری های متعددی است که نزدیکترین آنها به سطح نمونه، مسئول تونل زنی خواهد بود. سوزنهای تیز کانتیلور، معمولاً از جنس فلزی ساخته می شوند، که شامل فلزات تنگستن (W)، طلا (Au) و آلیاژهای پلاتین-ایریدیم (Pt-Ir) است و معمولاً بوسیله روشهایی نظیر سایش (grinding)، برش (cutting)، روشهای نشر میدانی (field emission) یا روشهای تبخیری (evaporation)، سایش یونی (ion milling)، شکستن (fracture)، پرداخت الکتروشیمیایی (Electrochemical polishing) و یا اچ کردن الکتروشیمیایی (Electrochemical etching) تیز می شود. در این بین بیشترین نوع سوزن های مورد استفاده شامل Pt-Ir ۸۰/۲۰ و سیم تنگستنی است.

سوزنهای Pt-Ir، عموماً بصورت ماشینی و مکانیکی شکل دهی شده و تهیه می شوند این در حالی است که سوزن های تنگستنی نیز از سیمهای تنگستنی اچ شده با فرآیندی الکتروشیمیایی حاصل می شوند.

بطور کلی، سوزن های Pt-Ir، نسبت به سوزن های تنگستنی، رزولوشن اتمی بهتری را تأمین می کنند که دلیل آن واکنش پذیری کمتر پلاتین است. با این وجود سوزن های تنگستنی از نظر شکل، یکنواخت تر هستند و روی نمونه هایی با شیبهای تند، امکان عملکرد بهتری از خود نشان می دهند. با وجودی که سوزنهای آلیاژ Ir-Pt و W، بسیار تیز بوده و رزولوشن بالایی را ایجاد می کنند، ولی شکننده و ترد بوده و گاهی در برخورد با سطح می شکنند. در تحقیقات بعمل آمده، سوزنهای الماسی نیز مورد بررسی قرار گرفته اند. این سوزنها بوسیله کاشت یون بور، رسانا شده اند.

قطر سیم تنگستنی مورد استفاده برای کانتیلور معمولاً $250 \mu m$ ، شعاع انحنای آن ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر و زاویه نوک مخروطی آن بین ۱۰° تا ۶۰° است. اگر نیاز باشد، سیم می تواند در دستگاه، به شکل حرف L خم شود.

پروبهای Pt-Ir با نسبت ظاهری بالا و هندسه کنترل شده تهیه شده به روش اچ الکتروشیمیایی، بصورت تجاری جهت به تصویر کشیدن حفرات و شیارهای کوچک و عمیق فراهم شده اند.

همچنین، پروبهایی که حاوی یک سوزن با شعاع کمتر از ۵۰ نانومتر هستند، جهت مصور کردن شیارهای عمیق (۲۵ μm) (و خواص و اشکال نانومقیاس استفاده می شود. جهت مطالعات حیطه الکتروشیمی، پروبهای Pt-Ir با یک فیلم نارسانا پوشانده میشوند .

جریان تونلی

اصل تونل زنی الکترون ابتدا توسط ایوار گیور (Ivar Giaever) برنده جایزه نوبل ۱۹۷۳، مطرح شد . او چنین تصور کرد که اگر یک اختلاف پتانسیل به دو فلزی که توسط یک فیلم نازک عایق از هم جدا شده اند، اعمال شود، بدلیل توانایی نفوذ الکترون در سد پتانسیل موجود، جریانی ایجاد خواهد شد. برای اینکه محاسبه جریان تونلی ایجاد شده، امکان پذیر باشد، دو فلز نمی بایست بیش از ۱۰ نانومتر از هم فاصله داشته باشند . بر همین اساس بنیگ و همکارش تونل زنی خلاء آمیخته با روبش افقی را مطرح کردند، چرا که خلاء، سد ایده آلی برای تونل زنی تأمین می کند.

بطور کلی جریان تونلی یک اثر مکانیک کوانتوم با دو اثر مهم برای STM است :

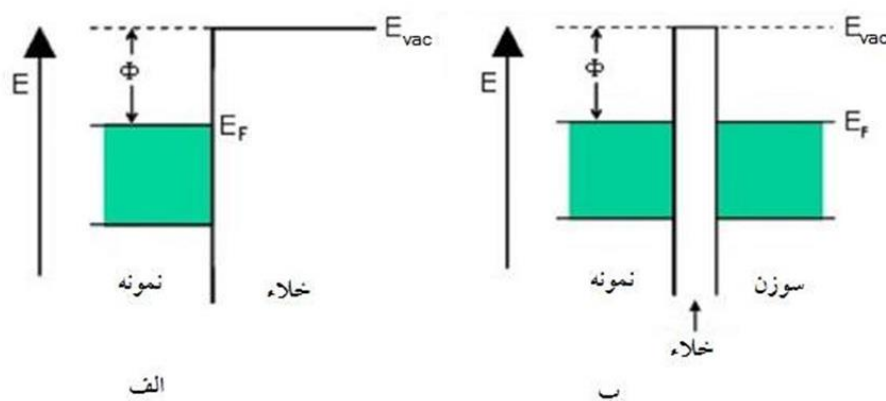
اول: این جریان بین دو الکترو، حتی از میان لایه نازکی از عایق یا شکاف نازکی از خلاء برقرار می شود .

دوم: این جریان در مقیاس طول در حد شعاع یک اتم، افت می کند .

در STM ، جریان تونلی از آخرین اتم نوک سوزن به تک اتم های روی سطح نمونه جریان یافته و به این ترتیب، رزولوشن اتمی را فراهم می کند . اگر ساختار الکترونی یک فلز را طبق الف، در نظر بگیرید، الکترون های فلز تمامی ترازهای انرژی قابل دسترس پایین انرژی E_F را اشغال کرده اند .

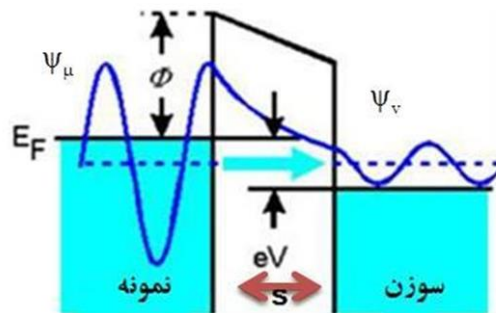
برای اینکه یک الکترون فلز را ترک کند، لازم است تا مقدار زیادی از انرژی ϕ بالاتر از انرژی فرمی (E_F)

(energy) بدست آورد. این انرژی الکترون را به تراز خلاء می رساند. انرژی ϕ بعنوان تابع کار فلز معرفی می شود.



نمودار سطوح انرژی الکترون در برقراری جریان تونلی بین دو فلز سوزن و سطح: الف) در سطوح انرژی الکترون تا انرژی مخصوصی بنام انرژی فرمی پر شده اند. ب) در فاصله مشخصی بین سطح و سوزن، الکترون ها در انرژی فرمی برای گذار نیازمند غلبه بر سد پتانسیلی هستند . ب، موقعیت یک سوزن و نمونه را در هنگامیکه در مجاورت یکدیگر قرار دارند، نشان می دهد. بین این سطوح ، تنها ناحیه باریکی از فضا وجود دارد، اما هیچ ارتباط و رسانی بین آنها ایجاد نمی شود.

الکترون ها برای حرکت از نمونه به سوزن و یا برعکس، هنوز به انرژی افزونتری (بالاتر از انرژی فرمی) نیاز دارند. بر اساس مکانیک کوانتوم طبق فرآیند تونل زنی، الکترون ها می توانند از میان سد موجود عبور کنند. در STM ، سد توسط شکاف خلاء بین نمونه و سوزن ایجاد می شود.

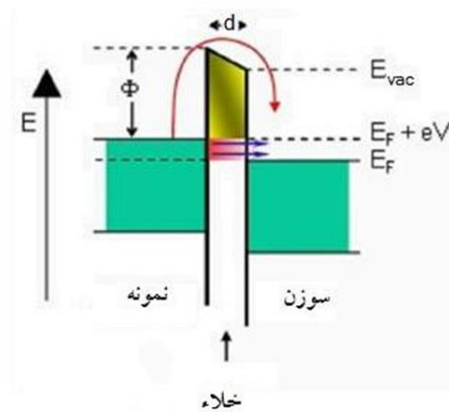


عبور موج از میان یک سد انرژی با اعمال ولتاژ بایاس کافی

در منطقه ممنوعه کلاسیک، تابع موج Ψ بصورت نمایی مطابق با رابطه زیر افت میکند:

$$\psi(z) = \psi(0) \exp - \frac{\sqrt{2m(\phi - E)}z}{\hbar}$$

در اینجا m جرم ذرات و $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ میباشند. مطابق شکل زیر، زمانیکه یک ولتاژ الکتریکی V ، بین نمونه و سوزن اعمال می شود، پدیده تونل زنی منجر به ایجاد جریانی الکتریکی موسوم به «جریان تونلی» می گردد.



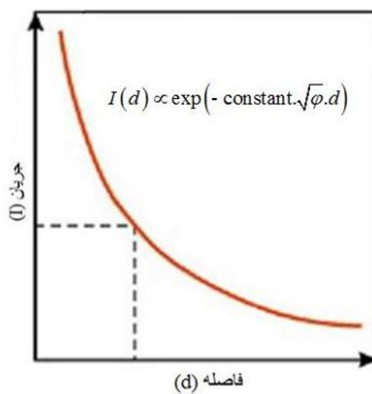
نمودار سطوح انرژی الکترون در برقراری جریان تونلی بین دو فلز سوزن و سطح: در فاصله و انرژی کافی، الکترون ها

امکان تونل زنی می یابند. جریان مذکور به فاصله سوزن و نمونه (d)، ولتاژ (V) و ارتفاع سد (یا همان تابع کار (ϕ))، بستگی دارد و بصورت رابطه تقریبی زیر بیان می شود:

$$I(d) = \text{constant. } eV \exp \left(-2 \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} d \right)$$

این رابطه به صورت تقریبی نشان می دهد که جریان تونلی از قانون اهم تبعیت می کند به گونه ای که جریان (I)، با ولتاژ (V)،

متناسب است و بصورت نمایی به فاصله (d)، بستگی دارد. سایر مقادیر در رابطه فوق، مربوط به تابع کار (ϕ)، بارالکترون (e)، جرم الکترون (m) و ثابت پلانک ($\hbar$) هستند. برای تابع کاری با میزان معمول ۴ الکترون ولت (eV)، جریان تونلی، به ازاء هر ۰/۱ نانومتر افزایش در مقدار d ، به میزان ۱۰ برابر کاهش می یابد. این بدین معنی است که در هنگام روبش، بر فراز اتمی با قطر ۰/۳ نانومتر، جریان تونلی ممکن است به میزان ۱۰۰۰ برابر تغییر کند. وجود چنین پارامترهایی باعث می شود که عملکرد STM از حساسیت بالایی برخوردار باشد. همچنین باید دوباره اشاره شود که جریان تونلی شدیداً به فاصله موجود بین آخرین اتم سوزن و نزدیک ترین اتم نمونه به آن بستگی دارد. شکل بعد تغییرات جریان تونلی بر حسب فاصله سوزن و نمونه را به خوبی نمایش می دهد.



سپس با توجه به روابط ۱ و ۲، جریان تونلی را میتوان با در نظر گرفتن چگالی ترازهای نمونه، در لبه فرمی، از رابطه تکمیلی تر زیر بدست آورد:

$$I_t \propto V \rho_s(E_F) \exp \left[-2 \frac{\sqrt{2m(\phi - E)} z}{\hbar} \right] \propto V \rho_s(E_F) \exp -1.025 \sqrt{\phi_z}$$

در این رابطه ارتفاع سد Φ در واحد eV و z در واحد آنگستروم اعمال می شود. در مقدار معمول ارتفاع سد $\Phi = 5 \text{ eV}$ که مربوط به تابع کار طلا است، با افزایش فاصله به اندازه $1 \text{ \AA}$ ، جریان تونلی نصف می شود. مدل ترسوف – هامان (Terosoff-Hamann model)، یک مدل درجه اول استاندارد برای STM محسوب می شود که بر مبنای انتقال همیلتونی توسط باردین (bardeen) از جهت توضیح منحنی های جریان بر حسب ولتاژ سدهای اکسیدی بین سوپرهادی ها، معرفی شد. باردین نشان داد که جریان تونلی بین دو الکتروود که توسط عایق از هم جدا شده اند با رابطه زیر تعیین میشود:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \varepsilon) - f(E_F + \varepsilon)] \rho_s(E_F + \varepsilon) M^2 d\varepsilon$$

که در آن:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_F)}{k_B T}}}$$

انرژی فرمی است ρ_s و ρ_t به ترتیب، چگالی ترازهای نمونه و سوزن، e بار الکترون، $\hbar = h/2\pi$ که در آن h ثابت پلانک و متغیر انتگرال است. باردین نشان داد که المان ماتریس تونل زنی (M) با رابطه زیر تعیین می شود:

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{\text{surface}} \left(\psi_s^* \frac{\partial \psi_t}{\partial z} - \psi_s \frac{\partial \psi_t^*}{\partial z} \right) dS$$

که در آن ψ_s و ψ_t به ترتیب، توابع موج نمونه و سوزن هستند. بنابراین، مسئله برای نمونه و سوزن به طور جداگانه حل می شود و سپس المان ماتریس بر حسب رابطه فوق تعیین می گردد. همچنین برای ولتاژهای کم، رابطه ۶، بصورت زیر اصلاح می شود.

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + \varepsilon) \rho_t(E_F + \varepsilon) M^2 d\varepsilon$$

رزولوشن در میکروسکوپ تونلی روبشی

با استفاده از میکروسکوپ پروبی روبشی می توان سطوح را با رزولوشن مطلوب بصورت افقی، تا کمتر از یک نانومتر و بصورت عمودی تا کمتر از ۰٫۱ نانومتر، تصویر کرد که این مقادیر برای تعیین موقعیت اتمهای منفرد کافی است. اساساً جریان تونلی هنگامی که فاصله تنها ۰٫۲ نانومتر افزایش می یابد، با ضریب ۲ کاهش می یابد. رزولوشن عمودی بسیار بالا در

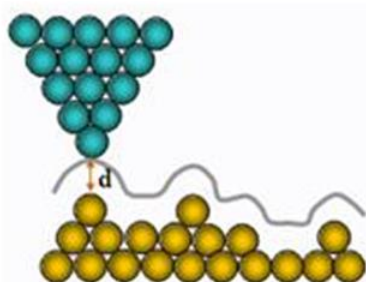
STM به این خاطر است که جریان تونلی با فاصله بین دو الکترود (سوزن فلزی و سطح روبش شده)، بصورت نمایی تغییر می کند. همچنین رزولوشن افقی بستگی به میزان تیز بودن نوک سوزن ها دارد .

حالت های کاری میکروسکوپ تونلی روبشی

میکروسکوپ های تونلی روبشی می توانند برای تهیه تصویر در دو حالت "جریان ثابت" یا "ارتفاع ثابت" طراحی شوند. به علاوه حالاتی نظیر طیف نگاری (spectroscopy) یا دستکاری (manipulation) نیز در دستگاه مطرح هستند.

حالت جریان ثابت

یک سیستم بازخورد (feedback) ارتفاع سوزن را در راستای محور Z تغییر می دهد تا جریان را ثابت نگه دارد. این کار با تنظیم ارتفاع روبشگر پیزوالکتریک (piezoelectric) در هر نقطه اندازه گیری صورت می گیرد. برای مثال وقتی که سیستم افزایش جریان تونلی را حس می کند، ولتاژ اعمال شده به روبشگر پیزوالکتریک را به گونه ای تنظیم می کند که فاصله بین سوزن و نمونه را افزایش دهد.

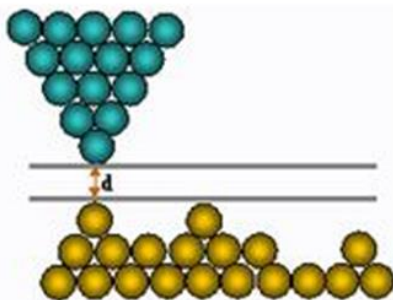


حالت کاری جریان ثابت

در حالت جریان ثابت، حرکت روبشگر پیزو باعث تشکیل تصویر می شود. اگر سیستم، جریان تونلی را ثابت نگه دارد، فاصله بین سوزن تا نمونه تا حد چند آنگستروم ثابت نگه داشته می شود. جابجایی سوزن بعلاوه ولتاژ اعمالی به پیزوالکتریک، پس از پردازش رایانه ای و نرم افزاری، نهایتاً نقشه توپوگرافیک سطح را ایجاد می کند و یک تصویر سه بعدی بدست می آید. باید توجه داشت چنانچه اتم های متفاوتی در ساختار یک نمونه حاضر باشند، ممکن است در یک ولتاژ بایاس مشخص، هر کدام از این اتمهای مختلف، جریانهای تونلی متفاوتی ایجاد کنند. بنابراین اطلاعات بدست آمده از ارتفاع ممکن است معیار صادقی از توپوگرافی سطح نمونه نباشند.

حالت ارتفاع ثابت

در حالت ارتفاع ثابت، سوزن با یک ارتفاع ثابت در بالای نمونه حرکت می کند و سوزن در جهت Z حرکتی ندارد. در این حالت جریان تونلی بر حسب توپوگرافی سطح و خواص الکترونی موضعی نمونه، تغییر می کند. این سوزن فلزی می تواند سراسر سطح نمونه را در ولتاژ و ارتفاع ثابت، روبش کرده و تغییرات جریان را در سیستم ثبت نماید.



حالت کاری ارتفاع ثابت

در حقیقت جریان تونلی اندازه گیری شده در هر نقطه از سطح نمونه، در تشکیل تصویر توپوگرافی مشارکت می کند. بایستی توجه داشت این حالت بعث عملکرد در ارتفاع یکسان، برای سطوح ناهموار کاربردی نیست.

مزایا و معایب حالات استاتیکی و دینامیکی

همانطور که اشاره شد میکروسکوپ های تونلی روبشی در دو حالت جریان ثابت یا ارتفاع ثابت توپوگرافی سطح را آنالیز می کند که هر حالتی مزایا و معایبی خاص خود را دارد. حالت ارتفاع ثابت، دارای سرعت بیشتری است، زیرا سیستم مجبور نمی باشد روبشگر پیزو را به بالا و پایین حرکت دهد، ولی اطلاعاتی که تولید می کند فقط برای سطوح نسبتاً صاف مفید است. این در حالی است که حالت جریان ثابت می تواند سطوح ناصاف را با دقت بیشتری اندازه گیری کند ولی به زمان بیشتری نیاز دارد. همچنین حساسیت STM به ساختار الکترونی موضعی در تهیه نقشه توپوگرافی می تواند اشکال ایجاد کند. برای مثال، اگر قسمتی از نمونه اکسید شده باشد جریان تونلی با رسیدن سوزن به آن ناحیه ناگهان افت می کند. در حالت جریان ثابت، قسمت کنترل کننده به سوزن دستور می دهد که به نمونه نزدیکتر شود تا جریان تونلی ثابت بماند و در نتیجه ممکن است سوزن باعث ایجاد فرو رفتگی در سطح نمونه شود. از سوی دیگر، وجود حساسیت STM به ساختار الکترونی می تواند مزیت بزرگی باشد. تکنیک های دیگری که برای بدست آوردن اطلاعات مربوط به خواص الکترونی نمونه بکار می روند، این اطلاعات را از ناحیه نسبتاً بزرگی (به مقطع چند میکرون تا چند میلیمتر) از سطح نمونه جمع آوری و متوسط گیری می کنند.

۴-۷-۵ AFM۱: میکروسکوپ نیروی اتمی

میکروسکوپ های نیروی اتمی (AFM)، دسته گسترده ای از تجهیزات شناسایی در مقیاس نانو با عنوان میکروسکوپ های نیرویی را به خود اختصاص داده اند. امروزه دستگاههای تجاری متفاوتی با مبانی مشابه و حالات کاری مختلف عرضه شده اند که از نظر دقت و کیفیت تصاویر با یکدیگر تفاوت دارند. در این مقاله ضمن معرفی میکروسکوپ نیروی اتمی و نحوه عملکرد آن، مدهای کاری مختلف و مزایا و معایب هر کدام مورد بررسی قرار می گیرد.

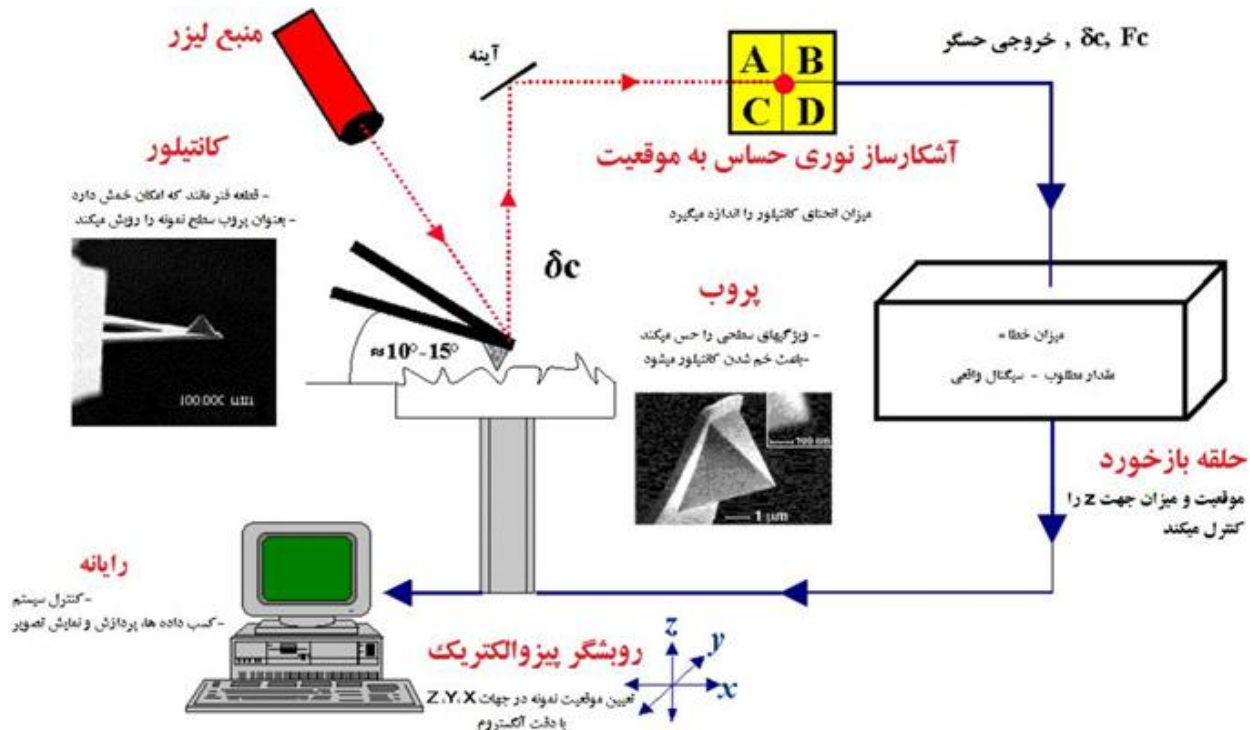
گرد کارل بینینگ (Gerd Karl Binnig) بر اساس طراحی های قبلی که با همکاری هاینرک روهرر (Heinrich Rohrer)، در آزمایشگاه تحقیقاتی زوریخ IBM، در جهت طراحی و ساخت میکروسکوپ تونلی روبشی، صورت داده بود، در سال ۱۹۸۶ میلادی با همکاری کلون کوات (Calvin Quate) و کریستف گربر (Christoph Geber) از دانشگاه استنفورد میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، را ارائه نمود. هدف او از این کار اندازه گیری نیروهای بسیار ناچیز (کمتر از $1\mu\text{N}$) بین نوک سوزن AFM و سطح نمونه مورد بررسی بود.

پس از آنکه در سال ۱۹۸۱ میلادی، میکروسکوپ تونلی روبشی (STM= scanning tunneling microscope) بوسیله گرهارد بینینگ (Gerd Binnig) و هاینرک روهرر (Heinrich Rohrer) اختراع شد، تلاشهای بسیاری بر اساس آن، در جهت توسعه روش های مشخصه یابی در مقیاس نانو صورت پذیرفت. در سال ۱۹۸۶، گرهارد بینینگ، بر اساس تجربیاتی که از ساخت میکروسکوپ تونلی روبشی بدست آورده بود، با همکاری کلون کوات و کریستف گربر از دانشگاه استنفورد، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) را اختراع نمودند. تولیدات تجاری این محصولات، با میکروسکوپ STM در سال ۱۹۸۷ میلادی و میکروسکوپهای AFM، در ۱۹۸۹ میلادی کلید خورد. به دنبال اختراع STM و سپس AFM، تلاشهای بسیاری جهت مطالعه مورفولوژی و ساختار سطوح و فصل مشترک آن ها صورت گرفت و در بازه کوتاهی از زمان، بسیاری دیگر از ابزارهای شناسایی با مبانی مشابه در عملکرد، تحت عنوان کلی میکروسکوپ های روبشی، ساخته و به جهان علم ارائه گردیدند.

دامنه کاربرد میکروسکوپ نیروی اتمی: در حالی که میکروسکوپ تونلی روبشی، تنها می تواند جهت مطالعه سطوحی که از لحاظ الکتریکی در جاتی از رسانایی دارند، استفاده شود، میکروسکوپ های نیروی اتمی می توانند جهت مطالعه هر نوع سطح مهندسی استفاده شوند؛ بنابراین می توان از آن جهت مطالعه انواع مواد رسانا، نیمه رسانا و نارسا استفاده نمود. امروزه AFM، یک کاوشگر سطحی محبوب برای اندازه گیری های توپوگرافیک و محاسبه نیروهای عمودی در مقیاس میکرو تا نانو شناخته شده است.

از این دستگاه مشخصه یابی می توان برای مطالعه خراش و سائیدگی و اندازه گیری خواص مکانیکی الاستیک و پلاستیک (از قبیل میزان سختی جسم در برابر جسم فرو رونده (indentation hardness) و مدول الاستیسیته) استفاده نمود. AFM در بسیاری از مطالعات، جهت نوشتار، دستکاری و جابجایی اتمهای منفرد زنون، مولکولها، سطوح سیلیکونی و پلیمری بکار گرفته شده اند. بعلاوه این میکروسوپها جهت انواع نانولیتوگرافی و تولید نانوساختارها و نانوماشینکاری استفاده شده اند. میکروسکوپهای نیروی اتمی که برای اندازه گیری نیروهای عمودی و جانبی، طراحی شده اند، میکروسکوپهای نیروی جانبی (LFM)، یا میکروسکوپهای نیروی اصطکاکی (FFM) نامیده می شوند. دسته ای از FFM ها از توانایی اندازه گیری نیروهای جانبی در دو جهت متعامد برخوردارند. تعدادی از تحقیقات، طراحی های AFM و FFM را اصلاح کرده و بهبود داده است و این سیستمهای بهبود داده شده، جهت اندازه گیری چسبندگی و اصطکاک و نیروهای پیوندی در سطوح جامد و مایع در مقیاس نانو و میکرو بکار می روند.

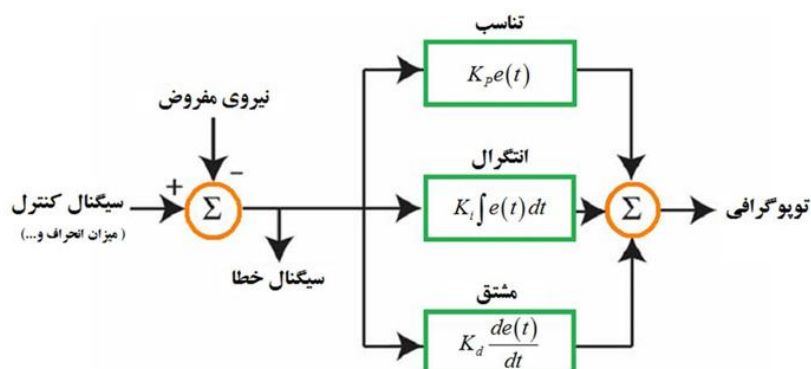
سیستم دستگاهی میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی: میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی AFM سطح نمونه را توسط یک سوزن تیز، به طول ۲ میکرون و غالباً قطر نوک کمتر از ۱۰ نانومتر آنالیز می کند. سوزن در انتهای آزاد یک کانتیلور (انبرک = cantilever) به طول حدود ۱۰۰ تا ۴۵۰ میکرون قرار دارد.



اجزاء کلی میکروسکوپ نیروی اتمی و عملکرد آنها

نیروهای بین سوزن و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف کانتیلور شده و یک آشکارساز میزان انحراف کانتیلور را در حالیکه سوزن سطح نمونه را روبش می کند یا نمونه در زیر سوزن روبش می شود، در سیستم هایی که نمونه حرکت روبشی را انجام می دهد، اندازه می گیرد. میتوان از انحراف کانتیلور برای ورودی یک مدار بازخورد استفاده کرد که روشنگر پیزو را در

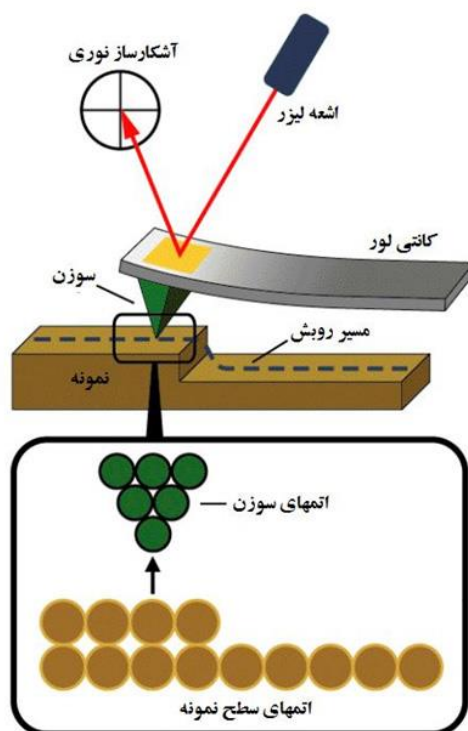
مواجهه با توپوگرافی سطح نمونه به گونه ای در جهت Z بالا و پایین می برد که میزان انحراف کانتیلور ثابت بماند. اندازه گیری انحرافات کانتیلور به کامپیوتر امکان تولید تصویر توپوگرافی سطح را می دهد.



بلاک دیاگرام حلقه بازخوردی میکروسکوپیهای AFM. متغیرهای K_p ، تناسب بدست آمده، K_i ، انتگرال بدست آمده، K_d ، مشتق بدست آمده و e ، میزان خطاست.

آشکارسازی موقعیت کانتیلور

در اغلب AFM هایی که امروزه عرضه می شود، موقعیت کانتیلور را با استفاده از روشهای اپتیکی تعیین می گردد. متداولترین آنها در شکل زیر نشان داده شده است.



نحوه آشکارسازی موقعیت کانتیلور با روش متداول در میکروسکوپ نیروی اتمی

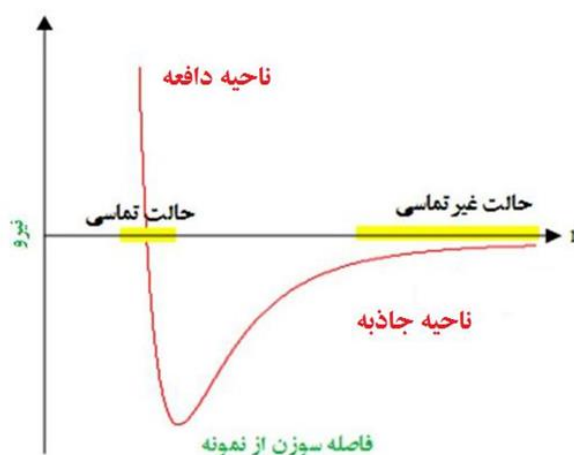
یک اشعه لیزری به پشت کانتیلور به سمت یک آشکارساز نوری حساس به موقعیت (PSPD= Position-sensitive photo detector) منعکس می شود. با خم شدن کانتیلور محل اشعه لیزر روی آشکارساز تغییر کرده و PSPD میتواند جابجایی به کوچکی ۱۰ آنگستروم (۱ نانومتر) را اندازه گیری کند. نسبت فاصله بین کانتیلور و آشکارساز به طول کانتیلور به عنوان یک تقویت کننده مکانیکی عمل می کند. در نتیجه سیستم می تواند حرکت عمودی کمتر از آنگستروم نوک کانتیلور را اندازه گیری کند. روشی دیگر جهت آشکارسازی انحراف آشکارساز بر مبنای تداخل اپتیکی می باشد.

یک تکنیک بسیار ظریف دیگر جهت آشکارسازی، ساختن کانتیلور از یک ماده پیزومقاومتی (piezoresistive) است به گونه ای که انحراف را بصورت سیگنال الکتریکی آشکار کند. در مواد پیزوی مقاومتی، تنش ناشی از تغییر فرم مکانیکی باعث تغییر مقاومت الکتریکی ماده می شود. برای آشکارسازی پیزومقاومتی نیازی به اشعه لیزر و PSD نیست. وقتی که AFM انحراف کانتیلور را آشکار کرد، می تواند اطلاعات توپوگرافی را در دو حالت ارتفاع ثابت یا نیروی ثابت تولید کند. خواص مربوط به مواد مورد استفاده رایج در ساخت کانتیلورها ذکر شده اند.

نوع ماده	مدول یانگ E (GPa)	دانسیتته $(\rho)(\text{Kg/m}^3)$	ریزشختی (GPa)
الماس	۹۰۰-۱۰۵۰	۳۵۱۵	۷۸/۴-۱۰۲
Si ₃ N ₄	۳۱۰	۳۱۸۰	۱۹/۶
Si	۱۳۰-۱۸۸	۲۳۳۰	۹-۱۰
W	۳۵۰	۱۹۳۱۰	۳/۲
Ir	۵۳۰	-	~۳

حالات کاری میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی

در هنگام کار با میکروسکوپ نیروی اتمی، نیروهای مختلفی در انحراف کانتیلور AFM مشارکت می کنند. از جمله این نیروها میتوان به نیروهای بین اتمی یا نیروهای واندروالس اشاره نمود. وابستگی نیروی واندوالس به فاصله سوزن و نمونه، نمایان است.



در شکل بالا، دو حالت مربوط به دو ناحیه علامت گذاری شده است:

(۱) حالت استاتیکی (DC-AFM) یا حالت دفعی)

(۲) حالت دینامیکی (AC-AFM) یا حالت جذبی)

حالت استاتیکی

در حالت استاتیکی کانتیلور در فاصله کمتر از چند آنگستروم از سطح نمونه قرار داده می شود. نیروی بین اتمی بین کانتیلور و نمونه نیروی دافعه است. سوزن به انتهای کانتیلوری با ثابت فنر کم (کمتر از ثابت فنر مؤثری که اتمهای نمونه را بهم متصل می کند)، وصل شده است و تماس فیزیکی ملایمی با نمونه برقرار می کند. هنگامی که روبشگر سوزن را به آرامی روی سطح نمونه روبش می کند، نیروی استاتیکی باعث خم شدن کانتیلور می شود تا بتواند تغییرات توپوگرافی سطح را دنبال کند.

با نزدیک کردن اتم ها، از سمت راست منحنی شکل بالا، ابتدا آنها یکدیگر را بطور ضعیفی جذب می کنند. این جاذبه افزایش می یابد تا جائیکه آنقدر اتمها بهم نزدیک می شوند که ابرهای الکترونی آنها بصورت الکترواستاتیکی شروع به دفع یکدیگر می کنند. با کاهش فاصله بین اتمی، این دافعه الکترواستاتیکی بطور فزاینده ای نیروهای جاذبه را تضعیف می کند. وقتی که فاصله بین اتمها به یک یا دو آنگستروم، حدود طول یک پیوند شیمیایی، می رسد، نیرو صفر می شود. در نتیجه نیروی دافعه واندروالس تقریباً با هر نیرویی که بخواهد اتمها را به هم نزدیکتر کند، مقابله می نماید. در چنین فاصله هایی کانتیلور از طریق سوزن به نمونه فشار می آورد و به جای اینکه اتمهای سوزن به اتمهای نمونه نزدیکتر شوند، کانتیلور خم می گردد. در صورت وجود کانتیلور خیلی مقاوم نیروی زیادی به روی نمونه اعمال می گردد و احتمالاً سطح نمونه تغییر فرم می یابد که در نانولیتوگرافی (nanolithography) مورد استفاده قرار می گیرد.

حالت ارتفاع ثابت

در حالتی که ارتفاع روبشگر پیزو در حین روبش ثابت است، تغییرات انحراف کانتیلور می تواند مستقیماً برای تولید اطلاعات توپوگرافی استفاده شود. از این حالت، اغلب برای ایجاد تصاویر در مقیاس اتمی از سطوحی که در حد اتمی مسطح هستند، استفاده می گردد. در اینجا انحرافات کانتیلور و بنابراین تغییرات در نیروی اعمالی، کوچک است. حالت ارتفاع ثابت برای ثبت تصاویر همزمان (Real time) سطوح در حال تغییر، که سرعت بالای روبش ضروری است، مورد نیاز است.

حالت نیروی ثابت

می توان از انحراف کانتیلور برای ورودی یک مدار بازخورد استفاده کرد که روبشگر پیزو را در مواجهه با توپوگرافی سطح نمونه به گونه ای در جهت Z بالا و پایین می برد که میزان انحراف کانتیلور ثابت بماند. در این مورد، تصویر از حرکت روبشگر پیزو تولید می شود. با ثابت نگهداشتن انحراف کانتیلور، کل نیروی اعمالی بر نمونه ثابت خواهد بود. در حالت نیروی ثابت، سرعت روبش با زمان واکنش مدار بازخورد محدود می شود، ولی کل نیروی اعمالی توسط سوزن بر نمونه به خوبی کنترل می گردد. برای بسیاری از کاربردها، حالت نیروی ثابت ترجیح داده می شود.

انواع نیروهای موجود در عملیات روبش

میکروسکوپ های نیروی اتمی در حین کار با نیروهایی نظیر نیروهای کوتاه برد، الکترواستاتیک، موئینگی و ... روبرو هستند. بعنوان مثال در زیر به دو نیرویی که علاوه بر نیروی دافعه واندروالس، در حین عملیات AFM استاتیکی حضور دارند، اشاره میشود:

نیروی اعمالی توسط کانتیلور: نیرویی که توسط خود کانتیلور اعمال می شود، مانند نیروی یک فنر فشرده است. اندازه و علامت (جاذبه یا دافعه) نیروی کانتیلور به انحراف کانتیلور و ثابت فنر آن بستگی دارد.

$$10^{-8} \text{N}$$

نیروی موئینگی (capillary)

نیروی موئینگی معمولاً توسط لایه نازک آب (که ممکن است از رطوبت محیط ناشی گردد) اعمال می شود. نیروی موئینگی هنگامی بوجود می آید که لایه ای از آب دور سوزن ایجاد گردد. در این حالت نیروی جاذبه قوی حدود 10^{-8} نیوتن را پدیدار می شود که در این حالت سوزن را در تماس با سطح نگه می دارد. بزرگی نیروی موئینگی به فاصله سوزن تا نمونه بستگی دارد. تا زمانی که سوزن با نمونه تماس دارد، نیروی موئینگی ثابت می باشد. همچنین فرض میشود که لایه آب تقریباً همگن است.

در نتیجه نیروی متغیر در AFM استاتیکی باید توسط نیروی دافعه واندروالس جبران گردد. اندازه نیروی کل اعمال شده بر نمونه

از 10^{-8} نیوتن (در شرایطی که تقریباً آب سوزن را به طرف نمونه می کشد و کانتیلور آن را از نمونه می راند) تا محدوده معمول تر 10^{-6} تا 10^{-7} نیوتن تغییر می کند .

حالت دینامیکی

میکروسکوپ های نیروی اتمی دینامیکی، یکی از چند تکنیک کانتیلور ارتعاشی (vibrating) است که در آن کانتیلور AFM در نزدیکی سطح نمونه ارتعاش می کند. در حالت دینامیکی کانتیلور در فاصله چند ده تا چند صد آنگستروم از سطح نمونه قرار داده می شود و در این حالت نیروی بین اتمی بین کانتیلور و نمونه (عمدتاً به دلیل برهمکنشهای واندروالس دوربرد (Long-range))، نیروی جاذبه است. فاصله حدود چند ده تا چند صد آنگستروم در منحنی واندروالس، به عنوان منطقه دینامیکی یا جذبی مشخص شده است .

در حالت دینامیکی سیستم کانتیلور را در نزدیکی فرکانس رزونانس آن $100-400$ هرتز (و دامنه چند ده آنگستروم میلرزاند. سپس تغییرات فرکانس رزونانس یا دامنه لرزش با نزدیک شدن سوزن به سطح نمونه اندازه گیری می شود. حساسیت این روش، دستیابی به قدرت تفکیک عمودی زیر آنگستروم تصویر را (مانند AFM های استاتیکی) فراهم می کند. رابطه بین فرکانس کانتیلور و تغییرات توپوگرافی نمونه را می توان بدینگونه توضیح داد:

فرکانس رزونانس کانتیلور متناسب با جذر ثابت فنر آن تغییر می کند. علاوه بر این ثابت فنر کانتیلور با گرادیان اعمال نیرو بر کانتیلور تغییر می کند. بالاخره گرادیان نیرو که از منحنی نیرو در برابر فاصله مشتق می شود، با فاصله سوزن تا نمونه تغییر می کند. بنابراین تغییر فرکانس رزونانس کانتیلور می تواند به عنوان معیاری برای تغییر نیرو استفاده شود که به نوبه خود تغییرات فاصله تا نمونه (یا توپوگرافی نمونه) را منعکس می کند.

در حالت AFM دینامیکی، سیستم، فرکانس رزونانس یا دامنه ارتعاش کانتیلور را اندازه گیری می کند و آن را به کمک یک سیستم بازخورد که روبشگر پیزو را بالا و پایین می برد، ثابت نگه می دارد.

با ثابت نگهداشتن فرکانس رزونانس یا دامنه، سیستم متوسط فاصله سوزن تا نمونه را نیز ثابت نگه می دارد. همانند AFM استاتیکی (در حالت نیروی ثابت)، حرکت روبشگر پیزو برای تولید اطلاعات استفاده می شود .

مزایا و معایب حالات استاتیکی و دینامیکی

مزایای میکروسکوپ های نیروی اتمی دینامیکی بدین صورت می باشد که توپوگرافی نمونه بدون تماس یا با تماس خیلی کم بین سوزن و نمونه اندازه گیری می شود. کل نیروی بین سوزن و نمونه در حالت دینامیکی بسیار کم است (معمولاً حدود 10^{-12} نیوتن). این نیروی کم مزیتی، برای مطالعه نمونه های نرم یا الاستیک به شمار می رود. همچنین نمونه هایی مانند ویفرهای سیلیسی (Silicon wafers) از طریق تماس با سوزن آلوده نمی شوند. از طرف دیگر به دلیل اینکه نیروی بین سوزن و نمونه در حالت دینامیکی کم است، اندازه گیری آن مشکل تر از نیروی چندین بار بزرگتر حالت استاتیکی است .

علاوه بر این کانتیلور های استفاده شده برای AFM های دینامیکی باید نسبت به کانتیلور های AFM های استاتیکی سفت تر باشند، زیرا کانتیلور نرم می تواند به طرف سمت سطح نمونه کشیده شده و در تماس با آن قرار گیرد. از طرفی، حالت دینامیکی برای اندازه گیری نمونه های نرم بر حالت استاتیکی ترجیح داده می شود.

مقدار کم نیرو و سفت بودن کانتیلورها، در حالت دینامیکی، هر دو عواملی هستند که سیگنال AFM دینامیکی را کوچک می کنند. از همین رو اندازه گیری تغییرات در سیگنال مشکل است و نیاز به یک روش آشکارسازی AC حساس میباشد. در مورد حالت دینامیکی، مشکل از بین رفتن سوزن یا نمونه، که گاهی بعد از اسکنهای فراوان توسط حالت استاتیکی مشاهده میشود، وجود ندارد.

در مورد نمونه های صلب ممکن است تصاویر AFM استاتیکی و دینامیکی به یک گونه بنظر برسند. ولی اگر برای مثال چند لایه آب روی سطح یک نمونه صلب میعان کرده باشد، ممکن است تصاویر کاملاً متفاوت باشند AFM. که در حالت استاتیکی کار می کند میتواند به این لایه نفوذ کند و سطح زیر آن را تصویر کند، درحالیکه درحالت AFM دینامیکی، سطح مایع را تصویر میکند.

نقاط قوت و ضعف حالات کاری AFM

غیر تماسی	تماسی	
✓ نیروی کمی به سطح نمونه وارد شده و تخریبی در نمونه های نرم ایجاد نمی شود.	✓ سرعت روبش بالایی دارند. ✓ دستیابی به رزولوشن اتمی بسهولت امکان پذیر است. ✓ روبش آسانتر نمونه های زیر با حداکثر تغییرات در توپوگرافی عمودی	نقاط قوت
✗ رزولوشن جانبی کمتری دارند. ✗ جهت جلوگیری از تماس با لایه سیالات، سرعت روبش کمتری دارد. ✗ معمولاً در نمونه های بشدت آبگریز با حداقل لایه سیال موجود، کاربرد دارد.	✗ نیروهای جانبی امکان تخریف تصویر حاصله را دارند. ✗ نیروهای مؤینگی حاصل از وجود لایه ای سیال، باعث اعمال نیروهای عمودی بزرگی در برهمکنش نمونه و سوزن می شوند. ✗ ترکیب سایر نیروها رزولوشن فضایی را کاسته و موجب تخریب در سطوح نرم نمونه ها می گردند.	نقاط ضعف

۴-۷-۱ MFMI: میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (۱)

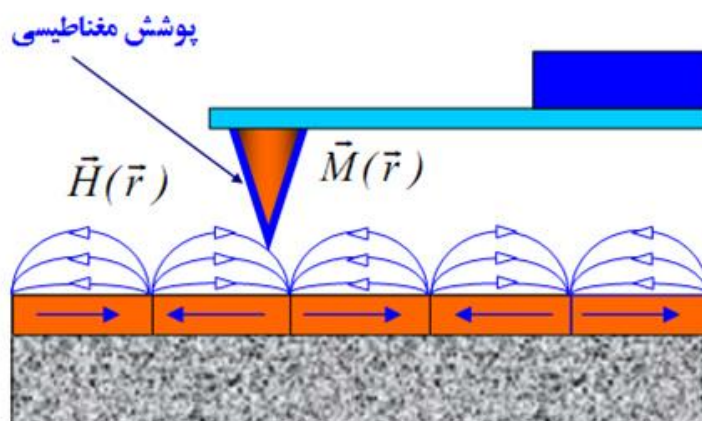
میکروسکوپیهای نیروی مغناطیسی، دسته دیگری از میکروسکوپ های پروبی روبشی را شامل می شوند که در بررسی های مربوط به خواص مغناطیسی کاربرد پیدا کرده اند. در مقالات مرتبط با این حوزه، ضمن معرفی این میکروسکوپ، به برخی برهمکنش ها، تکنیک ها و محاسبات مطرح پرداخته می شود. در مقاله نخست، ضمن بیان تاریخچه و سیستم کاری و نحوه عملکرد دستگاه، به برخی تکنیک ها و فرمول های مرتبط اشاره خواهد شد.

میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFMI= Magnetic force microscopy)، جهت مطالعه خواص مغناطیسی موضعی بکار رفته و تغییرات نیروی مغناطیسی را در سطح نمونه بررسی می کند. همچنین میتوان از این میکروسکوپ جهت تصویر کشیدن ساختار حوزه های مغناطیسی ایجاد شده بطور طبیعی یا مصنوعی در مواد مغناطیسی، استفاده نمود.

در میکروسکوپ های نیروی مغناطیسی از سوزنی استفاده می شود که با لایه ای نازک از ماده فرومغناطیس با مغناطیس

پذیری مخصوص $\vec{M}(\vec{r})$ پوشیده شده است و میدان مغناطیسی موضعی $\vec{H}(\vec{r})$ ، ایجاد شده توسط یک نمونه را مورد بررسی

قرار میدهد به عبارت دیگر میکروسکوپی (ریزینی) نیروی مغناطیسی، بعنوان یک تکنیک میکروسکوپی نیرویی روبشی در نظر گرفته می شود که به اندازه گیری نیروهای سوزن - نمونه ایجاد شده توسط یک میدان مغناطیسی، اختصاص یافته است.



سوزن MFM در میدان مغناطیسی نمونه

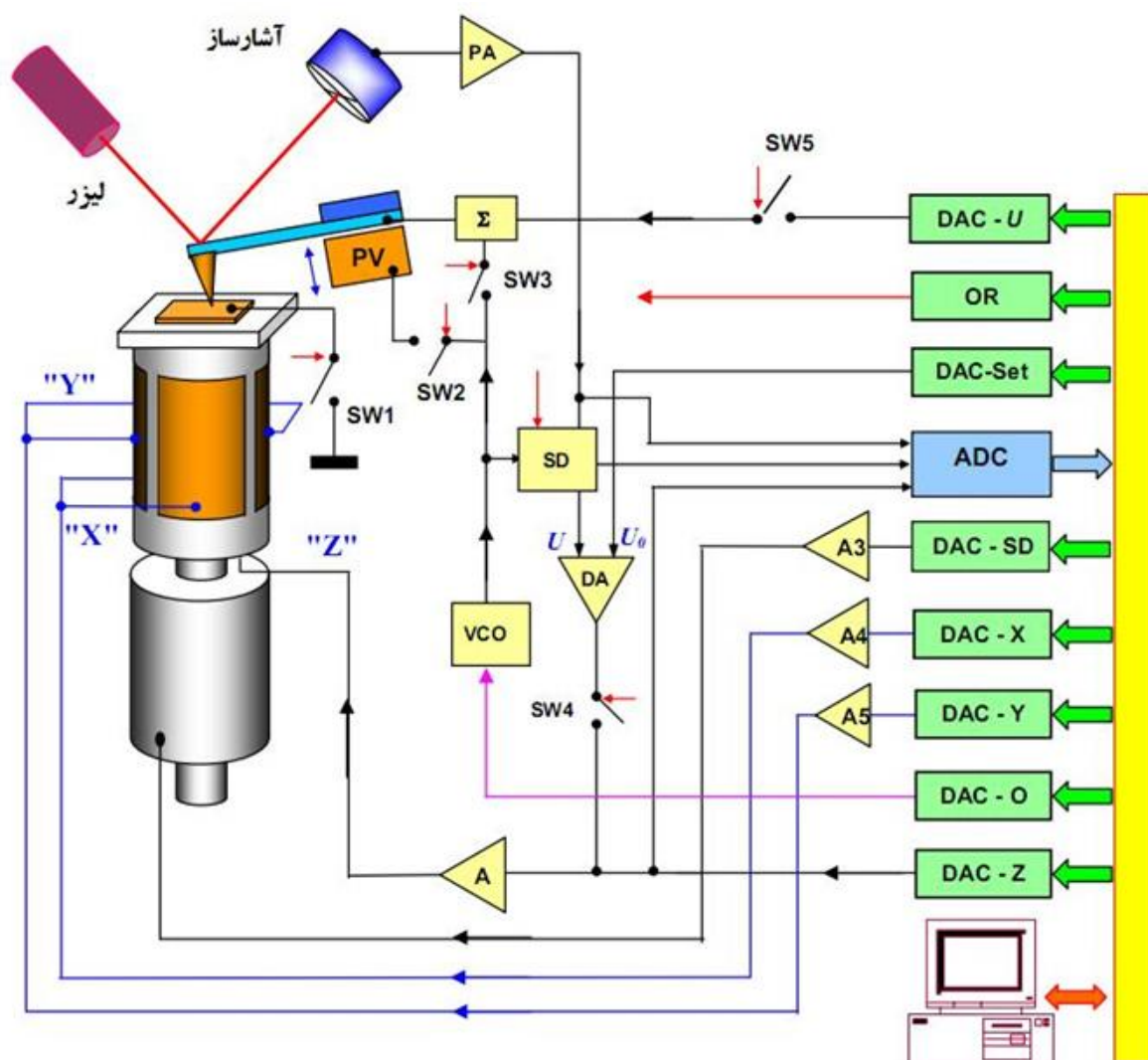
در حقیقت اگر سوزنی با گشتاور مغناطیسی استفاده شود، میتوان از هر میکروسکوپ نیرویی روبشی بعنوان میکروسکوپ نیروی مغناطیسی استفاده نمود. در اینصورت، MFM نسبت به خطوط میدان مغناطیسی خارج شده (emanating) از نمونه، حساس می شود. در اینجا می توان از سوزنهای دیگری که به خطوط میدان مغناطیسی حساس هستند، نیز استفاده کرد. مثالهای آن عبارتند از: پروب های میکروساخت هال (Microfabricated Hall probes)، آشکارسازهای مقاومت مغناطیسی (magnetoresistive) و ابزارهای تداخل کوانتومی ابررسانا (SQUIDS = Superconductive quantum interference devices)

بر اساس دانش بدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی، توسط ایو مارتین (Yves Martin) و اچ. کومار ویکراماسینگه (H. Kumar Wickramasinghe) در سال ۱۹۸۷ میلادی، معرفی شد. در سالهای بعد، آزمایشهای اندازه گیری نیروهای بین یک نمونه فرومغناطیس و سوزنی که حامل گشتاور مغناطیسی دائمی است، انجام شد. اغلب این کارهای اولیه به تصویرگیری از ساختار بیت های (bit) اطلاعاتی نوشته شده در مواد ضبط مغناطیسی و بررسی مکانیزم کنترست اختصاص داشت. از آن زمان، نیروهای ایجاد شده توسط میدان مغناطیسی، بر روی نمونه های مختلفی، بررسی شده است. آزمایش های موفقیت آمیزی تحت شرایط محیطی مانند هوا، خلاء UHV دماهای پایین، و محیطهای ذخیره مغناطیسی صورت گرفته است. در نتیجه میکروسکوپی نیروی مغناطیس در بیست سال اخیر بصورت متداول ترین تکنیک تصویرگیری مغناطیسی درآمده است.

سیستم کاری MFM

تصویری که با یک سوزن مغناطیسی گرفته می شود، شامل اطلاعاتی درباره هر دو نوع خواص توپوگرافی و مغناطیسی سطح است. اثر غالب، به فاصله سوزن و نمونه بستگی دارد. نیروی مغناطیسی بین اتمی، نسبت به نیروی واندروالس تا فواصل بیشتری بین سوزن و سطح برقرار است. اگر سوزن به سطح نمونه نزدیک باشد، در ناحیه ای که AFM دینامیکی استاندارد کار می کند، تصویر عمدتاً توپوگرافی خواهد بود. با افزایش فاصله بین سوزن و نمونه، تأثیرات مغناطیسی غالب تر می شوند. جمع آوری مجموعه ای از تصاویر در فواصل مختلف سوزن تا نمونه یک راه جدا کردن اثرات مغناطیسی از توپوگرافی است.

شماتیک ساده شده سیستم کنترل در میکروسکوپ نیروی مغناطیسی که مشابه سیستم های کنترل موجود در میکروسکوپیهای AFM و EFM است، در شکل نشان داده شده است.



اندازه گیری نیروهای مغناطیسی

به منظور تصویر برداری برهمکنشهای مغناطیسی سوزن- نمونه به عنوان تابعی از موقعیت X و Y ، سوزن در فاصله ای به اندازه کافی بزرگ، که از نیروهای غیرمغناطیسی قوی سوزن -نمونه اجتناب شود، روبش را شروع می کند. سپس می توان توسط حالات مختلف کاری میکروسکوپی نیروی روبشی، برهمکنش مغناطیسی سوزن -نمونه را اندازه گیری نمود.

اگرچه می توان هر میکروسکوپ نیروی روبشی را بعنوان میکروسکوپ نیروی مغناطیسی استفاده کرد، اندازه گیری نیروهای مغناطیسی، مسئله ای دشوار است. در حالی که در یک آزمایش معمول میکروسکوپی نیروی روبشی، نیروی سوزن -نمونه معمولاً در محدوده نانونیوتن است که برای اندازه گیری توپوگرافی نمونه در حالات تماسی و غیرتماسی استفاده می شود، نیروهای مغناطیسی، معمولاً دو یا سه برابر کوچک تر هستند. در نتیجه وقتی که سوزن در تماس با نمونه است یا حتی در محدوده نیروهای نیروهای سوزن -نمونه قرار دارد، آشکارسازی این نیروهای کوچک مغناطیسی بسیار مشکل است.

با فرض اینکه کانتیلور و نیرو در جهت Z تنظیم شده اند، انحراف کانتیلور در اثر نیروی برهمکنش مغناطیسی سوزن -

نمونه، با روابط زیر تعیین می شود:

$$\delta_{Z_{mag}} = \frac{F_{mag}}{k_{eff}}$$

$$k_{\text{eff}} = k_L + \frac{\partial F_{\text{nonmag}} + \partial F_{\text{mag}}}{\partial Z}$$

که، ثابت نیروی کانلیور و $\frac{\partial F_{\text{nonmag}}}{\partial Z}$ ، جزء Z برآیند تمام نیروهای برهمکنش غیرمغناطیسی سوزن - نمونه است. اگر سوزن در تماس با نمونه باشد، این برآیند نیرو در حد چندین N/m خواهد بود. در اینصورت انحراف کانلیور منعکس کننده توپوگرافی نمونه است و نه میدان مغناطیسی. جهت تهیه نقشه میدان مغناطیسی خارج شده از نمونه، باید میکروسکوپ در حالت غیرتماسی کار کند. همچنین فاصله بین سوزن و نمونه باید به اندازه کافی زیاد باشد تا از برهمکنش های غیر مغناطیسی سوزن و نمونه، ناشی از نیروهای وابسته به توپوگرافی، اجتناب شود. در اینصورت برهمکنشهای سوزن - نمونه، باعث تولید سیگنال می گردد.

برهمکنش سوزن MFM و میدان مغناطیسی موضعی

تشریح جزئیات برهمکنش سوزن MFM، با میدان مغناطیسی موضعی $\vec{H}(\vec{r})$ ، ایجاد شده توسط یک نمونه، مسئله پیچیده ای است. با فرض اینکه سوزن MFM به عنوان یک دوقطبی مغناطیسی منفرد با ممان مغناطیسی $\vec{m}$ عمل می کند، می توان مدل ساده ای از آن را در نظر گرفت. بر اساس این مدل، انرژی مغناطیسی سیستم حاضر حاصلضرب عددی $\vec{m}$ و $\vec{H}$ است.

$$w = -(\vec{m} \cdot \vec{H})$$

دوقطبی مغناطیسی در میدان $\vec{H}$ ، بوسیله نیروی زیر تأثیر می پذیرد:

$$\vec{f} = -\text{grad}(w) = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{H})$$

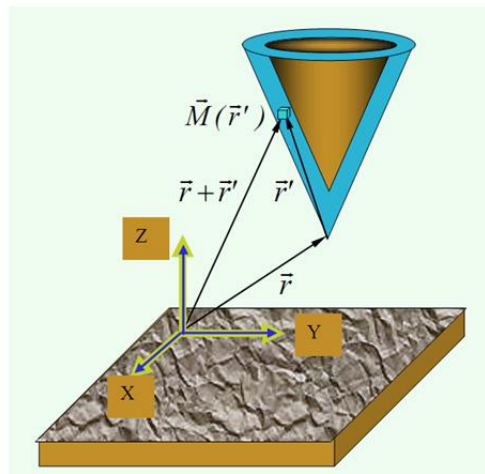
و ممان نیروی $\vec{N}$ ، حاصلضرب برداری $\vec{m}$ و $\vec{H}$ است:

$$\vec{N} = [\vec{m} \cdot \vec{H}]$$

در یک میدان مغناطیسی یکنواخت، نیروی $\vec{f}$ ، صفر است. این در حالی است که در یک میدان مغناطیسی غیریکنواخت، دوقطبی ها به سوی مناطقی با شدت میدان مغناطیسی $\vec{H}$ ، بیشتر جذب می شود. بطور کلی ممان مغناطیسی سوزن MFM می تواند بصورت برهمنهی دوقطبی های مغناطیسی به فرم زیر بیان شود:

$$\vec{M}(\vec{r})dV$$

که در آن، $\vec{M}$ ، مغناطیس پذیری مخصوص پوشش سوزن و dV ، حجم اولیه لایه پوشش است.



برهمکنش سوزن MFM با میدان مغناطیسی یک نمونه

انرژی کل بعثت برهمکنش مغناطیسی سوزن - نمونه، از انتگرالگیری روی لایه مغناطیسی سوزن بدست می آید:

$$W_{layer} = - \int_{V_{layer}} \vec{M}(\vec{r}') \cdot \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV'$$

نیروی برهمکنش سوزن با میدان نمونه، بصورت زیر است:

$$\vec{F} = -grad(W_{layer}) = \int_{V_{layer}} \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{H}) dV'$$

بر همین اساس مؤلفه Z، نیز بصورت زیر خواهد بود:

$$F_z = - \frac{\partial W_{layer}}{\partial z} = \int_{V_{layer}} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV'$$

برهمکنش سوزن MFM و نمونه؛ و حالات کاری MFM

در MFM، برهمکنش سوزن - نمونه ممکن است با استفاده از یکی از دو تکنیک زیر مورد مطالعه قرار گیرد:

(الف) تکنیک های استاتیکی

(ب) تکنیک های دینامیکی (نوسانی)

تکنیک MFM استاتیکی

در حالات استاتیکی، نیروی عمل کننده روی سوزن از انحراف استاتیک کانتیلور اندازه گیری می شود. بر این اساس در این تکنیک استاتیکی، در طی عملیات روبش، سوزن بالای نمونه در ارتفاع ثابت حرکت می کند. مقدار خمش کانتیلور بوسیله سیستم نوری تشخیص داده شده و بعنوان تصویر MFM، ضبط می شود و نحوه توزیع نیروهای برهمکنش نمونه - سوزن مغناطیسی را به تصویر می کشد. بدین ترتیب در این حالت، نیروی عمل کننده روی سوزن، از انحراف استاتیک کانتیلور اندازه گیری می گردد.

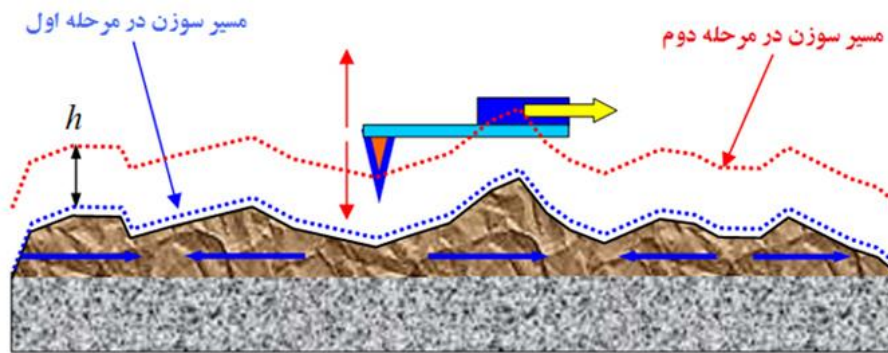
برای انجام عملیات روبش در ارتفاع ثابت، یک تکنیک دو مرحله ای برای نمونه ای با زبری قابل توجه، می باشد. در هر

خط روبش، مراحل زیر انجام می شود:

در مرحله اول، تصویر توپوگرافیک AFM، در حالت تماسی یا شبه تماسی (semi-contact)، بدست می آید. سپس

سوزن از سطح تا ارتفاع h، بالا رفته و عملیات روبش تکرار می شوند. (شکل) در این حالت مقدار فاصله h، بایستی به اندازه

کافی زیاد باشد، تا نیروی واندروالس را کمتر از نیروی برهمکنش مغناطیسی بسازد.



تکنیک دومرحله ای بکارگیری MFM از مرجع

در طی مرحله دوم، پروب بالای سطح، با تکرار خط سیر توپوگرافی نمونه، حرکت می کند. به دلیل اینکه فاصله موضعی بین سوزن در هر نقطه ثابت است، تغییرات خمشی کانتیلور در طی عملیات روبش، بعثت ناهمگنی موضعی میدان های مغناطیسی خواهد بود. از این رو تصویر نهایی، تابع دو متغیره است که توزیع برهمکنش مغناطیسی نمونه - سوزن را توصیف می کند.

تکنیک MFM دینامیکی (نوسانی)

در حالات دینامیکی، برآیند نیروهای عمل کننده بر روی سوزن، از تغییر در خواص دینامیکی کانتیلور، مانند تغییرات در فاز، دامنه نوسان، یا فرکانس رزونانس، تعیین می گردد.

بکارگیری تکنیکهای نوسانی در میکروسکوپ نیروی مغناطیسی، در مقایسه با تکنیک استاتیکی، حساسیت بالاتری را فراهم کرده و اجازه می دهد تا تصاویر بهتری تهیه گردد.

مطابق تکنیک غیر تماسی AFM، حضور گرادیان نیرو باعث تغییرات فرکانس تشدید و به تبع آن تغییر پاسخهای فازی، در سیستم نمونه - سوزن، می شود. این تغییرات در خواص رزونانسی برای کسب اطلاعات از نحوه توزیع مغناطیس پذیری در سطح نمونه، مورد استفاده قرار می گیرد.

گرادیان نیرو، در حالت برهمکنش مغناطیسی بصورت زیر است:

$$F'_z = \frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_{V_p} \vec{M}(\vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV' = \int_{V_p} \left(M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) dV$$

در حالت نوسانی MFM نیز یک تکنیک دو مرحله ای استفاده می شود.

در ابتدا به کمک یک قطعه پیزو، نوسانات کانتیلور در فرکانس ω ، نزدیک تشدید، برانگیخته می شود. در طی اولین مرحله، حالت شبه تماسی توپوگرافی سطح ضبط شده، در مرحله دوم، سوزن بالای نمونه با خط سیری منطبق با توپوگرافی حرکت می کند. بنابراین میانگین فاصله سوزن - نمونه، در مقدار ثابتی که توسط کاربر تعیین شده، حفظ می گردد. همچنین تصویر MFM بوسیله ضبط تغییرات در دامنه یا فاز نوسان کانتیلور، شکل می گیرد.

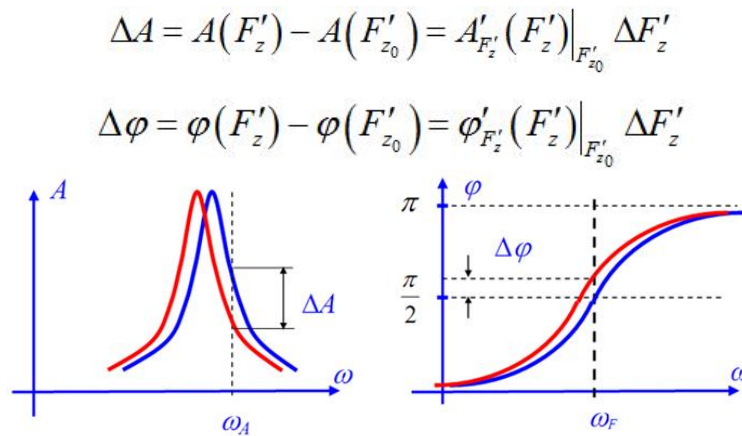
دامنه و فاز نوسان کانتیلور (مشروط بر اینکه تغییرات گرادیان F'_z در طول سطح ناچیز باشد) می تواند بصورت زیر

تقریب زده شود:

$$A(F'_z) = A(F'_{z_0}) + A'_{F'_z}(F'_z) \Big|_{F'_{z_0}} \Delta F'_z$$

$$\phi(F'_z) = \phi(F'_{z_0}) + \phi'_{F'_z}(F'_z) \Big|_{F'_{z_0}} \Delta F'_z$$

سپس تغییرات دامنه نوسان و فاز، با توجه به تغییرات گرادیان بصورت زیر است:



تغییر دامنه نوسان و فاز با توجه به تغییر گرادیان نیرو

ضرایب $\Delta F'_z$ ، روشهای اندازه گیری حساسیت دامنه و فاز را مشخص می کند. حداکثر حساسیت در فرکانسهای مشخصی بدست آمده که این فرکانس، برای اندازه گیری های مربوط به دامنه عبارتست از:

$$\omega_A = \omega_0 \sqrt{1 - F'_{z_0} / k} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right)$$

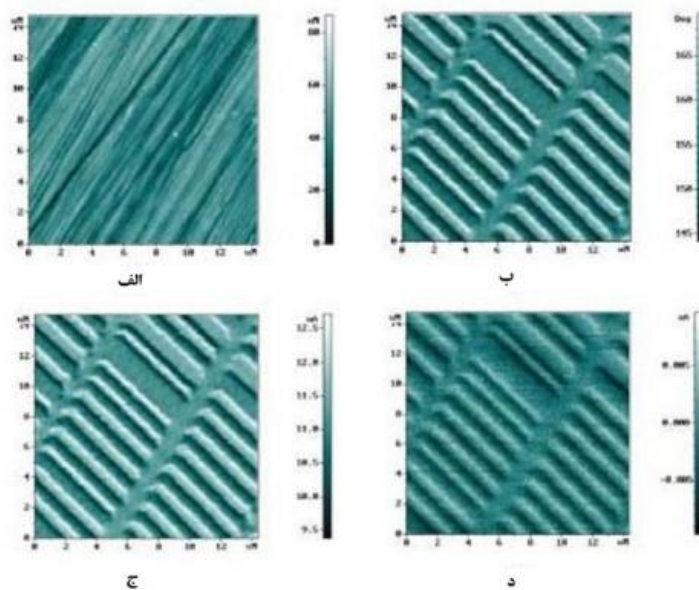
$$A'_{F'_z}(\omega_A, F'_{z_0}) = -\frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{27}} \cdot \frac{Q^2}{k}$$

برای اندازه گیری های فاز، زمانی که فرکانس ارتعاشات کانتیلور با فرکانس تشدید سیستم سوزن - نمونه، منطبق باشد، حداکثر حساسیت بدست می آید:

$$\omega_F = \omega_0 \sqrt{1 - F'_{z_0} / k}$$

$$\varphi'_{F'_z}(\omega_A, F'_{z_0}) = \frac{Q}{k}$$

تصاویر میکروسکوپ نیروی مغناطیسی از سطح دیسکی مغناطیسی که به کمک تکنیکهای مختلف بدست آمده اند، ارائه شده است.



تصاویر MFM از سطح یک دیسک مغناطیسی: الف) توپوگرافی AFM ب) تصویر MFM کنتراست فازی ج) تصویر MFM کنتراست دامنه د) تصویر MFM با استفاده از تکنیک استاتیکی (نقشه نیروی مغناطیسی)

۴-۷-۲ MFMT: میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (۲)

در مقاله پیشین به تاریخچه، سیستم کاری و نحوه عملکرد دستگاه میکروسکوپ نیروی مغناطیسی و نیز به برخی تکنیک ها و فرمول های مرتبط پرداخته شد. در ادامه مباحث مقاله گذشته، روشهای کنترل فاصله سوزن و نمونه و برهمکنش ها و تکنیک های مطرح، در مقاله حاضر پیگیری می شود. نحوه تشکیل کنتراست و شکل گیری تصاویر و همچنین نمونه هایی از محاسبات مربوط به میکروسکوپ نیروی مغناطیسی در پایان ذکر می گردد.

روشهای کنترل فاصله سوزن و نمونه در MFMT

در اغلب آزمایش های میکروسکوپی نیروی روبشی، فاصله سوزن-نمونه طوری به نحوی کنترل می شود که برهمکنش اندازه گیری شده سوزن-نمونه، ثابت نگه داشته شود. یک شرط لازم ولی ناکافی برای پایداری بازخورد این است که نباید علامت برآیند برهمکنش اندازه گیری شده، در طی روبش تصویر، تغییر کند. به عبارت دیگر برای تصحیح انحراف از نقطه تنظیم، جهت عمل بازخورد، باید بصورت مناسبی از پیش تدابیری تعریف شود. در مورد نیروهای توپوگرافی (نیروهای تماسی یا واندروالسی)، این شرایط برآورده می شود زیرا وابستگی نیرو به فاصله سوزن -نمونه در محدوده به اندازه کافی بزرگ از فواصل سوزن -نمونه، یکنواخت است. اما نیروهای مغناطیسی این شرایط را تأمین نمی کنند. این موضوع به این دلیل می باشد که نیروی مغناطیسی می تواند در ناحیه مورد نظر، جذبی یا دفعی باشد. در نتیجه روش های دیگری برای کنترل فاصله سوزن-نمونه، توسعه یافته است. این روش ها را می توان در دو گروه تقسیم بندی نمود:

گروه اول: اولین گروه شامل حالت های کاری است که تک سیگنال برهمکنش سوزن -نمونه، شامل سیگنال مغناطیسی، را ثابت نگه می دارد. سپس می توان سیگنال مغناطیسی را از تغییرات فاصله سوزن -نمونه، حذف نمود.

گروه دوم: گروه دوم شامل حالت های کاری است که با کنترل فاصله بر مبنای نیروی برهمکنش غیرمغناطیسی مشخص میشوند.

برهمکنش های کنترل کننده شامل سیگنال مغناطیسی

از آنجا که نیروی مغناطیسی در قسمتهای مختلف نمونه، می تواند جذبی یا دفعی باشد، به نیروی خود مهار (Servo-force) اضافی برای اطمینان از پایداری بازخورد، نیاز است. در اصل این نیروی خود مهار، می تواند برهمکنش واندروالسی باشد که جذبی باقی می ماند. اما نیروهای واندروالسی معمولاً بسیار کوچک و در واقع قابل مقایسه با قدرت نیروهای مغناطیسی هستند، بنابراین ممکن است برآیند کل نیرو هنوز هم منفی باقی بماند.

با استفاده از میدان الکتریکی بین سوزن و نمونه، که به اندازه کافی قوی باشد، می توان از پایداری بازخورد فاصله اطمینان حاصل نمود. مشکل اصلی در کارکرد حالات متکی به برهمکنش سوزن -نمونه این است که تغییرات برهمکنش مغناطیسی یا غیر مغناطیسی سوزن -نمونه باعث تغییرات فاصله سوزن -نمونه می شود. بنابراین اطلاعات مغناطیسی و توپوگرافی با هم مخلوط (convoluted) می شوند. علاوه بر این، رزولوشن (قدرت تفکیک) جانبی ساختار مغناطیسی تصویر شده، با فاصله سوزن -نمونه بصورت زیر تغییر میکند:

وقتی که سوزن در بالای قسمتی از نمونه با نیروی مغناطیسی جذبی یا دفعی بزرگ باشد، بازخورد، فاصله سوزن -نمونه را به ترتیب، افزایش یا کاهش می دهد. این باعث خواهد شد که تفسیر برهمکنش مغناطیسی بسیار مشکل شود. به هر حال، این حالت کاری در بسیاری از آزمایشات اولیه MFMT بکار برده شد.

برهمکنش جداگانه برای کنترل و اندازه گیری

در این روش با اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی وابسته به فاصله (برهمکنش کنترل) متفاوت از نیروی مغناطیسی سوزن - نمونه (برهمکنش مورد نظر)، از بروز مشکلات بازخورد موجود در روش قبل اجتناب کرد. در اینصورت برهمکنش کنترل برای سیگنال ورودی مدار بازخورد فاصله سوزن - نمونه استفاده می شود و تغییرات موضعی نیروی مغناطیسی باعث برهمکنش متغیر مغناطیسی می گردد. اصولاً از برهمکنشهای فیزیکی بسیاری می توان برای کنترل فاصله استفاده کرد. در زیر به سه مورد اشاره میشود:

الف) جریان تونلی ثابت ب) استفاده از ظرفیت سوزن - نمونه ج) تکنیکهای lift-off

جریان تونلی ثابت

فاصله سوزن - نمونه به نحوی تنظیم می شود که جریان تونلی بین نمونه و کانتیلور ثابت بماند. در اینصورت خمش کانتیلور (با تغییر در فرکانس رزونانس آن) می تواند منعکس کننده سیگنال مغناطیسی باشد.

ظرفیت سوزن - نمونه

ظرفیت سوزن - نمونه بصورت خطی به فاصله سوزن - نمونه بستگی دارد. چنانچه یک پتانسیل الکتریکی سینوسی متغیر به نمونه اعمال شود، انحراف یا فرکانس رزونانس مربوطه کانتیلور می تواند برای کنترل فاصله استفاده شود. چنانچه دامنه پتانسیل متغیر سینوسی به اندازه کافی کوچک باشد و اگر فرکانسی متفاوت از فرکانس رزونانس کانتیلور انتخاب شود، اندازه گیری سیگنال مغناطیسی وابسته به ولتاژ نخواهد بود.

تکنیکهای lift-off

توپوگرافی نمونه مغناطیسی می تواند حتی در حضور نیروهای مغناطیسی نیز اندازه گیری شود، زیرا پارامترهای کاری می توانند بگونه ای انتخاب شوند که برهمکنش غیر مغناطیسی سوزن - نمونه، سیگنال اصلی تشکیل تصویر باشد. با در تماس قرار دادن سوزن با نمونه، این شرط به آسانی محقق می شود. انحراف کانتیلور ناشی از نیروهای مغناطیسی بسیار کوچک بوده و بنابر این توپوگرافی نمونه اندازه گیری می شود. اما توپوگرافی را می توان در حالت نیمه تماسی (نوک زنی) یا حتی در حالت غیرتماسی نیز اندازه گیری نمود. استفاده از حالت غیرتماسی معمولاً نیازمند یک حلقه قفل شونده فازی (Phase- locked) است که باعث نوسان رزونانس کانتیلور با دامنه ثابت می شود.

برای تهیه نقشه توپوگرافی، فاصله سوزن - نمونه طوری تنظیم می شود که فرکانس رزونانس را در نقطه تنظیم جابجایی (shift) فرکانس منفی بزرگ نگه دارد. نقطه تنظیم جابجایی فرکانس باید بسیار بزرگتر از تغییرات فرکانس ناشی از نیروی برهمکنش مغناطیسی سوزن - نمونه باشد. در اینصورت تغییرات ثبت شده فاصله تقریباً منعکس کننده توپوگرافی است. اما اگر حداکثر برآیند نیروهای واندروالس بسیار بزرگتر از گرادیان نیروی مغناطیسی نباشد، این شرایط برآورده نخواهد شد. در چنین مواردی می توان یک پتانسیل الکترواستاتیکی به نمونه اعمال کرد تا نیروی برهمکنش غیرمغناطیسی تولید کند و بنابراین شرایط بازخورد پایدار با نقطه تنظیم جابجایی فرکانس منفی بزرگ حاصل گردد.

وقتی که توپوگرافی حاصل اندازه گیری شد، می توان از این داده ها برای ثابت نگهداشتن فاصله سوزن - نمونه در طی روبش دوم همان ناحیه استفاده نمود. سپس برهمکنش مغناطیسی سوزن - نمونه ثبت میشود.

بیشتر آزمایشات میکروسکوپی نیروی مغناطیسی در دمای اتاق انجام می شوند و حرکت دمایی و خزش پیزو، اجازه روبش دوباره، درست در همان ناحیه روبش اول را نمی دهند. برای غلبه بر این مشکل، جمع آوری داده های توپوگرافی و مغناطیسی در حالت خط به خط انجام می پذیرد. در این حالت، سوزن هر موضع از نمونه را دو بار روبش می کند، یکبار برای اندازه گیری توپوگرافی و بار دوم، در حالیکه سوزن از سطح نمونه دور شده است، برای تهیه نقشه نیروهای مغناطیسی.

تشکیل کنتراست

قلب آزمایش MFM، سوزن مغناطیسی متصل به یک کانتیلور است. برای درک تشکیل کنتراست، باید برهمکنش این سوزن مغناطیسی با میدان مغناطیسی نمونه، تجزیه و تحلیل گردد. برهمکنش توزیع مغناطش نمونه با خطوط میدان مغناطیسی سوزن نیز می تواند مطالعه شود. تعداد محدودی خطوط میدان مغناطیسی نیز وجود دارد که الگوی خطوط میدان مشابهی را تولید می کنند. بنابراین، در بهترین شرایط، فقط خطوط میدان سطح نمونه (با چگالی بار مغناطیسی) را می توان از داده های MFM بدست آورد.

شرط لازم برای تعیین خطوط میدان از داده های MFM اندازه گیری شده، داشتن اطلاعات کافی از توزیع مغناطش سوزن است. در این حالت می توان سوزن را با مدل نقطه - قطبی (Point-pole models) ساده یا با مدل های هندسی شرح داد و تابع پاسخ سوزن را از آزمایشات کالیبراسیونی که بدقت طراحی شده اند، تعیین نمود. چنانچه ساختار مغناطیسی سوزن شناخته شده باشد، نیروی روی سوزن از تغییر کنولوسیون (convolutions) مغناطش سوزن و خطوط میدان نمونه در فضای مستقیم قابل محاسبه است.

میدان مغناطیسی تولید شده توسط توزیع مغناطیسی نمونه، ممکن است بر ساختار مغناطیسی سوزن اثر بگذارد و برعکس. قدرت این اختلالات (perturbations) متقابل به شرایط تصویرگیری، شکل هندسی و مواد سوزن و نمونه بستگی دارد. بعنوان مثال اگر نمونه یک محیط ذخیره اطلاعات باشد، حالت میکرومغناطیس آن با خطوط میدان سوزن، تغییر چندانی نمی کند ولی ممکن است مغناطش سوزن، از میدان مغناطیسی نمونه اثر بپذیرد. از سوی دیگر در هنگام تصویرگیری از نمونه های مغناطیسی نرم مانند عناصر پرمالوی (permalloy) میکروساختاری یا ساختارهای میکرومغناطیسی نرم مانند ساختارهای میکرومغناطیس ظریف دیواره های حوزه در Fe_2O_3 از خطوط میدان سوزن، اغلب بر مغناطش نمونه اثر می گذارد. بنابراین وقتی که توزیع مغناطش سوزن و خطوط میدان نمونه برهم اثر می گذارند، ممکن است توزیع مغناطش سوزن و نمونه، هر دو تابع موقعیت سوزن - نمونه و زمان باشند.

فرآیندهای تشکیل کنتراست

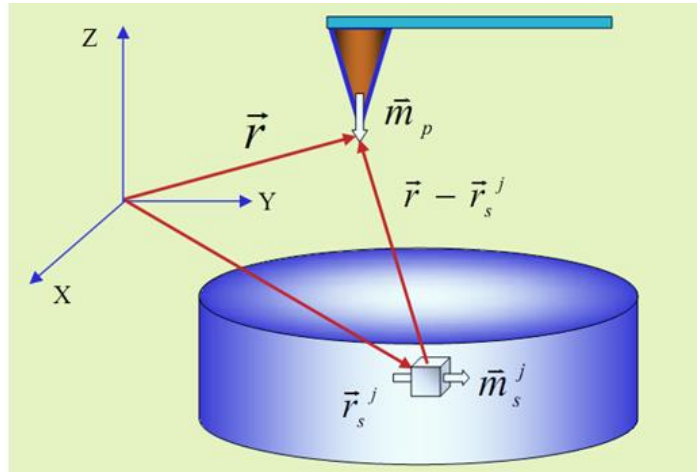
بسته به دامنه تأثیرپذیری مغناطش سوزن و خطوط میدان نمونه، فرآیندهای تشکیل کنتراست در میکروسکوپی نیروی مغناطیسی می تواند به گونه های تقسیم بندی شود:

در حالت اول تا زمانی که مغناطش سوزن و توزیع خطوط میدان نمونه با موقعیت سوزن - نمونه تغییر نکند، می توان کنتراست اندازه گیری شده را بعنوان عملکرد خطی روی خطوط میدان نمونه، توصیف نمود. در حالت دوم توزیع خطوط میدان نمونه بر مغناطش سوزن می تواند با موقعیت سوزن - نمونه تغییر کند. تا زمانی که تمام تغییرات در سیستم، برگشت پذیرند، کنتراست اندازه گیری شده، فقط تابعی از موقعیت سوزن - نمونه است. در نهایت در حالت سوم توزیع خطوط میدان نمونه یا مغناطش سوزن در طی روبش بصورت برگشت ناپذیر (هیستریک)، تغییر می کنند. در این حالت کنتراست مشاهده شده، فقط به موقعیت واقعی سوزن - نمونه بستگی دارد نه به موقعیت قبلی سوزن - نمونه.

بنابراین با تلفیق گونه های تأثیر سوزن با گونه های تأثیر نمونه، نه گونه احتمالی برای مکانیزم کنتراست وجود خواهد داشت. علاوه بر این، حتی در مورد تأثیر ناچیز برهمکنشهای اندازه گیری شده سوزن - نمونه، ممکن است حاوی مشارکتهای غیرمغناطیسی باشد که به اشتباه به عنوان منشاء مغناطیسی، تفسیر می شود.

تشکیل تصاویر MFM

کنتراست در تصاویر MFM، نهایتاً به توزیع مغناطیس پذیری در نمونه مرتبط می شود. جزئیات شکل گیری تصاویر MFM، می تواند به کمک تقریب زنی برهمکنش (دوقطبی - دوقطبی) بیان شود. در این حالت نمونه مغناطیسی به حجم های اولیه تقسیم میشود که مغناطیس پذیری بوسیله دوقطبی های مغناطیسی $\vec{m}_s^j$ ، توصیف می شوند.



برهمکنش نمونه - سوزن در یک تقریب دوقطبی

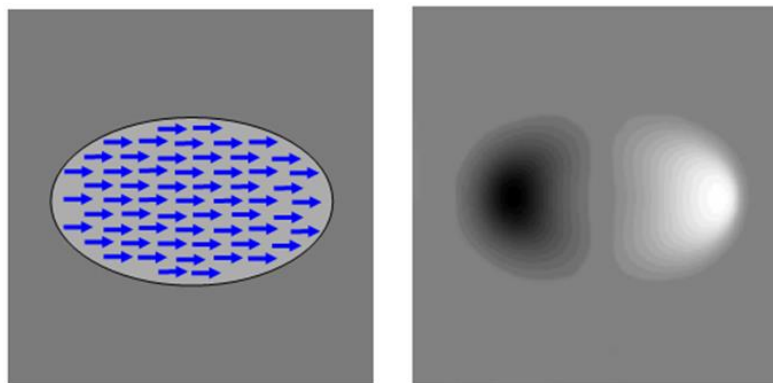
سوزن در ساده ترین مدل، می تواند بعنوان یک دوقطبی منفرد $\vec{m}_p$ ، تقریب زده شود. سپس مؤلفه Z، گرادیان نیرو بوسیله رابطه زیر بیان می گردد:

$$\frac{\partial}{\partial z} F_z(\vec{r}) = \sum_j \left[(\vec{m}_p \cdot \vec{\nabla}) \frac{\partial}{\partial z} H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j) \right]$$

که میدان مغناطیسی $\vec{H}_z^j$ مربوط به دوقطبی J_{th} نمونه در رأس سوزن عبارتست از:

$$H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j) = \frac{3(z - z_s^j)(\vec{m}_s^j \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s^j))}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^5} - \frac{m_{sz}^j}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^3}$$

با حرکت دادن سوزن در بالای ساختار مغناطیسی در همان ارتفاع و محاسبه تغییر فاز $\Delta\phi = \frac{QF_z'}{k}$ در هر نقطه، امکان مدل کردن و ساختن تصویر MFM فراهم می شود. نتایج محاسبات مدلسازی تصویر MFM، برای ذرات همگن به شکل استوانه بیضوی در شکل زیر، آمده است.



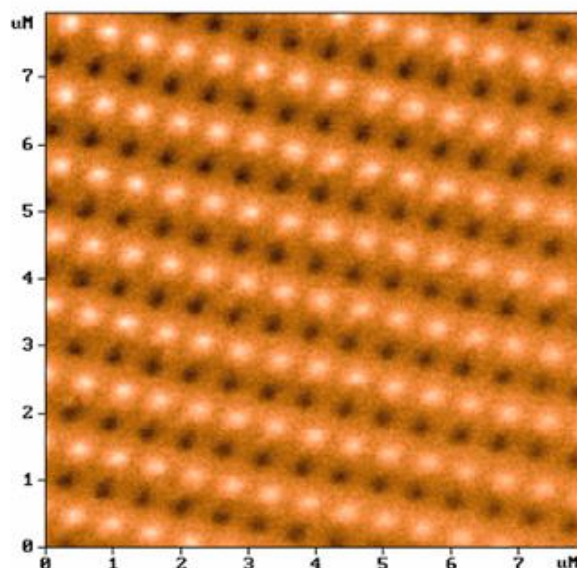
الف

ب

مدلسازی تصویر MFM از یک ذره مغناطیسی همگن (الف) نحوه توزیع مغناطیس پذیری در ذره

(ب) تصویر MFM مربوطه

تصویر آزمایشگاهی MFM از یک آرایه منظم از ذرات مغناطیسی با شکل بیضوی در شکل، نشان داده شده است.



تصویر MFM از یک آرایه نانوذرات مغناطیسی ایجاد شده بوسیله آنیل کردن اینترفرنشال لیزری فیلمهای Fe-Cr

۸-۷-۴ SNOM۱: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک (۱)

در این مقاله به معرفی یکی دیگر از میکروسکوپ های پروبی روبشی، به نام میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، پرداخته خواهد شد. اصول حاکم بر این میکروسکوپ مبنای اپتیکی داشته و لزوم آشنایی با مفاهیمی چون میدان نزدیک و دور؛ و نحوه عملکرد دستگاه در هر دو حالت را می طلبد. از این رو در کنار معرفی این مفاهیم، نحوه عملکرد دستگاه تبیین شده و حالات کاری مهم در آن بطور خلاصه ذکر میگردد.

میکروسکوپ های نوری روبشی میدان نزدیک، زیر مجموعه دیگری از مجموعه بزرگ میکروسکوپ های پروبی روبشی هستند که در آنها از یک منبع نوری کوچک با طول موجی کمتر از طول موج نور برای پروب (کاوشگر) روبش کننده استفاده می شود. در این نوع از میکروسکوپ ها، با استفاده از یک فیبر نوری نوک تیز و از طریق بهره گیری از روشی که در آن امواج نوری تداخل مخرب ندارند، امکان مطالعه انواع محیط ها وجود دارد. پروب در ارتفاعی حدود چند نانومتر بالای سطح نمونه حرکت نموده و پس از روشن کردن آن توسط چشمه نور با ابعاد زیر طول موج (sub wavelength) نور مرئی، در محدوده میدان نزدیک (Near-Field)، تصاویری با رزولوشن (قدرت تفکیک) بسیار بالاتر از حد پراش (diffraction limit)، بدست می آورد.

پس از طرح ایده ادوارد هاتچینسن سینج در سال ۱۹۲۸، درباره وسیله ای که با جمع آوری پراش در میدان نزدیک، ایجاد تصویر نماید، مطالعات متعددی توسط دانشمندان و محققان مختلف از جمله آلبرت انیشتین، در این زمینه صورت گرفت. در سال ۱۹۷۲ مبنای کاری میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک روبشی (SNOM)، توسط اریک آلبرت اش و نیکولز، با استفاده از امواج با طول موج میکرو و شکستن حد پراش در تئوری ارنست ابه مطرح شد. اولین اندازه گیری های مربوط به اپتیک میدان نزدیک بوسیله دایتر پل، در آزمایشگاه IBM زوریخ سوئیس در سال ۱۹۸۲ میلادی بطور رسمی اعلام شد. نخستین میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک روبشی در سال ۱۹۹۱ توسط اریک بتزیگ و همکارانش در مجله Science، معرفی گردید.

اصول عملکرد اپتیکی

یکی از قوانین پایه فیزیک نور (اپتیک)، وجود حد پراش است که حداقل اندازه ذره ای (R) را برای اینکه بتواند بوسیله یک سیستم نوری با استفاده از نوری با طول موج λ ، تصویر شود، بصورت زیر تعریف می شود:

$$R = \frac{\lambda}{2n}$$

که n ، ضریب شکست ماده دربرگیرنده ذره مورد نظر است. برای طول موجهای محدوده مرئی، اندازه بحرانی حدود ۳۰۰-۲۰۰ نانومتر است.

روش ها و حالات معمولی برای ایجاد تصاویر نوری، بعلا پراش نوری، با محدودیت های ذاتی و اساسی روبرو هستند بسیاری از پدیده های نوری در ابعاد کوچکتر از طول موج نور، رفتار غیر معمولی دارند. اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، از تمرکز و بررسی در نواحی بسیار کوچکتر از طول موج نور، ممانعت می نماید. این محدودیت ناشی از برهمکنش امواج الکترومغناطیس و نمونه است که امواج الکترومغناطیس را به دو صورت پراکنده می کند:

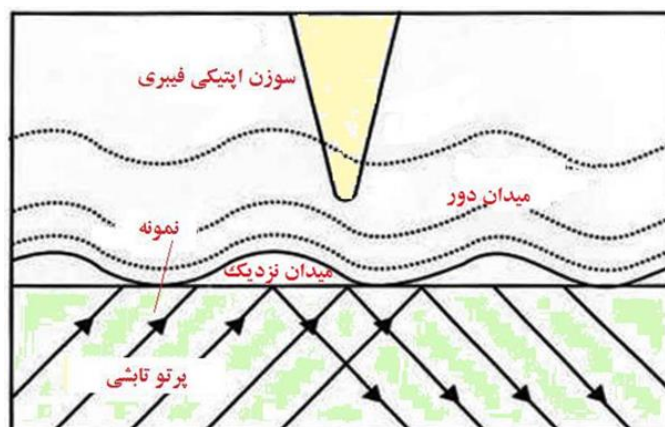
(الف) امواج پیش رونده با بسامد فضایی کم ($< 2\lambda^{-1}$)

(ب) امواج پیش رونده با بسامد فضایی کم ($> 2\lambda^{-1}$)

محدود کردن نور به فضایی کوچکتر از $\lambda/2$ نصف طول موج نور که همان حد پراش است، با استفاده از عدسی های متداول ممکن نیست.

میدان دور و میدان نزدیک

تشعشع الکترومغناطیسی که توسط یک دوقطبی الکتریکی ایجاد می شود، که ماهیت نور هم همین است، در واقع از دو قسمت تشکیل شده است که میدان دور (Far Field) و میدان نزدیک نامیده می شوند. در این راستا، روش نوری کلاسیک، به محدوده میدان دور مربوط است که فقط امواج پیش رونده باقی می مانند، در حالیکه امواج ناپایدار و میرا، مربوط به ناحیه میدان نزدیک، در فاصله کمتر از طول موج نسبت به نمونه، هستند. به عبارت دیگر به قسمت تشعشعی میدان الکترومغناطیس نزدیک به منبع انتشار نور، محدوده ای از فاصله که کمتر از طول موج نور لازم برای روشن کردن سطح نمونه باشد، میدان نزدیک گفته می شود.



میدان نزدیک و میدان دور در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

در روش های قدیمی اطلاعات مربوط به پرتوی با بسامد فضایی بالا از موج پراش یافته در محدوده میدان دور، از دست میروند و بنابراین آندسته از مشخصه های نمونه که مربوط به فواصل زیر حد طول موج می شود، بازیابی نمی گردند. اما در

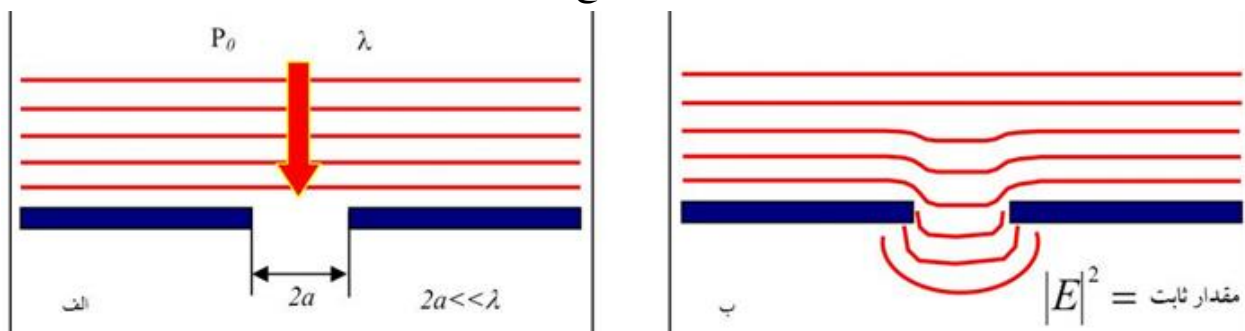
میکروسکوپی میدان نزدیک، این موانع برطرف شده و روشهای مختلفی برای ایجاد تصویر استفاده می شود. این روشها اجازه غلبه بر محدودیت پراش و دستیابی به رزولوشن فضایی تا مرتبه ۱۰ نانومتر را ایجاد کرده است .

به دلیل اینکه انتشار مربوط به میدان نزدیک فقط مربوط به چند نانومتری سطح است، معمولاً مورد توجه قرار نگرفته و براحتی قابل آشکارسازی نیست. اما در عین حال محدودیت پراش نیز برای انتشار میدان نزدیک نور اعمال نمی شود. اساساً میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک از میدان نزدیک استفاده کرده تا بر محدودیت پراش غلبه نماید. این کار با قرار دادن آشکارساز یا منبع نور، معمولاً یک فیبر نوری، در نزدیکی سطح نمونه، با فاصله ای کمتر از طول موج، انجام می گردد .

اساس عملکرد اپتیکی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

اساس تولید دستگاه میکروسکوپی میدان نزدیک، بر پایه پدیده عبور نور از میان دیافراگمی با اندازه کوچکتر از طول موج

نور (sub wavelength)، درپچه هایی با قطری بسیار کمتر از طول موج تابشی، است.



الف) عبور نور از میان یک درپچه با اندازه زیر طول موج واقع در یک پرده ب) خطوط شدت ثابت تابش نوری در ناحیه درپچه زیر طول

موجی

در طی عبور نور از میان یک درپچه با اندازه کوچکتر از طول موج نور، پدیده های گوناگونی مشاهده شده است. میدان الکترومغناطیسی نزدیک درپچه نیز ساختار پیچیده ای دارد، بدین صورت که ناحیه میدان نزدیک دقیقاً در پشت درپچه در محدوده $Z < 100a$ واقع شده است که در این حالت میدان الکترومغناطیسی موضعی بطور ناپایدار و میرا (evanescent)، و نه پیشرونده، ایجاد می شود. در ناحیه میدان دور ($Z > 100a$)، تنها مدهای تابشی مشاهده می گردد .

قدرت تابش پشت یک این درپچه، در ناحیه میدان دور، میتوان با فرمول زیر برآورد کرد:

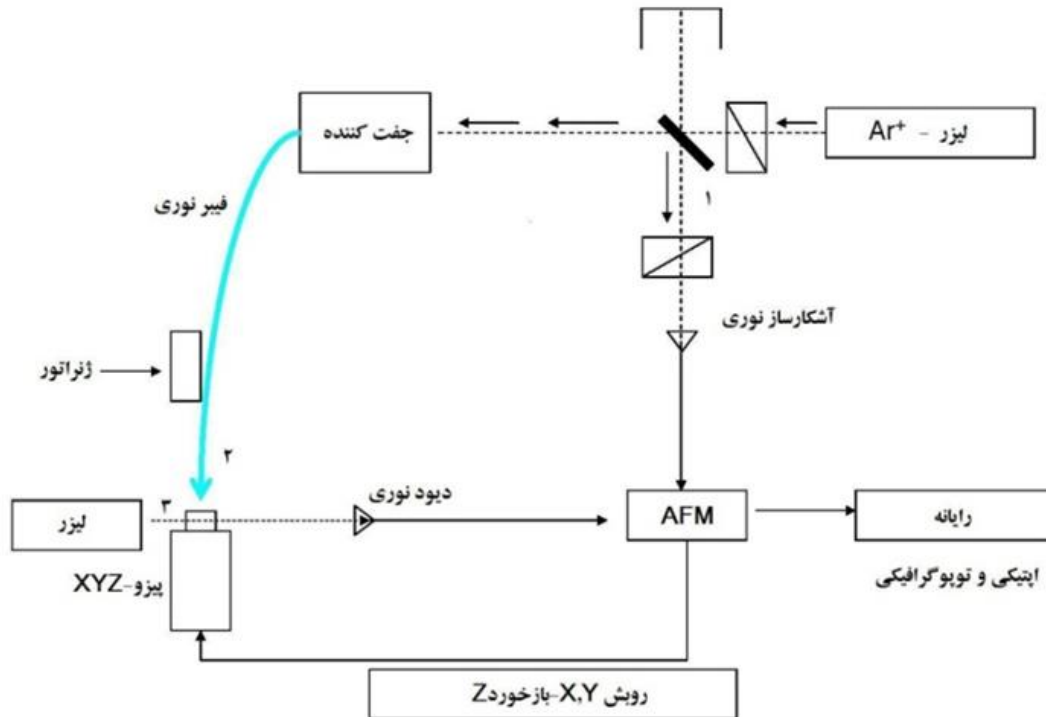
$$P_{tr} = \frac{128}{27\pi} k^4 a^6 W_0$$

در این رابطه k بردار موج و W_0 دانسیته توان تابشی است.

برآوردها حاکی از آن است که برای تابشی با طول موج مرتبه ۵۰۰ نانومتر و دیافراگمهایی با درپچه ای حدود ۵ نانومتر، توان تابشی در ناحیه میدان دور به توان ده برابر کمتر از توان تابشی مشخصه است. بنابراین در اولین نگاه بنظر می رسد که استفاده از درپچه های کوچک برای دسترسی به محل مناسب ایجاد تصاویر نوری، از نظر عملی ممکن باشد. اما چنانچه ذره مورد بررسی، دقیقاً پشت یک درپچه در ناحیه میدان نزدیک واقع شده باشد، بعلاوه برهمکنش مدهای ناپایدار و میرا با نمونه، مقداری از انرژی میدان الکترومغناطیسی به مدهای تابشی انتقال می یابد که شدت آن بوسیله یک آشکارساز نوری، قابل ضبط خواهد بود. بنابراین تصویر میدان نزدیک بوسیله روبش نمونه با دیافراگم معرفی شده و توسط ثبت و ضبط نحوه توزیع شدت تابش نور بعنوان یک تابع دو بعدی از موقعیت دیافراگم $I(x,y)$ ، می تواند شکل گیرد.

کنتراست تصویر SNOM، بوسیله فرآیند بازتاب (reflection)، شکست (refraction)، جذب (absorption) و پراکنش نور (dispersion of light)، تعیین می شود و در این راستا به خواص نوری موضعی نمونه وابسته است. اجزاء دستگاه

اجزای اصلی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، شامل چشمه نور، سوزن روبش کننده، آشکارساز و بلور پیزوالکتریک در کنار یک کنترل کننده و نرم افزار SPM است.

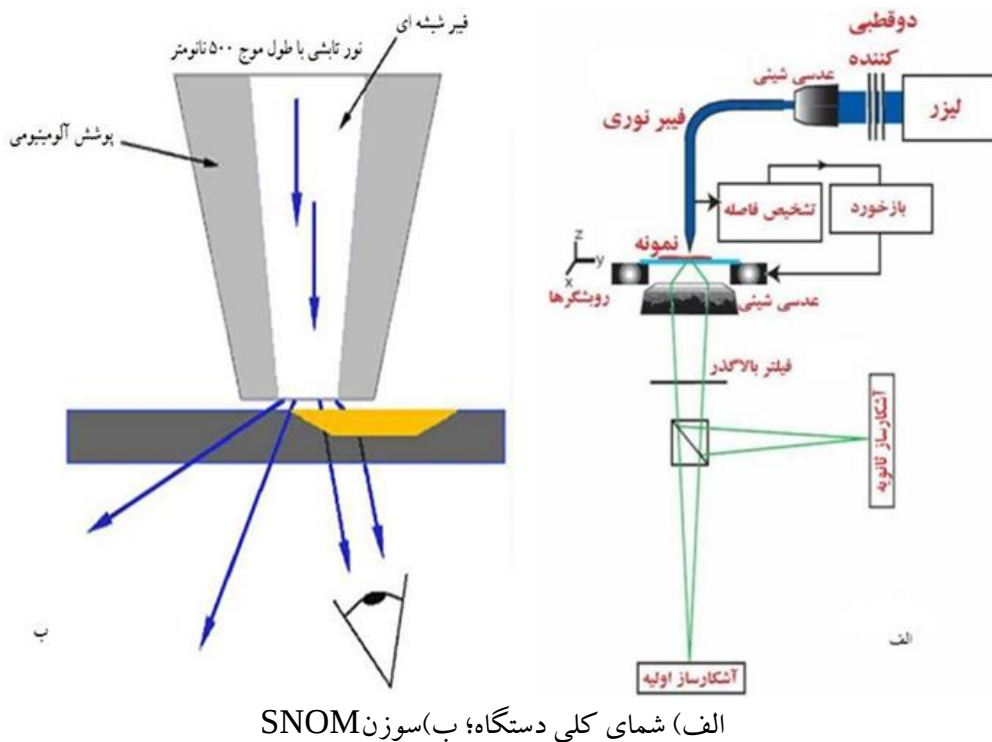


بلوک دیاگرام نمونه ای از میکروسکوپهای نوری روبشی میدان نزدیک

چشمه نور

چشمه نور معمولاً یک پرتو لیزر است که بوسیله یک پلاریزر (polarizer دو قطبی کننده)، یک شکافنده پرتو (Beam splitter) و یک جفت کننده (Coupler = یک کویل کننده) فیبر، درون یک فیبر نوری متمرکز می شود. لازم به ذکر است که پلاریزر و شکافنده پرتو برای حذف نورهای متفرقه از نور برگشتی و بازتابی بکار می روند.

ابتدا برای جدا کردن رنگ های ناخواسته از نور، نور لیزر از یک فیلتر عبور داده می شود و سپس به منظور کنترل پلاریزاسیون، نور از ترکیب یک صفحه نیم موج و یک صفحه ربع موج عبور داده می شود. سپس این نور به یک فیبر نوری که انتهای آن سوزن SNOM را تشکیل می دهد، هدایت می گردد. معمولاً سوزن بر یک لوله پیزو که در حین روبش، فاصله نمونه را با سوزن کنترل میکند، سوار است. نور خروجی از سوزن SNOM، باعث برانگیختگی نمونه و تابش فلوئورسانس شده که با استفاده از روزنه یک عدسی شیئی از قسمت زیر جمع می شود. مابقی نور برانگیخته با استفاده از فیلترها حذف شده و سیگنال فلوئورسانس باقی مانده، بوسیله یک آشکارساز از نوع شمارش فوتونی، ثبت می گردد. در نهایت پس از پردازش رایانه ای، تصویر به نمایش در می آید.



پروب دستگاه SNOM

در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، از یک فیبر نوری استفاده می شود که سر آن تیز شده است. تیز کردن بصورتی انجام می شود که به نور اجازه دهد تا تنها از سر آن وارد شده و به آرامی در فاصله نزدیکی از سطح نمونه حرکت نماید. بطور کلی در یک سامانه SNOM، پروب نوری معمولاً یک فیبر باریک و نوک تیز با پوشش فلزی (آلومینیومی) یا یک پروب توخالی AFM و یا یک میکروپیت نوک تیز پوشش داده شده با لایه نازک فلزی است. در نوک این پروب، دریچه ای با اندازه کوچکتر از میکرومتر وجود دارد.

نمونه ای از مشخصات موجود در SNOM های رایج

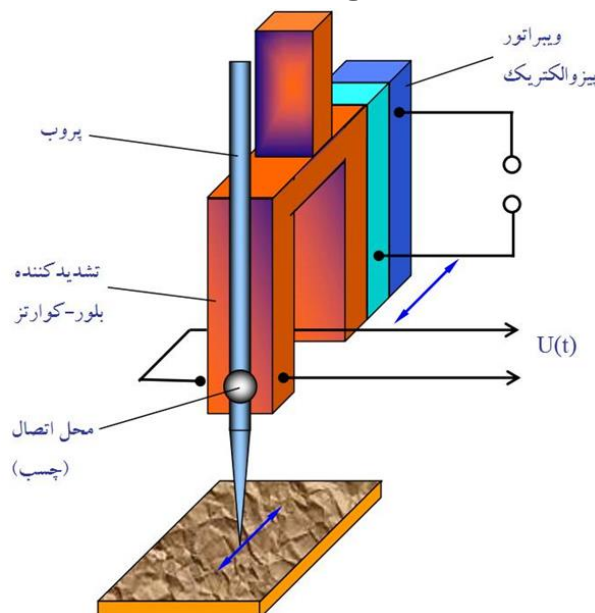
عامل اصلی مورد بررسی	زیرمجموعه مورد بررسی	مشخصات
پروب	طول موج	$\lambda = 500 \text{ nm}$
	اندازه دریچه	$a = 25 - 100 \text{ nm}$
	میدان ناپایدار	a/π
	فاصله شکاف سوزن - نمونه	$5 - 50 \text{ nm}$
نمونه	اندازه خصیصه	$< \lambda$
	عمق پوسته	$0 - \infty$
اپتیک	آشکارساز میدان دور	$1 - 100 \text{ nm}$
	اثرات تداخلی	$\lambda/4$

ساز و کار بازخورد: برای آسانتر شدن استفاده از دستگاه میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، و به کار بردن آن برای نمونه هایی با توپوگرافی معمولی، بهتر است که از سازوکارهای بازخوردی استفاده شود. در این صورت در تمام مدت

رویش، در پیچه در فاصله چند نانومتری از سطح قرار می گیرد که معمولاً منجر به تشکیل تصویر با وضوح بالاتر می شود. بطور کلی، دو نوع سازوکار بازخورد برای برقراری فاصله کاری مناسب پروب از نمونه استفاده می شود که در زیر بیان می گردند:

سازوکار بازخورد نوع اول: روش اول کاملاً شبیه به سامانه بازخورد در AFM است که در آن با استفاده از یک سوزن تیز متصل به تیرک، سطح نمونه رویش می شود. نیروهای درگیر بین سوزن و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف تیرک شده و به کمک انحراف پرتو نور لیزر، نیروهای درگیر بین سوزن و سطح پایش می شوند. با استفاده از رویش سطح بوسیله یک سوزن متصل به تیرک، به کمک انحراف نور، نیروی عمودی وارده به سوزن، پایش می شوند.

سازوکار بازخورد نوع دوم: در روش دوم که معمولاً به عنوان بازخورد نیروی برشی معروف است، از یک تیرک تنظیم کننده استفاده می شود. با اتصال به این تیرک تنظیم کننده، که در بسامد تشدیدش نوسان میکند، می توان همزمان با حرکت سوزن روی سطح نمونه، تغییرات دامنه نوسان را پایش کرد. در این روش سوزن بصورت جانبی حرکت می کند. لازم به ذکر است که ساز و کارهای دیگری مانند: تونل زنی در خلاء، سازوکار ظرفیت، تونل زنی فوتونی و بازتاب میدان نزدیک نیز به این منظور استفاده شده است. به عنوان مثال از تونل زنی در خلاء بین یک بخش کوچک فلزی، در انتهایی ترین قسمت جلویی در پیچه، و نمونه بعنوان یک سازوکار خود کاربرای قرار دادن پروب نوری نزدیک سطح نمونه، بدون تماس با آن، استفاده شده است. در حال حاضر نیز روش پر کاربرد تنظیم فاصله نمونه با پروب، بر اساس آشکارسازی نیروهای برشی بین انتهای پروب و نمونه، استفاده میشود. در این سیستمها امکان ثبت نیروی رویشی به تنهایی و یا همزمان با تصویرگیری میدان نزدیک فراهم شده است. حالت «نیروی برشی» در رصد فاصله سوزن- سطح در SNOM: در طول کاربرد SNOM، ضروری است سوزن در فاصله ای حدود ۱۰ نانومتر یا کمتر از سطح نمونه نگهداری شود. هرچند این کار با تکنیکهای مختلفی قابل انجام است، اما راه حل رایج و مناسب تر، استفاده از SNOM در حالت به اصطلاح «نیروی برشی» (Shear-force) است.



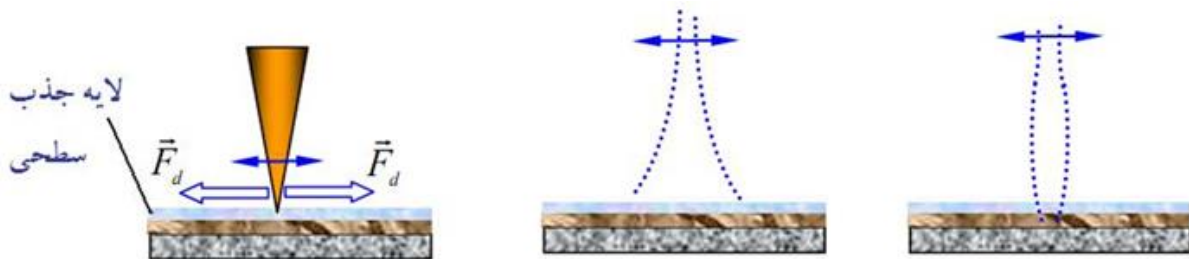
شماتیک حالت نیروی برشی در فاصله سوزن- سطح و سوار بودن پروب بر یک دیافازون

اکثر مدهای نیروی برشی، از یک مبدل پیزوالکتریک جهت تحریک دیافازون (tuning fork)، رزوناتور (resonator) یا تشدید کننده (شکل)، استفاده می کنند.

سوزن SNOM، به یک تشدید کننده بلور کوارتز چسبیده است. دیافازون بوسیله ویبراتور (= vibrator) لرزانگر پیزوالکتریک، با فرکانس نزدیک به فرکانس تشدید سیستم رزوناتور کوارتز- سوزن، شروع به نوسان می کند. لذا از این طریق

سوزن حرکات ارتعاشی موازی با سطح نمونه انجام می دهد. اندازه گیری های نیروی برهمکنش سوزن-سطح نمونه، توسط تغییرات دامنه و فاز و با توجه به ولتاژ محرک $U(t)$ اعمالی به الکترودهای پیزو انجام می شود.

در هنگام نزدیک شدن سوزن به سطح نمونه اثرات متعددی مشاهده می شود. در ابتدا گونه ای پراکنش اضافی (additional dissipative)، در برهمکنش سوزن با سطح نمونه، بعلت سایش چسبناک (viscous friction)، در لایه ای نازک از هوا نزدیک سطح و در لایه ای نازک از مولکولهای جذب شده (adsorbed) روی سطح نمونه، رخ می دهد. این پدیده موجب افت کیفی در پارامتر رزونانس (تشدید) و در نتیجه کاهش دامنه نوسان و پهن شدگی پیک تشدید و منحنی پاسخ فازی می گردد.



نیروهای پراکنش اثرگذار بر سوزن و ایجاد تغییراتی در حالت نوسانی سوزن نزدیک سطح نمونه سپس در مرحله دوم، تغییری در حالت نوسانی و در فاصله کم سوزن-سطح رخ می دهد. حالت نوسانی در فواصل بزرگ، با نوسان میله ای با سر آزاد مطابقت دارد؛ در حالیکه در فاصله کوچک، یا با سوزنی در تماس با سطح، حالت نوسانی بصورت نوسان میله ای با سر درگیر، تغییر می کند. این امر باعث افزایش فرکانس تشدید می گردد؛ بعنوان مثال منحنی فرکانس-دامنه به فرکانسهای بالاتر تغییر می یابد. تغییرات دامنه و فاز نوسانات خمشی در سیستم رزوناتور بعنوان سیگنالهای بازخورد (feedback)، جهت کنترل فاصله سوزن-نمونه در SNOM، استفاده می شوند.

رزولوشن در سیستم دستگاهی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

تئوری مطرح

از نظر تئوری، رزولوشن نوری یک میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک نامحدود است لیکن از لحاظ عملی، رزولوشن با اندازه درجه فیبر محدود می شود که معمولاً حدود ۵۰ تا ۸۰ نانومتر است. رزولوشن میکروسکوپ های نوری معمولی، که روشنایی آنها توسط نور معمولی و نه منبع لیزر تأمین می شود، با پدیده پراش نور و بصورت رابطه زیر محدود می شود:

$$y \geq 0.61 \frac{\lambda}{A_N} = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \sigma}$$

در این رابطه y ، حداقل فاصله بین دو نقطه قابل تشخیص از یکدیگر، λ ، طول موج نور مورد استفاده برای روشنایی و $A_N = n \sin \sigma$ ضریب دریچه (Numerical aperture) عدسی شیئی میکروسکوپ است. همچنین، ضریب شکست محیط بین عدسی شیئی و نمونه و، نصف زاویه دید دریچه از نقطه قرارگیری نمونه می باشد. در نتیجه معمولاً رزولوشن ضریبی از طول موج یعنی در حدود ۰.۵ تا ۱ میکرومتر است. در عمل معمولاً اندازه نصف طول موج نور، حد وضوح را برای میکروسکوپی نوری تعیین میکند.

در روش میدان نزدیک با استفاده از چشمه نور شبه نقطه ای با قطری بسیار کوچکتر از طول موج نور، می توان به وضوحی بهتر از حد پراش دست یافت، اما لازم است که پروب به اندازه کافی، در فاصله ای کمتر از طول موج نور، به سطح نزدیک باشد.

راهکارهای بهبود رزولوشن

برای بدست آوردن وضوح مطلوب در میکروسکوپ SNOM، سطح نمونه بوسیله روزنه ای کوچک که در ارتفاع حدود چند نانومتری بالای سطح قرار دارد، روبش می شود. در این میکروسکوپ، روزنه فوق در انتهای یک فیبر باریک و نوک تیز قرار دارد که نور لیزر با عبور از آن به سطح میرسد. نور گسیل شده از این روزنه به سرعت پراش می یابد و تصویر تمامی نقاط روبش شده از سطح نمونه، ثبت می شود. هنگامی که فاصله بین سطح نمونه و روزنه به اندازه کسر کوچکی از اندازه روزنه باشد، وضوح تصویر به طول موج نور مرتبط نیست و به اندازه روزنه بستگی دارد. با این روش وضوحی خیلی بیشتر از آنچه که با میکروسکوپیهای متداول حاصل می شود، قابل ثبت است. برای بدست آوردن وضوح بالا، برای مثال از مرتبه ۲۵ nm، حدود $\lambda/20$ ، قطر دریچه باید در ابعاد نانومتر باشد و در فاصله کمتر از ۱۰ نانومتری سطح نمونه قرار گیرد. زیرا با افزایش فاصله (S)، از دریچه، امواج میرا بسرعت مستهلک شده و شدت میدان (I)، به نسبت عکس توان چهارم فاصله کاهش می یابد. $(I \propto s^{-4})$ این رابطه که در محدوده میدان نزدیک معتبر است، متفاوت از رفتار موج در میدان دور است که در آن شدت میدان با توان دوم فاصله نسبت عکس دارد.

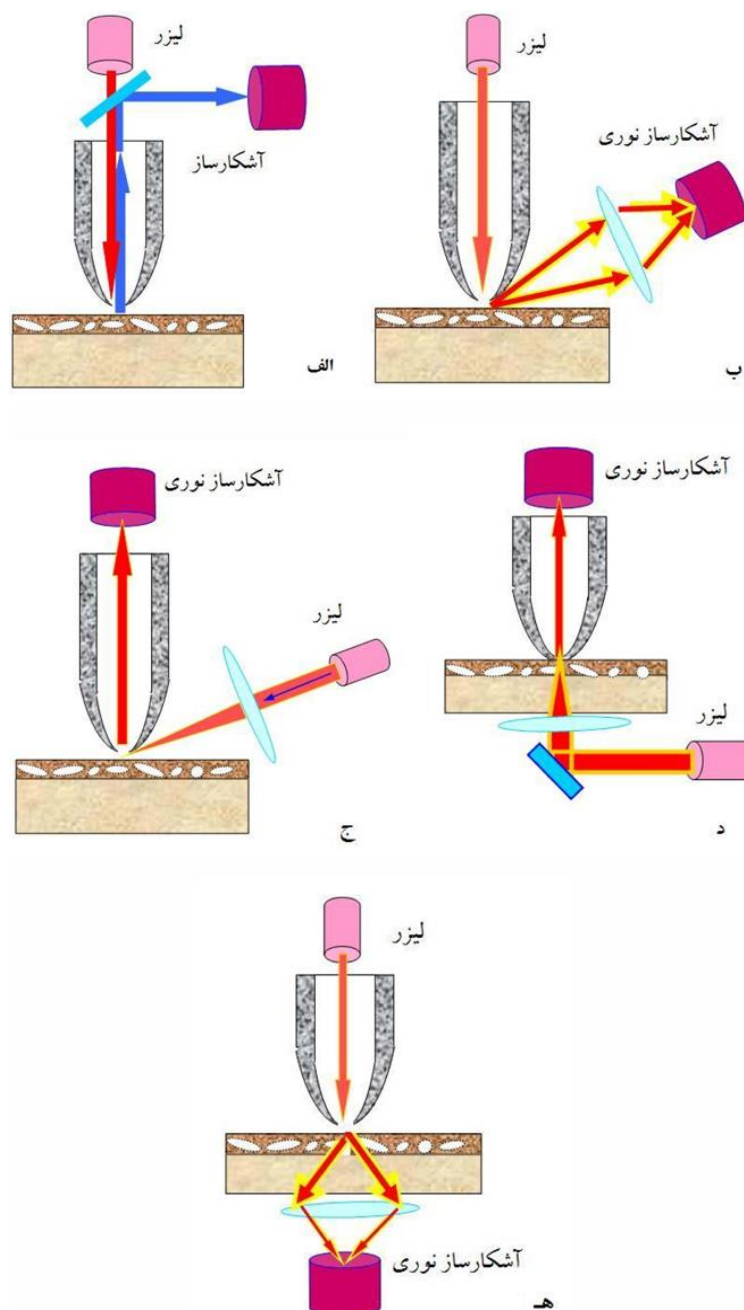
اساسا برای بهبود رزولوشن در میکروسکوپ، راههای مختلفی دیگری نیز وجود دارد. می توان با قراردادن محیطی با ضریب شکست بالاتر بین نمونه و عدسی شیئی، معمولا روغنی با ضریب شکست حدود ۱.۴، رزولوشن را کمی بهبود بخشید. راه دیگر، استفاده از پرتویی با طول موج بسیار کوتاه تر است. میکروسکوپ UV مثالی از این روش است که برای بهبود رزولوشن، از نور UV برای روشنایی استفاده می کند. مثال دیگر میکروسکوپ الکترونی است که از این حقیقت که طول موج الکترونها بسیار کوتاهتر از نور است، بهره می برد.

حالات کاری دستگاه SNOM

میتوان میکروسکوپ SNOM را در حالات مختلف به کار برد. شکل ۷، حالات کاری مختلف را نشان می دهد. در سه حالت اول، روشنایی و آشکارسازی هر دو از یک طرف انجام می شود در حالی که در دو حالت آخر، نور از نمونه عبور کرده و روشنایی و آشکارسازی در دو طرف مختلف نمونه انجام می گیرد.

شرط لازم برای این دو حالت آخر اینست که نمونه از نظر نوری شفاف باشد.

در صورتیکه نمونه منبع نور باشد، مثلا LED، میتوان روشنایی را حذف و فقط قسمت آشکارساز را استفاده نمود. همچنین میتوان از SNOM برای لیتوگرافی نوری استفاده کرد که در این حالت قسمت آشکارساز حذف می شود. در حالات دیگر، اجزاء نوری اضافی بایستی به گونه ای تنظیم شوند که قسمتهای روشنایی یا آشکارسازی دقیقا روی موقعیت جاری نوک فیبر، متمرکز شوند. در غیراینصورت، شدت نور آنقدر ضعیف می گردد که قابل آشکارسازی توسط فیبر نخواهد بود و یا نور جمع آوری شده توسط آشکارساز خارجی بیش از حد کم خواهد بود. از آنجا که نوک فیبر خیلی کوچک است، این تنظیم باید به کمک یک میکروسکوپ نوری اضافی، انجام شود.



شکل های ممکن و رایج در طراحی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

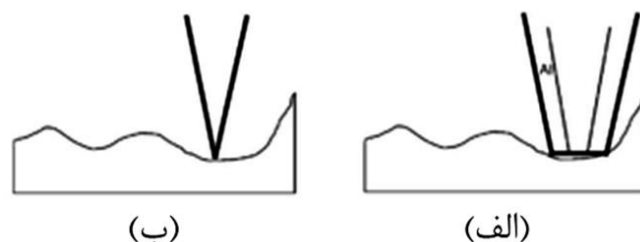
به منظور افزایش حساسیت دستگاه، پرتو بازتاب شده یا عبور یافته از نمونه، بوسیله یک آینه یا لنز بر روی یک آشکارساز نوری متمرکز می شود. این شکل SNOM، بطور گسترده ای در لیتوگرافی نوری میدان نزدیک استفاده می شود. همچنین هنگامی که مقادیر بالایی از پمپاژ نوری نیاز است، بطور مثال جهت مطالعه خواص غیرخطی موضعی، طراحی و پیکربندی متفاوتی استفاده می شود که تابش لیزری قدرتمندی به نمونه مستقیماً تابانده شود و تابش، بازتابی یا عبوری، توسط یک سوزن میدان نزدیک، جمع آوری گردد.

۴-۷-۹ SNOM: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک (۲)

در مقاله پیشین، میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک معرفی گردید و اجزاء و نحوه عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا در مقاله حاضر، جنبه های مختلف کاری دستگاه بطور کاملتری بیان شده و قابلیت ها و محدودیت های مطرح در آن، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. مقایسه بین میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک با دیگر میکروسکوپ های نوری، تونلی روبشی و نیروی اتمی و بیان کاربردها از دیگر بخش های مقاله حاضر خواهد بود.

حالات کاری دستگاه SNOM

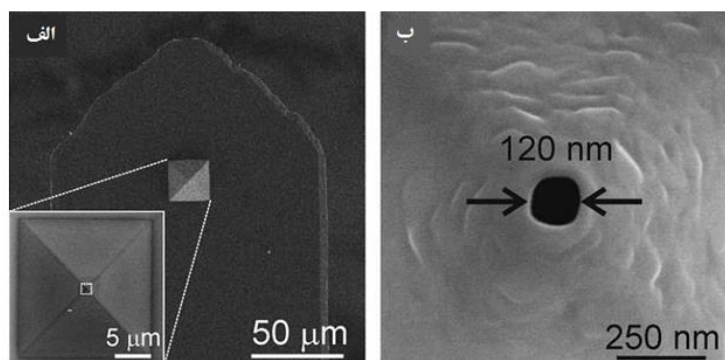
بسته به نوع نمونه و حالت عملکردی بدون دریچه و یا با دریچه، چند حالت کاری برای میکروسکوپ SNOM وجود دارد. شکل زیر این حالت های کاری را نشان می دهد.



(الف) سوزنهای پوشش دار؛ (ب) سوزنهای تیز بدون پوشش

میکروسکوپ میدان نزدیک روبشی دریچه ای:

اولین سیستم میکروسکوپی روبشی میدان نزدیک، نوع دریچه ای (A-SNOM= Aperture SNOM) است. با وجود مشکلات فراوان در رابطه با سوزنهای دریچه دار؛ نظیر گرم شدن، عیوب زمان ساخت، کنتراست، حساسیت، توپولوژی و تداخل؛ این حالت کاری هنوز از محبوبیت زیادی برخوردار است و تصاویر بسیار خوبی را با وضوح بالا تهیه می کند. در SNOM با دریچه، پنج حالت کاری تابش، جمع آوری، تابش-جمع آوری، بازتاب و بازتاب-جمع آوری را می توان استفاده کرد.

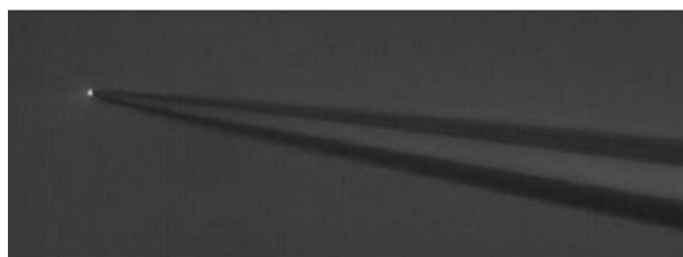


پروبهای هرمی شکل میان تهی میدان نزدیک (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از سوزن هرمی شکل سوار بر

کانتیلور (ب) دریچه با قطر ۱۲۰ نانومتر بزرگنمایی بیشتر تصویر

میکروسکوپی روبشی میدان نزدیک بدون دریچه:

حالت کاری دیگری که امروزه استفاده می شود، حالت بدون دریچه است. سوزن های استفاده شده در مدل بدون دریچه، بسیار تیز هستند و پوشش فلزی ندارند. تجهیز و استفاده از این حالت نیز پیچیده تر است.

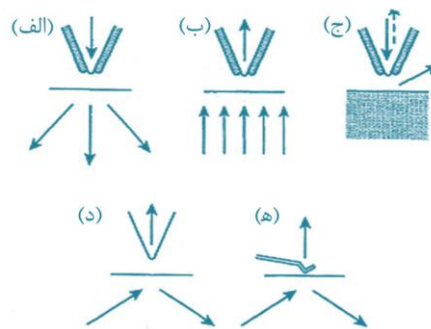


تصویر سوزن SNOM از مرجع

در SNOM بدون دریچه، چهار حالت تونل زنی فوتونی (PSTM) استفاده می شود که عبارتند از:

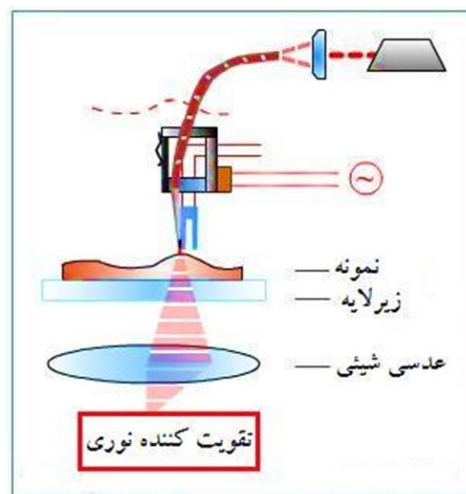
-حالت تونل زنی فوتونی (PSTM) بوسیله سوزن شفاف تیز -حالت تونل زنی فوتونی (PSTM) بوسیله سوزن مات -

حالت تداخلی -حالت تابش-بازتاب



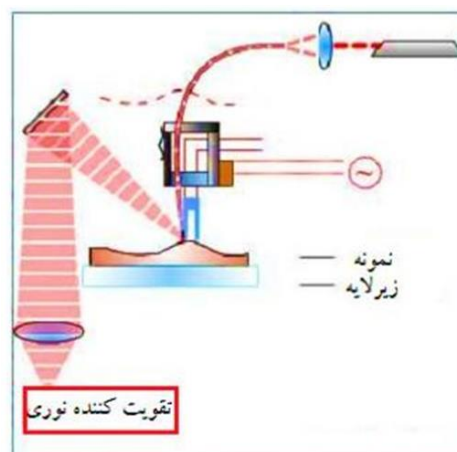
حالات متفاوت کاری SNOM (الف عبوری ب) جمع آوری ج) بازتابی د) عبوری - جمع آوری ه) میکروسکوپی تونل زنی فوتونی رویشی .

بررسی حالات رایج کاری: حالت عبوری : پرتوی نور با عبور از میان دریچه پروب، از نمونه نیز عبور کرده و زیر نمونه جمع می شود. این حالت عملکرد برای نمونه های شفاف کاربرد دارد .



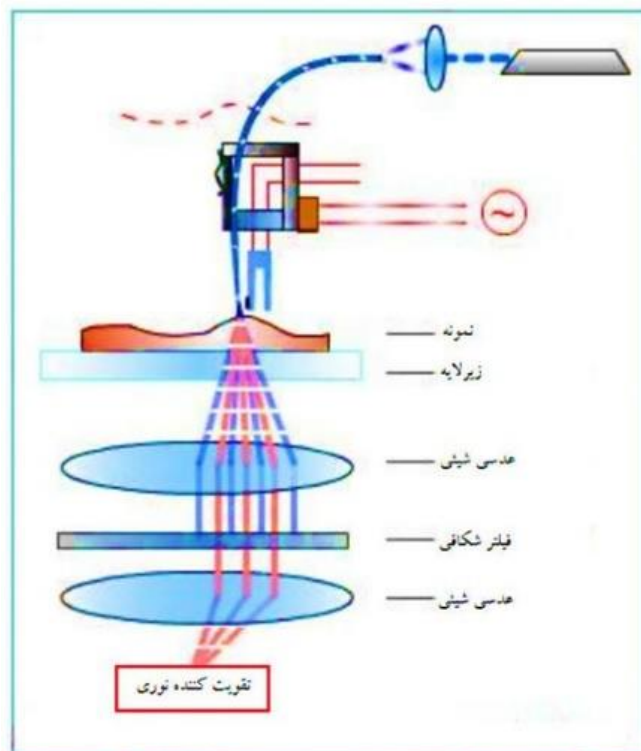
شمای کلی دستگاه در حالت عملکرد عبوری

حالت بازتابی: پرتوی نور از یک پروب دی الکتریک به سوی نمونه می تابد. سپس نور بازتاب شده بوسیله عدسی، در میدان دور، و یا بوسیله خود پروب فیبری، در این حالت اغلب سوزنهای فیبری بدون پوشش استفاده می شوند، جمع آوری می گردد. شدت نور در این حالت کمتر است و بستگی به سوزن دارد. این حالت کاری فقط برای نمونه های مات قابل استفاده است .



شمای کلی دستگاه در حالت عملکرد بازتابی

حالت جمع آوری: نمونه بوسیله منبع نوری بزرگ بیرونی، میدان دور، روشن شده و پروب، نور بازتاب شده را جمع آوری می کند. این حالت کاری برای پایش الکترو لومینسانس مناسب است که در آن، برانگیختگی تابش بصورت الکتریکی صورت می گیرد و بوسیله سوزن SNOM جمع آوری می شود.

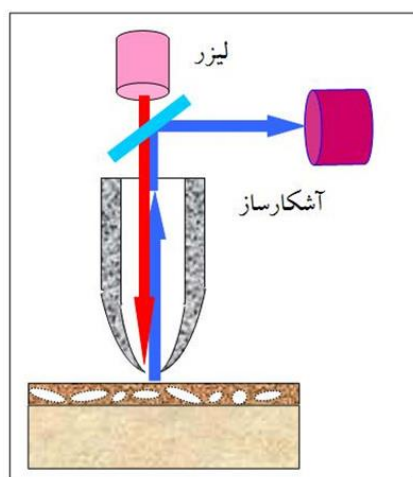


شمای کلی دستگاه در حالت عملکرد جمع آوری

حالت نوردهی - جمع آوری:

سیستم دیگری نیز وجود دارد که ساده ترین حالت کاری محسوب می شود و در آن پروب، هم به نمونه تابش میکند، نمونه توسط فیبر نوری روشن می شود، و هم نور بازتابی را جمع آوری می کند. در این حالت که "حالت نوردهی - جمع آوری" است، "حالت انعکاسی" نیز نامیده می شود. در این حالت فیبر هم بعنوان منبع نور و هم جمع آوری کننده نور عمل می کند. بنابراین هر دو وظیفه نوردهی (روشنایی) و جمع آوری نشر میدان نزدیک نمونه، توسط سوزنی مشابه شکل ۱۵، انجام می پذیرد. نور بازتابی از طریق یک جداکننده پرتو (Beam splitter) به یک دیود نوری می رود. در اینجا نور به یک جریان الکتریکی تبدیل می شود. بدین صورت در این سامانه پرتو نور، دو بار از میان یک دریچه با اندازه ای کوچکتر از طول موج عبور می کند. در نتیجه، سیگنالی که به آشکارساز نوری می رسد، شدت بسیار کمی دارد. از این رو روشهای تشخیصی با حساسیت بالا نیاز است. چنین ترکیبی از منبع میدان نزدیک با دریافت کننده میدان نزدیک، روش تقریباً نوید بخشی است که رزولوشن فضایی بالایی را تأمین می کند. به کمک این مجموعه می توان به عنوان مثال شدت انعکاس یا فوتولومینسانس نمونه را اندازه گیری نمود. کاربرد دیگر آن اندازه گیری انتشار نور در بلورهای فوتونیک یا هدایت کننده های موجی (Wave guiding) در ساختارهای لیزری است.

برای اندازه گیری فوتولومینسانس، معمولاً جهت اجتناب از رسیدن نور لیزر اولیه به آشکارساز، یک مانع قرار داده می شود. میتوان با SNOM، نمونه را روبش کرده طیف نوری هر نقطه از سطح نمونه را جمع آوری نمود تا تمام اطلاعات ممکن بدست آید. در حالت انعکاسی تنها تنظیم لازم کوپل کننده فیبر (Fiber coupler) است که در اینجا باید دقیقاً در نوک فیبر متمرکز شود.



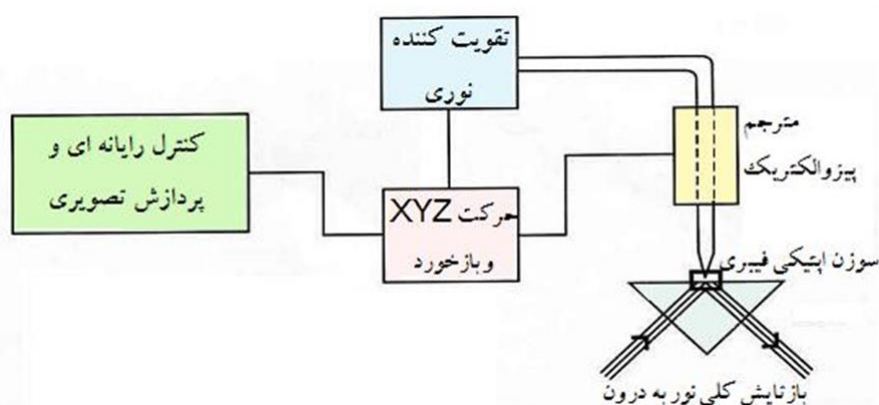
شماتیک SNOM، زمانی که هر دو عمل نوردهی و جمع آوری پرتو نثری، بوسیله یک سوزن انجام می شود .

حالت میکروسکوپی تونل زنی روبشی فوتونی (اپتیکی)

اساس عملکرد در این حالت، بسیار شبیه میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)، است و شدت نور آشکار شده بصورت

نمایی با افزایش فاصله سوزن - نمونه، افت می کند و از این رو به STM فوتونی (PSTM= Photon Scanning Tunneling Microscopy)، معروف شده است.

یک پروب دی الکتریک، با سوزن شفاف بدون پوشش، موج ناپایدار و میرای بوجود آمده در سطح نمونه در اثر بازتاب کلی داخلی را خنثی می کند. در واقع سوزن پروب، به عنوان پراکنده کننده میدان ناپایدار و میرا عمل می کند. قرار دادن نمونه روی سطح دی الکتریک، خصوصیات میدان میرا را تغییر می دهد. هنگام روبش سطح نمونه بوسیله سوزن متصل به بلور پیزوالکتریک، تونل زنی فوتون ها بین سوزن و نمونه، تقویت شده، بوسیله تقویت کننده فوتونی که به انتهای دیگر فیبر متصل است، و بوسیله آشکارساز تشخیص داده می شود. در این حالت اگرچه بکاربردن SNOM آسان است، ولی تفسیر داده ها مشکل خواهد بود .

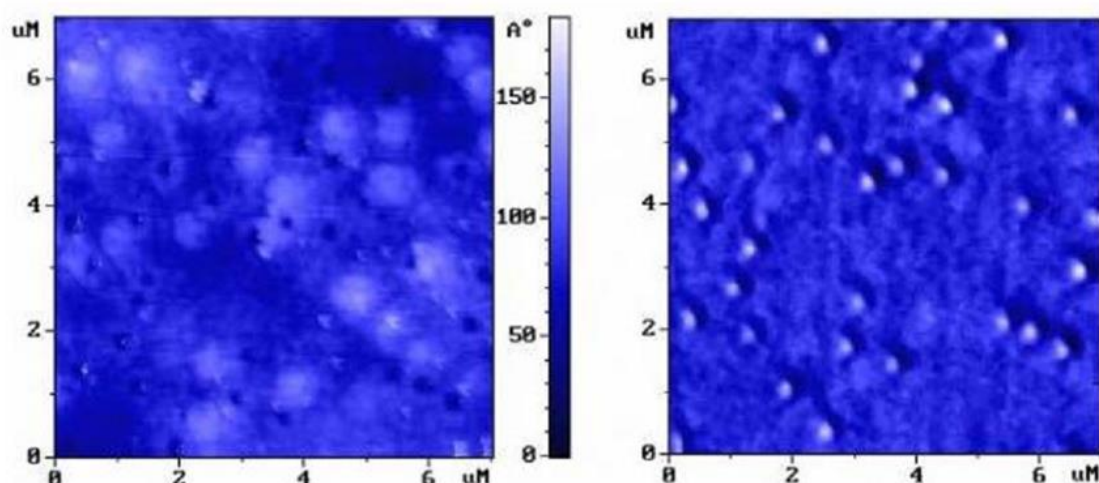


شمای کلی دستگاه میکروسکوپ تونل زنی فوتونی روبشی. میدان میرای مدوله شده توسط نمونه و باریکه پرتو بازتابش

کلی به درون شده، قابل ردیابی است.

با وجود تفاوت های کوچک در طراحی، همه میکروسکوپ های SNOM ویژگی مشترکی دارند. به عنوان نمونه، در همه

آنها سوزن نازک نانومتری به عنوان چشمه برانگیختن فلوئورسانس و جمع کننده نور استفاده می شود. همچنین سازوکاری مشابهی جهت قرار دادن و نگه داشتن سوزن در فاصله نانومتری از سطح نمونه در حال روبش وجود دارد .



- توپوگرافی نیروی برشی (چپ) و تصویر نوری میدان نزدیک (راست) از نمونه ای با نقاط کوانتومی InAs. از مرجع تصویر توپوگرافی AFM/SNOM از نمونه InAs/GaAs، با نقاط کوانتومی بدست آمده بوسیله یک میکروسکوپ با عملکردی مشابه، در شکل، نشان داده شده است. در این روش، از لیزر HeCd با طول موج ($\lambda=442\text{nm}$)، استفاده شده است. تصویر نوری میدان نزدیک، انباشتگی تابشهای بازتابیده از سطح نمونه و نشر لومینسانس (luminescent emission)، را نشان می دهد که با گذار بین سطوح کوانتایز شدن ابعادی، در نقاط InAs، مطابقت دارد. اضافه یک تکفام کننده (monochromator) به میکروسکوپ اجازه می دهد که مطالعات طیف سنجی موضعی نیز انجام پذیرد.

شباهتها و تفاوت های میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک با دیگر میکروسکوپها

مقایسه SNOM با میکروسکوپ نوری

همانطور که در گذشته نیز بحث شد، میکروسکوپهای نوری، دارای یک حد نهایی هستند که به آن حد پراش گفته می شود و محاسبات ریاضی آن در سال ۱۸۷۰ توسط ارنست ابه انجام شده است. کوچکترین شیئی که می توان آنرا با استفاده از بهترین میکروسکوپ نوری مشاهده نمود، باید از نصف طول موج نوری که برای دیدن آن استفاده می شود، بزرگتر باشد. در میکروسکوپهای نوری روبشی میدان نزدیک، این حد شکسته شده است و می توان به رزولوشنهایی کمتر از ۱۰ نانومتر و مستقل از طول موج بکار گرفته شده، دست پیدا کرد.

دو تفاوت اصلی بین روش میکروسکوپی میدان نزدیک و روش مرسوم میکروسکوپی میدان دور وجود دارد: در میکروسکوپی میدان نزدیک، ناحیه برهمکنش در هر لحظه بسیار کوچکتر از ناحیه برهمکنش در میکروسکوپی میدان دور است؛ همچنین در میکروسکوپی میدان نزدیک، فاصله بین چشمه نور و نمونه، کمتر از طول موج است؛ در حالیکه در میکروسکوپی میدان دور، این فاصله بیشتر است.

SNOM تنها دستگاهی است که اندازه گیری های نوری را با رزولوشنی به مراتب بهتر از آنچه که طول موج نور مورد استفاده برای روشنایی و یا آشکارسازی اجازه می دهد، امکان پذیر می سازد. اما برخلاف میکروسکوپ نوری، که کار با آن ساده است، نتایج بدست آمده از SNOM نیاز به ارزیابی دقیق دارد. غالباً تشخیص و خطاهای اندازه گیری، بسیار مشکل است. در اینجا استفاده از طیف نگاری میدان نزدیک (Spectroscopic SNOM)، که نه تنها چگالی نور را بلکه طیف نوری کامل نور برگشتی از نمونه را آشکار می سازد، کار را بسیار آسانتر می کند.

SNOM به یک آشکارساز نوری بسیار حساس نیز نیاز دارد زیرا اندازه سطحی که نور از آن آشکار می شود بسیار کوچک است. وقتی از یک تکرنگ ساز (monochromator) برای جداسازی طول موجهای مختلف استفاده می شود،

آشکارساز باید به اندازه کافی حساس باشد تا سیگنالی را که شامل فقط چند فوتون در میلی ثانیه باشد، شناسایی کند. بطور خلاصه، فقط وقتی از SNOM برای اندازه گیری های اپتیکی استفاده می شود که به رزولوشن نوری بالاتری نسبت به میکروسکوپ معمولی، میدان دور، نیاز است.

مقایسه SNOM با میکروسکوپ نیروی اتمی

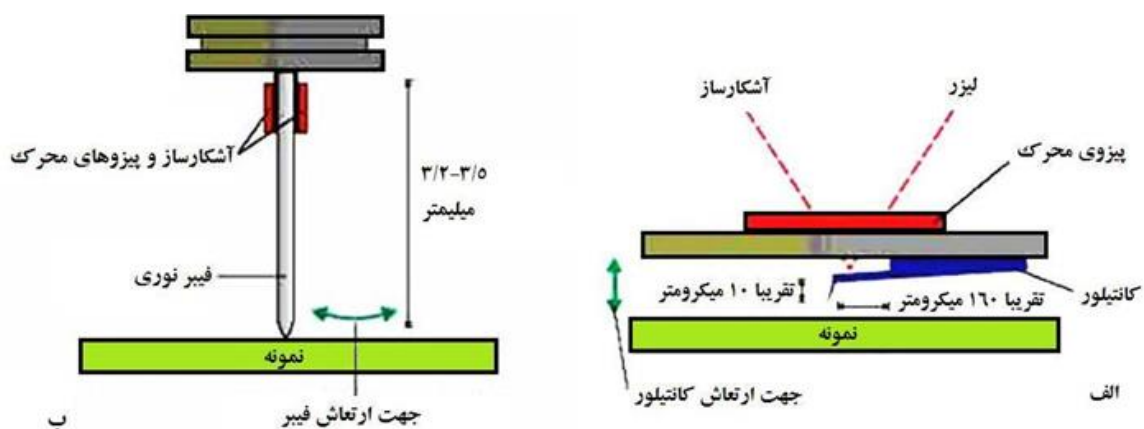
علیرغم این حقیقت که SNOM یک میکروسکوپ نوری است، به میکروسکوپ های نیروی اتمی (AFM) بیشتر شباهت دارد تا به میکروسکوپ های نوری متداول. SNOM هم مثل AFM توپوگرافی سطح نمونه را با رزولوشن بسیار بالا در جهت عمودی، آنالیز می کند.

تفاوت SNOM و AFM در پروبی است که برای روبش سطح استفاده می گردد AFM. از یک "کانتی لور" برای حس کردن توپوگرافی استفاده می کند. اهرم بازویی معمولاً یک قطعه سیلیسیم با سوزن بسیار تیز است که بصورت مکانیکی سطح را روبش می کند. این در حالی است که در SNOM به جای سوزن بسیار تیز معمولاً از فیبر نوری استفاده می شود. برخلاف AFM، فیبر نوری نه تنها برای آنالیز توپوگرافی بلکه برای برانگیختگی اپتیکی، آشکارسازی نوری و یا هر دو اینها به کار می رود که به مجموعه SNOM مورد استفاده بستگی دارد.

بر خلاف AFM، SNOM فقط می تواند در حالت دینامیکی کار کند، یعنی سوزن در فرکانس رزونانس خود ارتعاش میکند و فاصله سوزن تا سطح توسط میزان کاهش ارتعاش (damping) اندازه گیری می شود.

AFM و SNOM نه تنها در نوع پروب، بلکه در جهت ارتعاش نسبت به سطح نمونه و همچنین اصول آشکارسازی ارتعاش، با هم تفاوت دارند (سوزن SNOM به دلیل طول نسبتاً زیادش برای این کار در زیر سطح مایع نیز مناسب است). جهت اجتناب از تداخل در اندازه گیری های اپتیکی، ارتعاش SNOM بصورت مکانیکی آشکار می شود.

یکی دیگر از تفاوت های میکروسکوپ های SNOM با AFM، در نوع سوزن روبشگر است. سوزن دستگاه AFM، از جنس سیلیکون و سوزن دستگاه SNOM، از یک فیبر نوری تشکیل شده است. برخلاف میکروسکوپ AFM، سوزن دستگاه SNOM، علاوه بر تعیین توپوگرافی سطح، برای نوردهی سطح نمونه هم بکار میرود. در، دستگاه SNOM بادستگاه AFM مقایسه شده است.



مقایسه سوزن دستگاه های الف (AFM) و ب (SNOM)

مقایسه SNOM با میکروسکوپ تونلی روبشی

امروزه برای SNOM رزولوشن حدود ۵۰ نانومتر به اثبات رسیده است. که نسبت به STM و AFM در سطح پایبندی قرار دارد. اما SNOM اطلاعات ارزشمندی که فقط با کنتراست نوری قابل دسترسی است را در اختیار می گذارد و می بایست SNOM را به عنوان یک ابزار مکمل در نظر گرفت.

در روش SNOM، همانند میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)، تصویرگیری در دو حالت شدت جریان ثابت و ارتفاع ثابت انجام می گیرد. اما در میکروسکوپهای پروبی روبشی نظیر STM و AFM، شکل و خواص الکترونیکی نمونه و در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، سیگنالهای نوری مورد بررسی قرار می گیرد.

مزایای استفاده از میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

از مزایای میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، می توان به موارد زیر اشاره نمود:

- با بکارگیری خواص امواج ناپایدار و میرا، محدودیت تفکیک میدان دور، در روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک برداشته شده و در ناحیه میدان نزدیک، حد پراش، به آسانی پشت سر گذاشته می شود.

- در بررسی سطح نمونه با استفاده از یک میکروسکوپ در ناحیه میدان نزدیک، وضوح بالایی بدست می آید. لازم به ذکر است که وضوح تصویر بدست آمده، به طول موج نور تابشی وابسته نیست بلکه به اندازه درجه آشکارساز مربوط می شود. بعلاوه میتوان با ایجاد تغییر در ابعاد ساختار و استفاده از روزه ها یا شکافهای کوچک در نزدیک نمونه مورد بررسی، وضوح بالاتری نیز بدست آورد.

- می توان از میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، در هر نوع محیطی استفاده نمود، بدون اینکه نیاز به انجام فرآیند آماده سازی خاصی بروی نمونه باشد.

- در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، از سیگنال های نوری استفاده شده و نمونه مورد نظر عملاً مشاهده می شود، در حالیکه در میکروسکوپهای پروبی روبشی نظیر STM و AFM، شکل و خواص الکترونیکی نمونه مورد بررسی قرار می گرفت.

- اندازه گیری های طیف نگاری در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، امکان پذیر است.

- در روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک، عملاً سوزن دستگاه با نمونه برخورد نمی کند. به همین دلیل این روش جزء روشهای تست غیر مخرب (NDT= Non-Destructive Testing)، طبقه بندی می شوند.

محدودیت های کاری روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک

روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک، با وجود برخورداری از مزایایی که در فوق ذکر شد، با محدودیت هایی نیز روبروست که از جمله عبارتند از:

- محدوده کاری خیلی کم و عمق کم میدان؛ - محدود به مطالعه سطح ماده؛ - برای مطالعه مواد نرم، به ویژه در حالت کاری نیروی برشی مناسب نیست؛ - برای نمونه های بزرگ و در تصویرگیری با وضوح بالا، زمان روبش طولانی است؛ - در نمونه هایی مانند مواد نیم رسانا، بدلیل نیاز به برقراری حساسیت مناسب و وضوح طیفی خوب در برخی موارد، دمای کاری پایین الزامی است. در چنین شرایطی مشکلات فنی در آزمایش های SNOM به وجود می آید. در این حالت، پروب SNOM باید برای کار در دمای پایین نیز تطابق داشته باشد. از سوی دیگر، سازوکار بازخورد نیروی برشی نیز باید برای کار در دمای پایین مناسب باشد و یا نمونه باید به قدر کافی مسطح باشد تا تصویرگیری در ارتفاع ثابت میسر گردد.

کاربردهای میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

در چند سال اخیر، روش SNOM بطور گسترده ای در زمینه مشخصه یابی نانومواد بکار برده شده است. این روش را می توان با همه روشهای معروف در میکروسکوپی نوری کلاسیک مانند روش لومینسانس، پلاریزاسیون و همچنین روش تضاد رنگ، ترکیب نمود و بنابراین میتوان از مزیت روش های متداول تضاد رنگ و وضوح بالاتر بهره برد.

سازوکارهای نوری از نوع تضاد رنگ که بوسیله SNOM، امکان پذیر هستند، شامل جذب، فلورسانس، پلاریزاسیون، صریب شکست و رسانش الکتریکی نوری هستند. به اینصورت که با تغییر در پلاریزاسیون نور یا شدت نور بصورت تابعی از طول موج ورودی، می توان از روشهای تضاد رنگ استفاده نمود، یا تضاد رنگ را با استفاده از تغییر در ضریب شکست، ضریب بازتاب، تنش موضعی، ساختار شیمیایی و خواص مغناطیسی فراهم کرد. از این روش همچنین در مطالعه خواص دینامیکی در محدوده زیر طول موج می توان استفاده نمود.

SNOM با وضوح بالا، برای بررسی نوری ساختارهای غیر همگن نیمه رسانا- با ابعاد حدود ۱۰۰ نانومتر، بخوبی قابل استفاده است. بوسیله روش SNOM جمع آوری کننده، میتوان آنالیزهای فتولومینسانس (SRPL= Spatial Resolution Photoluminescence) را با وضوح بالا انجام داد که امکان بررسی جزئیات ساختارها را فراهم می سازد. در این زمینه نقاط کوانتومی، گزینه های مطلوبی هستند زیرا دارای تراز انرژی مجزا بوده و خطوط فتولومینسانس باریکی را ایجاد می نمایند. به کمک دستگاه SNOM، تصاویر بسیار خوبی از توپوگرافی نمونه ها با رزولوشن عمودی خوب، بدست می آید. از دیگر کاربردهای SNOM، تهیه تصاویر با رزولوشن بالا از سلولها، بررسی ساختار فازها در پلیمرهای لایه ای و بررسی ساختار داخلی ژلهای پلیمری است. از این دستگاه همچنین در لیتوگرافی نوری برای نوشتن استفاده می شود. در واقع میتوان توپوگرافی و خواص فیزیکی سطوح حساس نوری مانند مقاومتهای نوری را به کمک پالسهای لیزری گسیل شده از پروب SNOM تغییر داد، که در نتیجه وضوحی که بوسیله سیستمهای لیزری و نوری متداول غیرممکن است، بوسیله SNOM بدست می آید. به صورت خلاصه بعضی از کاربردهای دستگاه SNOM عبارتند از

- تهیه تصاویر با رزولوشن بالا از سلولها
- بررسی ساختار فازها در پلیمرهای لایه ای
- بررسی ساختار داخلی ژلهای پلیمری
- شکل دهی پلیمر توسط میکروسکوپ نوری میدان نزدیک
- اسپکتروسکوپی تک مولکولها توسط SNOM

۴-۸ روش های طیف سنجی نوری

۴-۸-۱ معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس

لومینسانس فرایند نشر نور از حالت های برانگیخته الکترونی است. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع مختلف دارد. در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام می شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس می باشند. یکی از مهم ترین قابلیت های فلورسانس به عنوان یک روش تجزیه ای برای بررسی های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب و گستره خطی نسبتاً زیاد آن در مقایسه با روش های جذبی است.

نور یکی از صورت های انرژی است. از آنجا که برای تولید نور، شکل دیگری از انرژی باید صرف شود، دو راه عمده برای آن وجود دارد: فرآیند التهاب (Incandescence) و فرآیند لومینسانس (Luminescence). در فرایند التهاب، نور از انرژی گرمایی تولید می شود. زمانی که جسمی تا دماهای بالا حرارت داده می شود شروع به درخشیدن میکند. التهاب، نور قرمز ساطع شونده از فلزی است که در کوره یا شعله قرار داده شده است. نور سفید حاصل از لامپ های معمولی نتیجه حرارت دادن رشته تنگستن درون آن هاست. نور حاصل از خورشید و ستارگان نیز به دلیل فرایند التهاب ساطع می گردد.

در فرایند لومینسانس، الکترون های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه (Ground State) به سر می برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت های پر انرژی تر برانگیخته (Excited States) می رود. در بازگشت الکترون های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتون ها) نشر می شود. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی نور نشر شده بیشتر است. از آن جهت که فرآیند لومینسانس نیازمند دماهای بالا نبوده و در دماهای معمول و نسبتاً پایین اتفاق می افتد، به نور ساطع شده، نور سرد هم گفته می شود.

انواع لومینسانس

از یک دیدگاه، لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم بندی می شود. در لومینسانس اتمی، نشر نور از اتم ها و در لومینسانس مولکولی از ملکول ها صورت می گیرد. لومینسانس مولکولی به دو دسته طبقه بندی می شود:

- الف) بر اساس نوع منبع انرژی مورد استفاده برای برانگیخته کردن ملکول
ب) نوع حالت برانگیخته.

طبقه بندی انواع لومینسانس

نوع لومینسانس	انرژی تحریک
فوتو لومینسانس	جذب نور مرئی-فرابنفش
شیمی لومینسانس، بیو لومینسانس	انرژی واکنش شیمیایی
ترمولومینسانس	باز ترکیب یون فعال شده به شیوه گرمایی
الکترو لومینسانس	تزریق بار
رادیولومینسانس، کاتدولومینسانس	انرژی نور یا ذرات پر انرژی
تریبو لومینسانس	اصطکاک
سونولومینسانس	انرژی امواج صوتی

شیمی لومینسانس (Chemiluminescence): نشر نور در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی است. انرژی واکنش شیمیایی منجر به تولید محصولی در حالت برانگیخته می گردد که بعد از بازگشت به حالت پایه نور نشر می کند .
بیولومینسانس (Bioluminescence): یکی از انواع شیمی لومینسانس است که در آن تولید نور توسط ارگانیسم های زنده صورت می گیرد. دو ترکیب شیمیایی به نام های لوسیفیرین (luciferin) که یک رنگدانه می باشد و لوسیفراز (luciferase) که یک آنزیم است، در این فرایند دخیل اند. واکنش لوسیفیرین با اکسیژن توسط لوسیفراز کاتالیز شده و در نهایت منجر به تولید نور میگردد.

الکترو لومینسانس (Electroluminescence) : باز ترکیب ناگهانی الکترون و حفره در جامداتی مثل ترکیبات نیمه هادی و عایق که منجر به عبور جریان ناگهانی شده، شکست دی الکتریک (Dielectric Breakdown) نامیده شده که در نتیجه اعمال میداین الکتریکی بالا حاصل می شود. در الکترو لومینسانس، فرآیند شکست دی الکتریک منتهی به نشر نور از جامد می گردد .

کاتدولومینسانس (Cathodoluminescence): در نتیجه برخورد اشعه کاتدی (پرتو الکترونی تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی) به مواد لومینسانس کننده (که اصطلاحاً به آن ها Phosphor گفته می شود) در حالت جامد صورت می گیرد. الکترون های پراثری در این حالت همانند یک منبع انرژی عمل کرده و موجب تحریک از طریق انتقالات الکترونی و در نتیجه انتشار فوتون می گردند. کاتدولومینسانس روشی شناخته شده و مؤثر و ابزاری حساس برای تعیین مشخصات توصیفی به ویژه در محدوده مواد نیمه رسانا و زمین شناسی است. برخورد پرتو الکترونی پراثری به نیمه رسانا موجب انتقال الکترون از لایه ظرفیت (Valance Band) به لایه هدایت (Conduction Band) شده و یک زوج الکترون-حفره تشکیل می شود. باز ترکیب زوج الکترون-حفره تولید فوتون نور می کند.

الکتروشیمی لومینسانس (Electrochemiluminescence): واکنش های الکتروشیمیایی در اصل، واکنش های اکسایش/کاهش ناهمگن می باشند که بر اثر انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود و محلول صورت می پذیرند. در الکتروشیمی لومینسانس، عامل تحریک انرژی واکنش الکتروشیمیایی است. گونه های تولید شده در فرایند اکسایش/کاهش روی سطح الکتروود، خود واکنش پذیر بوده و یک واکنش پراثری انتقال الکترونی در محلول انجام می دهند. انرژی حاصل از این واکنش و سرعت تولید آن به قدری زیاد است که فرصت انتقال آن به محیط (اتلاف به صورت انرژی گرمایی) کم است. لذا انرژی آزاد شده از این واکنش، صرف برانگیختگی محصول واکنش می شود. بازگشت محصول به حالت الکترونی پایه نور تولید می کند.

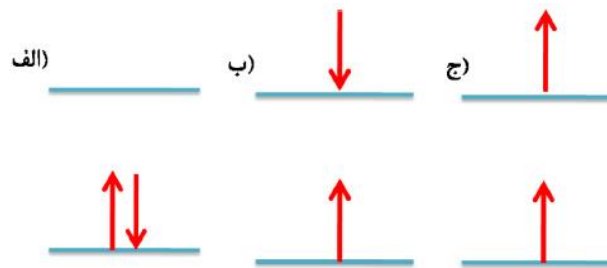
تریبولومینسانس (Triboluminescence): نشر نور در نتیجه اعمال تنش مکانیکی (Mechanical Stress) بر ترکیبات کریستالی و یا شکست کریستال (Crystal Fracture) می باشد. این فرایند با اسامی دیگری نیز شناخته می شود (Mechanoluminescence, Fractoluminescence, Piezoluminescence). هر چند از شناسایی ترکیباتی که این خاصیت را دارا می باشند بیش از ۴۰۰ سال می گذرد، هنوز تئوری مشخصی برای توصیف این پدیده وجود ندارد. مکانیزم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست ولی به نظر میرسد که علت آن جدایی و بازترکیب (Recombination) مجدد بارها در ماده است.

سونولومینسانس (Sonoluminescence): منبع تحریک، امواج ماورای صوت است. فوتولومینسانس (Photoluminescence): یکی از معروف ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون ها صورت می گیرد. به لحاظ مکانیک کوانتوم، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین تر با جذب و نشر فوتون همراه است.

حالت های برانگیخته الکترونی:

الکترون مثل هر ذره بارداری که حول یک محور می چرخد، به دور خود یک میدان مغناطیسی ایجاد می کند. براین اساس یک اسپین ظاهری برای الکترون تعریف می شود که صرفاً یک مفهوم کوانتوم مکانیکی بوده و می تواند یکی از دو مقدار $1/2$ یا $-1/2$ باشد. براساس اصل طرد پاولی (Pauli Exclusion principle) در شیمی، دو الکترون تنها هنگامی می توانند در یک اوربیتال قرار گیرند که اسپین مخالف با یکدیگر داشته باشند. حالت های برانگیخته الکترونی (شکل ۱) به دو دسته یکتایی (Singlet) و سه تایی (Triplet) تقسیم بندی می شوند. شکل الف حالت یکتایی پایه و شکل ب حالت یکتایی برانگیخته را نشان می دهد. در حالت های یکتایی اسپین الکترون ها (Electron Spin) جفت شده است (هر دو الکترون اسپین مخالف یکدیگر دارند) به طوریکه در مورد حالت یکتایی برانگیخته، جفت بودن اسپین الکترون برانگیخته با اسپین الکترون در حالت پایه حفظ می شود. در این حالت ها اسپین کل با توجه به مخالف بودن جهت اسپین الکترون ها، صفر است. شکل ج حالت

برانگیخته سه تایی را نشان می دهد. در این حالت اسپین الکترون برانگیخته هم جهت با اسپین الکترون پایه می باشد و به دلیل خنثی نشدن اسپین ها، اسپین کل صفر نخواهد بود.



انواع حالت های الکترونی: الف) حالت یکتایی پایه، ب) حالت یکتایی برانگیخته، ج) حالت برانگیخته سه تایی

مقدمه ای بر فوتولومینسانس:

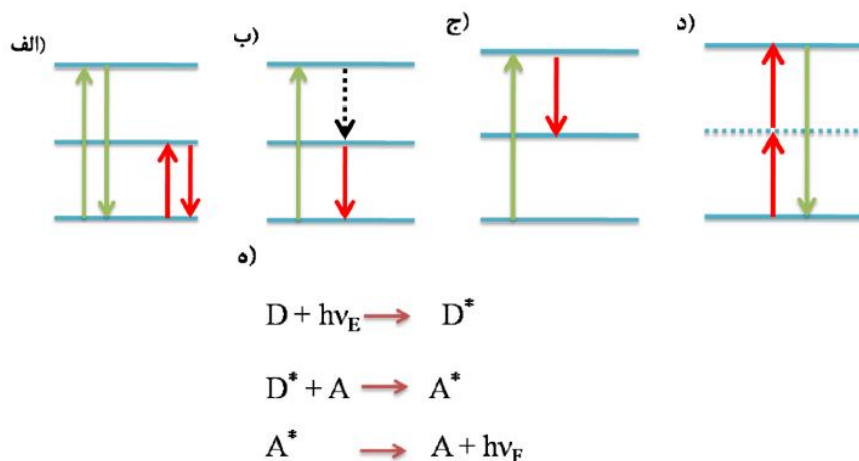
فلورسانس (Fluorescence) یکی از انواع فوتولومینسانس است که در آن اتم ها یا ملکول ها امواج الکترومغناطیس (یا همان انرژی فوتون ها) را جذب کرده، برانگیخته می شوند و در بازگشت به حالت پایه نیز، انرژی اضافی خود را در قالب فوتون از دست می دهند. فلورسانس اتمی شامل نشر نور از توده ای بخاری شکل شامل ماده به صورت اتمی است که به وسیله جذب فوتون تحریک شده است. طول موج نشر شده از ویژگی های مشخصه اتم مورد نظر است. در مورد فلورسانس، مدت زمانی که گونه در حالت برانگیخته است بسیار کوتاه است و نشر نور بلافاصله بعد از برانگیختگی اتفاق می افتد. در صورتی که مدت زمان نشر نور بعد از برانگیختگی طولانی تر شود به این نوع لومینسانس، فسفرسانس (Phosphorescence) گفته می شود. در فسفرسانس نشر نور بین دو تراز با چندگانگی اسپین متفاوت مثلا از حالت سه تایی به یکتایی ($T_1 \rightarrow S_0$) اتفاق می افتد. با توجه به اینکه تغییر اسپین مستلزم صرف زمان است، بنابراین فسفرسانس طول عمر بیشتری دارد.

انواع فلوروسانس

فلورسانس به دو دسته اتمی و ملکولی تقسیم می شود. در فلورسانس اتمی، نشر نور از اتم های برانگیخته و در فلورسانس ملکولی از ملکول های برانگیخته صورت می گیرد. فلورسانس اتمی به پنج دسته تقسیم بندی می شود: فلورسانس رزونانسی (Resonance Fluorescence)، فلورسانس خطی مستقیم (Direct-line Fluorescence)، فلورسانس خطی گام به گام (Stepwise-line Fluorescence)، فلورسانس حساس شده (Sensitized Fluorescence) و فلورسانس با فوتون های چندگانه (Multiphoton Fluorescence).

در فلورسانس رزونانسی، الکترون پس از نشر نور، به همان تراز اولیه ای باز می گردد که در ابتدا از آن برانگیخته شده است. از آنجا که در این حالت سطوح پایه و برانگیخته هنگام جذب و نشر فوتون یکسان است، طول موج فوتون های جذب و نشر شده با یکدیگر برابر است. این فرایند ساده ترین نوع فلورسانس است که در آن هیچ گونه انتقال انرژی درونی (هدر رفت انرژی از طریق گرمایی و یا طرق دیگر) اتفاق نمی افتد. در انواع دیگر فلورسانس اتمی، قبل از بازگشت الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه، درون اتم انتقالات انرژی صورت می گیرد. در فلورسانس خطی تدریجی، سطح برانگیخته درگیر در فرایند تحریک (انتقال الکترون به تراز انرژی بالاتر) و نشر (بازگشت الکترون به حالات پایه) متفاوت است. این به آن معنی است که در یک مرحله غیرتابشی، الکترون تهییج شده با اتلاف گرمایی مقداری از انرژی خود به ترازهای پایین تر منتقل شده و از آنجا انتقال تابشی خود را به حالت پایه انجام می دهند. در صورتی که در فلورسانس خطی مستقیم، سطح برانگیخته درگیر در تحریک و نشر، یکسان است می توان گفت که الکترون، بدون گذشتن از مراحل اتلاف گرمایی (غیر تابشی)، مستقیما انتقالات تابشی خود را انجام می دهد، اما از آنجا که انتقالات از نوع غیر رزونانسی است، بازگشت به تراز پایه اولیه صورت نمی گیرد.

فلورسانس با فوتون های چند گانه نتیجه برانگیختگی توسط دو یا چند فوتون با طول موج بلند و بازگشت به حالت پایه با نشر یک فوتون با طول موج کوتاهتر است. فلورسانس حساس شده زمانی رخ می دهد که یک گونه با جذب یک فوتون برانگیخته شده و انرژی خود را به ملکول دیگری (ملکول پذیرنده) منتقل می کند و در نهایت ملکول پذیرنده با نشر فوتون به حالت پایه باز می گردد.



شکل الف) فلورسانس رزونانسی، ب) فلورسانس خطی تدریجی، ج) فلورسانس خطی مستقیم، د) فلورسانس با فوتون های چند گانه و ه) فلورسانس حساس شده (D: ملکول دهنده یا Donor molecule) و D^* : ملکول دهنده در حالت برانگیخته، A: ملکول پذیرنده یا (Acceptor molecule) و A^* : ملکول پذیرنده در حالت برانگیخته، $h\nu_E$: انرژی جذب، $h\nu_F$: انرژی فلورسانس.

قابلیت های روش فلوروسانس به عنوان یک روش تجزیه کمی

در فلوروسانس ملکولی نمونه توسط یک طول موج جذبی که به آن طول موج تحریک گفته می شود برانگیخته می گردد. نشر فوتون در طول موج های بالاتر انجام می شود، که به این طول موج، طول موج فلوروسانس یا نشر گفته می شود. شدت نور نشری حاصل از تحریک ماده با منبع نور، به طور کمی با تعداد ذرات فلوروسانس کننده موجود در نمونه متناسب است. یکی از مهم ترین ویژگی های فلوروسانس ملکولی به عنوان یک روش تجزیه ای برای بررسی های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب آن می باشد که به طور معمول دو تا سه برابر از روش های جذبی (Absorption Techniques) بهتر است. به وسیله این روش می توان در موارد خاص و تحت شرایط کنترل شده حتی یک تک ملکول (Single Molecule) را نیز بررسی کرد. مزیت دیگر این روش زیاد بودن گستره خطی (محدوده ای که شدت نور به صورت خطی با غلظت نمونه تجزیه ای تغییر می کند) نسبت به روش های جذبی است. در مقابل، فلوروسانس در برابر مزاحمت های محیطی نسبت به روش های جذبی حساس تر است (کارایی آن بر اثر مزاحمت های محیطی بیشتر مختل می شود)

۴-۸-۲ نکات عملی روش لومینسانس

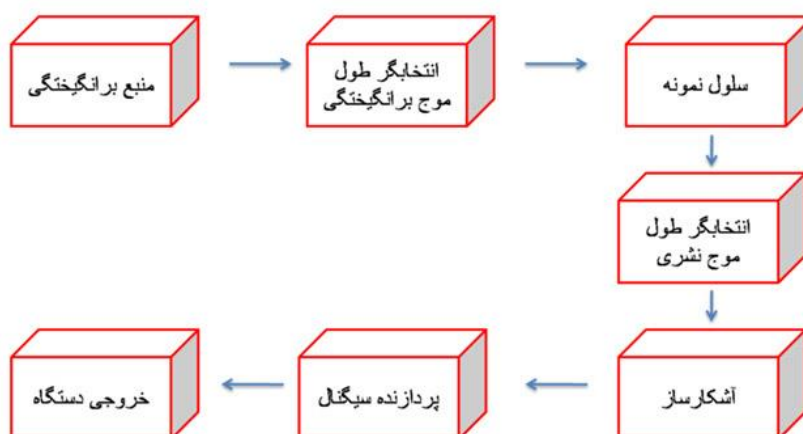
لومینسانس فرآیند نشر نور از گونه های برانگیخته است. فرآیندهای فلوروسانس، فسفرسانس و شیمی لومینسانس با تجهیزات اسپکترومتری متشکل از اجزاء مختلف با کارایی خاص مطالعه و اندازه گیری می شود. تنها نانو مواد و ترکیبات مولکولی خاصی قادر به نشر لومینسانس می باشند. برخی ترکیبات معدنی، آلی و بعضی کمپلکس های آلی فلزی گونه های مولکولی فعال در پدیده لومینسانس می باشند. تکنولوژی های جدید فلوروسانس (به عنوان یکی از پرکاربردترین روش های تجزیه ای لومینسانس) توضیح داده شده است. تحریک با فوتون چند گانه، آشکارسازی مولکول های منفرد و طیف سنجی های Correlation از این دسته است.

لومینسانس فرآیندی است که در آن ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه آمده و انرژی خود را به صورت تابش آزاد می‌کند. در شیمی بیشتر به فرآیندهای فوتولومینسانس (فلورسانس و فسفرسانس) و همچنین فرآیندهای شیمی‌لومینسانس (Chemiluminescence) اهمیت داده می‌شود. اندازه‌گیری لومینسانس تابش یافته از ماده می‌تواند منجر به کسب اطلاعات تجزیه‌ای از کل سامانه گردد. برای این منظور طیف‌سنج‌های (Spectrometers) لومینسانس طراحی و به کار گرفته می‌شوند. امروزه طراحی اسپکترومترهای مبتنی بر لومینسانس به نحوی انجام می‌شود که دستگاه قابلیت کاربرد در زمینه فلورسانس، فسفرسانس و شیمی لومینسانس را دارا باشد. این دستگاه‌ها تطبیق پذیر و قابل اعتماد بوده و کاربردهای وسیع در تجزیه‌های زیستی (Bioanalytical Applications) دارند. برای مطالعه گسترده‌تر در خصوص پدیده لومینسانس پیشنهاد می‌گردد تا به مقاله اول این مبحث با عنوان "معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس" مراجعه گردد.

هرچند تقریباً تمامی گونه‌ها نور را در فرکانس (های) خاصی جذب می‌کنند، تنها گونه‌های خاصی توانایی نشر لومینسانس را دارند. ترکیبات لومینسانس دهنده برخی گونه‌های مولکولی و دسته‌های خاصی از نانومواد را شامل می‌شود. فرآیند تابش لومینسانس در این ترکیبات می‌تواند جهت بررسی سیستم و یا اندازه‌گیری غلظت مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این ترکیبات در بسیاری از موارد به عنوان نشانه (Label) جهت نشان دار کردن مولکول‌ها یا ذرات شیمیایی دیگر به کار می‌روند. با این روش می‌توان بسیاری از سامانه‌هایی را که به طور عادی در لومینسانس غیرفعالند، مورد مطالعه و کاربرد قرار داد.

طراحی دستگاه‌های لومینسانس (Luminescence Instrumentation)

طراحی طیف‌سنج‌ها (Spectrometers) و فوتومترهای لومینسانس (Luminescence Photometers) بر اساس توان تابشی بسیار پایینی است که توسط آشکارساز (Detector) دیده می‌شود (معمولاً به اندازه پیکووات یا کمتر). در مقابل، توان تابشی عبوری در اندازه‌گیری‌های مبتنی بر جذب ملکولی (Molecular Absorption Spectroscopy) در گستره ۱ تا ۱۰۰۰ وات می‌باشد. سیگنال لومینسانس مربوط به آنالیت مورد نظر باید از سیگنال زمینه (Background)، سیگنال تاریک و نوفه (Noise) تشخیص داده شود. اجزای اصلی برای اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس در شکل بعد نشان داده شده است. منبع (Excitation Source)، انتخابگر طول موج برانگیختگی (Excitation Wavelength Selector) و قطعات اپتیکی مربوطه، ویژگی‌های نور اولیه‌ای را که به نمونه برخورد می‌کند تعیین می‌کنند. ویژگی‌های نور ثانویه یا نشری که توسط آشکارساز دیده می‌شود توسط انتخابگر طول موج نشری (Emission Wavelength Selector) مشخص می‌گردد. در اغلب دستگاه‌های لومینسانس، نشر نور به طور معمول نسبت به محور برانگیختگی یا جذب در زاویه ۹۰ درجه نسبت به نور منبع اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری‌های شیمی‌لومینسانس (Chemiluminescence) نیازی به منبع برانگیختگی و انتخابگر طول موج برانگیختگی نخواهد بود.



دیگرام اسپکتروفتومتر لومینسانس مولکولی. نور از منبع برانگیختگی به انتخابگر طول موج برانگیختگی برخورد کرده و سپس یک طول موج خاص که قرار است به سل نمونه برخورد کند جدا می شود. بخشی از نور نشر شده در زاویه ۹۰ درجه نسبت به محور برانگیختگی به انتخابگر طول موج نشری برخورد می کند. توان نور لومینسانس شده در گستره طول موج نشری به وسیله آشکارساز دیده می شود. سیگنال آشکارساز پردازش شده و نهایتاً به نمایش در می آید.

فلورومتری (Fluorometry) به اندازه گیری های فلورسانس اطلاق می شود که توسط فلورومتر (Fluorometer) و یا اسپکتروفلورومتر (Spectrofluorometer) انجام شده باشند. در صورتی که انتخابگر طول موج صافی (Filter) باشد، به دستگاه حاصل فلورومتر گفته می شود. در اسپکتروفلورومتر ها از تکفام ساز (Monochromator) به عنوان انتخابگر طول موج استفاده می گردد. در دستگاه های ترکیبی (هیبریدی) از یک صافی و یک تکفام ساز همزمان استفاده شده است که به آن ها نیز اسپکتروفلورومتر گفته می شود. در معمول ترین پیکربندی از دستگاه های ترکیبی، برای جداسازی طول موج برانگیختگی از تکفام ساز و برای جداسازی طول موج نشری از صافی استفاده می شود. نکته قابل توجه این است که اصطلاحات فلوریمتری و فلوریمتری در اروپا رایج است. برای اندازه گیری های فسفرسانس همیشه از اصطلاح فسفریمتری (Phosphorimetry) استفاده می شود. در این مقاله از لفظ فلورومتری و فسفریمتری که در آمریکا رایج است استفاده می کنیم. اجزاء تشکیل دهنده یک دستگاه طیف سنجی (جزئیات دستگاهوری) به تفصیل در مقاله دیگری توضیح داده خواهند شد.

ترکیبات لومینسانس دهنده

ترکیبات مولکولی لومینسانس دهنده

ترکیبات مولکولی لومینسانس دهنده به سه دسته کلی تقسیم بندی می شوند:

- ۱- ترکیبات آلی: هیدروکربن های آروماتیک (نفتالین، آنتراسن، فنانترن و غیره)، فلورسین، رودامین ها، پلی ان ها، دی فنیل پلی ان ها، آمینو اسیدها (تریپتوفان، تیروزین و فنیل آلانین) و غیره.
- ۲- ترکیبات معدنی: یون اورانیل ($^{+}UO_2$)، بلورها (یا قوت Al_2O_3/Cr^{3+})، CdS ، ZnS ، $ZnSe$ ، یون های لانتانید ^{+}Eu و ^{+}Tb

- ۳- ترکیبات فلزی-آلی : (Organometallic Compounds) ترکیبات روتنیوم ($Ru(bipy)_3$)، کمپلکس های حاوی یون های لانتانید، کمپلکس های حاوی معرف های کیلیت کننده ای (Chelating Agent) که تولید فلورسانس می کنند از جمله ۸-هیدروکسی کینولین که معمولاً اکسین نامیده می شود و غیره .
- نانومواد لومینسانس دهنده

ترکیبات لومینسانس دهنده در مقیاس نانو وابسته به مواد تشکیل دهنده به طور کلی در چهار دسته قرار می گیرند:

- * نقاط کوانتومی نیمه هادی * خوشه های فلزی در ابعاد نانو * نانو مواد مختلط شده (Dopped) با فلزات * کامپوزیت ها و هیبرید های آلی-معدنی .

نقاط کوانتومی نیمه هادی همانند کادمیم سولنید ($CdSe$) و کادمیم تلورید ($CdTe$) جزء پرکاربردترین نانومواد لومینسانس دهنده می باشند. نکته مهمی که در مورد این مواد باید مورد توجه قرار گیرد این است که اندازه نانوذره باید به دقت کنترل شود، ساختار پوسته-هسته و همینطور نوع ماده پوشاننده (Capping Agent) یا پایدارکننده (Stabilizer) باید مشخص باشد. به طور معمول نشر نقاط کوانتومی نیمه هادی به صورت گسسته است که اصطلاحاً به این پدیده چشمک زدن (Blinking) می گویند. تا کنون انواع مختلفی از نقاط کوانتومی از گروه های II-VI، III-V و IV-IV با کارایی کوانتومی بسیار بالا (۹۰-۶۰ درصد) تهیه شده اند که نشر آن ها کل ناحیه طیفی از ماوراء بنفش تا مادون قرمز را پوشش می دهد. با توجه به

اثر اندازه کوانتومی (Quantum Size Effect)، در این ترکیبات رنگ های مختلفی در طول موج نشری حاصل می شود که تنها با تغییر اندازه نانو ذره امکان پذیر است. در مقابل، نقاط کوانتومی نیمه هادی مشکلاتی دارند. از این جمله سمیت آن هاست و اینکه مواد تشکیل دهنده آن ها جزء عناصر کمیاب و گران قیمت کره زمین می باشند. به علاوه حساسیت نقاط کوانتومی نیمه هادی به هیدرولیز و اکسیداسیون کاربرد آن ها را محدود می کند. رزونانس پلاسمون سطحی در خوشه های فلزی (عمدتا طلا و نقره) منجر به نشر نور در ناحیه مرئی از این ترکیبات می شود. وابستگی طول موج نشر نور به اندازه ذره در مورد این ترکیبات نیز دیده می شود. بر خلاف نقاط نیمه هادی و کربنی و همینطور نانو خوشه های فلزی، نانومواد مختلط شده (Doped) با فلزات (NaYF₄:Er,Yb) و کامپوزیت ها و هیبریدهای آلی-معدنی دسته دیگری از نانو مواد لومینسانس کننده هستند که نشر نور در آن ها مستقل از اندازه بوده لذا سنتز آن ها راحت تر می باشد. در مقابل، نشر این ترکیبات منحصر به یک طول موج خاص می باشد. نانو کامپوزیتهای آلی-معدنی به طور معمول از یک رنگ آلی لومینسانس کننده (ردامین و فلورسین) تشکیل شده اند که درون یک ماتریس معدنی قرار می گیرند. ماتریس معدنی مورد استفاده در این ترکیبات عمدتاً سیلیکا و یا کلسیم فسفات می باشد. مشکل این ترکیبات این است که ملکول های رنگ جذب سطحی شده بر ماتریس معدنی امکان کنده شدن دارند. برای رفع این مشکل، ملکول های رنگ را با روش های سنتز میکرومولسیون درون محفظه ای کپسول مانند از ماتریس معدنی قرار می دهند. بر خلاف نانو کامپوزیت ها، در هیبریدهای آلی-معدنی رنگ لومینسانس کننده جزء اصلی شبکه جامد محسوب می شود لذا هر نانو ذره نشر نور را به صورت نقطه ای انجام میدهد.

تکنولوژی های جدید در فلورسانس

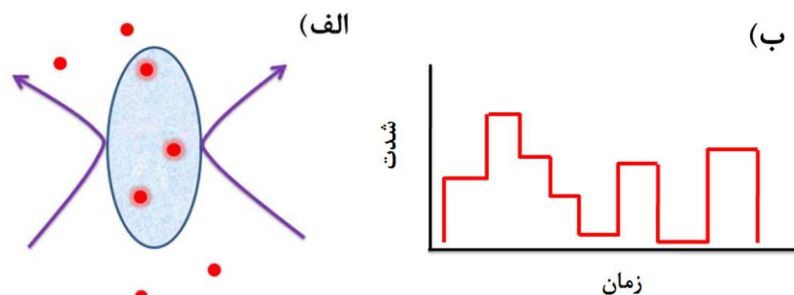
تحریک با فوتون های چندگانه

در طول چند سال اخیر پیشرفت های جدیدی مبتنی بر کاربرد فلورسانس در زمینه های مختلف حاصل شده است. این تکنولوژی های جدید به سرعت فراگیر شده و در حال گسترش اند. یکی از آن ها، تحریک توسط دو یا چند فوتون با طول موج هایی بلندتر از طول موج نشری است. فلورسانس معمولاً توسط تحریک فلوروفور (قسمت مولکولی عامل ایجاد فلوروسانس) با یک فوتون تک صورت می گیرد. لیزرهای پالسی با پهنای پالس در حد فمتوثانیه قادرند فلوروفورها را با تحریک توسط دو یا چند فوتون در حالت برانگیخته قرار دهند. استفاده از این لیزرها آسان بوده و در میکروسکوپ ها نیز کاربرد دارند. در صورتی که شدت نور لیزر زیاد باشد، یک فلوروفور می تواند به طور همزمان دو فوتون با طول موج های بلند را جذب کرده و به اولین حالت یکتایی برانگیخته شود. این فرایند به شدت نور وابسته است و تنها در نقطه کانونی پرتو لیزری اتفاق می افتد. میکروسکوپ های مبتنی بر فلوروسانس با فوتون های چندگانه، از منابع تحریک با انرژی پایین تر (معمولاً در ناحیه مادون قرمز یا مادون قرمز نزدیک) استفاده می کنند. اشعه مادون قرمز در لیزرها به دلایلی از جمله: (۱) عمق نفوذ بیشتر، (۲) کاهش پدیده خودجذبی و فلورسانس خودبخودی بافت های بدن، (۳) کاهش آسیب رسانی به بافت های بدن و (۴) متمرکز شدن نور در یک نقطه خاص، به خصوص برای آنالیز در محیط زنده (In-vivo) مناسب است.

Fluorescence Correlation Spectroscopy

این تکنیک برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ معرفی گردید و به منظور بررسی رفتار ملکول های زیستی در غلظت های بسیار کم در محلول به کار گرفته شد. توسط این روش می توان اطلاعاتی در خصوص نفوذ ذره، سینتیک شیمیایی، واکنش هیبرید شدن (Hybridization Reaction) و تراکم مولکولی (Molecular Aggregation) به دست آورد. در این روش نور لیزر به حجم بسیار کوچک در حد فمتولتر - که به آن حجم مشاهده شده (Observed Volume) نیز می گویند- از محلولی که درون یک Cuvette قرار داده شده متمرکز می شود. حرکت برونی (Brownian Motion) ملکول های فلورسانس کننده ای که از درون این حجم بسیار کوچک عبور می کنند منجر به نوسانات شدت فلورسانس می شود. این نوسانات می تواند

به دلیل تغییر تعداد فلوروفورها و یا تغییر بازده کوانتومی فلورسانس در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی باشد. دو کمیت بسیار مهم از آنالیز نوسانات شدت فلورسانس در حجم مشاهده شده بدست می آید که عبارتند از: ۱) تعداد ملکول ها در حجم مشاهده شده و یا به عبارتی غلظت آن ها و ۲) ضریب نفوذ. هر تغییری در ضریب نفوذ ذره در محلول می تواند به دلیل تغییر اندازه یا شکل ذره و یا تغییر در ویسکوزیته محلول صورت گرفته باشد و هر تغییری در غلظت ملکول ها ممکن است به دلیل تجمع (Association) و یا تفکیک (Dissociation) آن ها باشد. بسیاری از محققان معتقدند که این تکنیک برای بررسی سرعت نفوذ پروتئین به درون سلول های زنده بسیار مفید است.



(الف) برخورد نور لیزر به حجم مشاهده شده (مولکول های در حال فلورسانس به صورت سایه دار نشان داده شده اند) و

(ب) نوسانات شدت فلورسانس بر حسب زمان

آشکار سازی مولکول های منفرد

مشاهده مولکول های منفرد توسط یک روش، نمایانگر دستیابی به بالاترین حساسیت ممکن در روش است. در اکثر این آزمایشات فلوروفور بر روی یک سطح تثبیت می شود. این فلوروفورها می بایست کارایی کوانتومی بالایی داشته و در برابر نور پایدار باشند. این تکنولوژی به سرعت در حال پیشرفت است به طوری که علاوه بر شدت فلورسانس می توان طول عمر مولکول های تک را نیز اندازه گرفت. بدون کمک این تکنولوژی تقریباً تمام آزمایشات خواص میانگین تعداد زیادی از مولکول ها را نشان می دهند، در حالی که اگر امکان بررسی ملکول ها به صورت مجزا وجود داشته باشد می توان به جزئیات بسیار ظریفی از مولکول ها مثل تغییر کنفورماسیون یک مولکول پی برد.

نتیجه گیری

دستگاه های اندازه گیری پدیده لومینسانس از بخش های منبع، انتخاب گر طول موج برانگیختگی، انتخاب گر طول موج نشری، سل نمونه، آشکارساز و پردازنده تشکیل شده است. دستگاه هایی که از صافی استفاده می کنند با نام فلورومتر و دستگاه هایی که از تکفام ساز استفاده می کنند، اسپکتروفلورومتر می گویند. همچنین به تکنیک هایی که در آنها پدیده فسفرسانس اندازه گیری می شود فسفریمتری می گویند. برخی ترکیبات آلی همچون فلورسین و رودامین، برخی ترکیبات معدنی مثل اورانیل و برخی بلورها و نهایتاً برخی از کمپلکس های آلی فلزی جزء ترکیبات معدنی فلوروسانس کننده هستند. نقاط کوانتومی نیمه هادی و کربنی، خوشه های فلزی در ابعاد نانو، نانومواد مختلط شده با فلزات و همچنین برخی کامپوزیت های هیبریدی آلی-معدنی از دسته نانومواد لومینسانس کننده هستند. فناوری های نو تحریک با فوتون چندگانه، طیف سنجی Correlation و روشهای آشکار سازی مولکول های منفرد معرفی شده اند.

۳-۸-۴ دستگاه وری (Instrumentation) سامانه های فوتولومینسانس

دستگاه لومینسانس از بخش های متفاوتی تشکیل شده است. منبع، تکفام ساز، صافی، محفظه نمونه، آشکارساز و پردازنده این اجزاء هستند که به تفصیل و با جزئیات تکنیکی توضیح داده شده اند. منبع نوری باید پایدار بوده و شدت بالایی از تابش را

فراهم آورد. در مقابل آشکارساز نیز باید با قدرتمندی تمام، نشر کم توان از ماده را به سیگنال الکتریکی تبدیل نموده و به پردازشگر گسیل دارد. انواع منابع، صافی ها و تکفام سازها آورده شده و معایب و مزایای هریک بررسی شده است.

یک دستگاه لومینسانس از بخش های اصلی مختلفی تشکیل شده است. این دستگاه شامل منبع (Source)، تکفام ساز (Monochromator) یا صافی (Filter)، محفظه های نگهدارنده نمونه (Sample Holder)، آشکارسازهای بسیار حساس مثل لوله فوتوتکثیر کننده (Photomultiplier Tube) و سیستم های پردازش داده می باشد. انواع طراحی دستگاه های لومینسانس در مقاله " نکات عملی روش لومینسانس " آورده شده است. بر این اساس فلورومترها و اسپکتروفلورومترها دو طراحی دستگاهی برای روش فلوروسانس هستند که کارآیی مختلفی دارند. در این مقاله هریک از اجزای این دستگاه به تفصیل توضیح داده شده است.

اجزای دستگاهی سامانه های لومینسانس

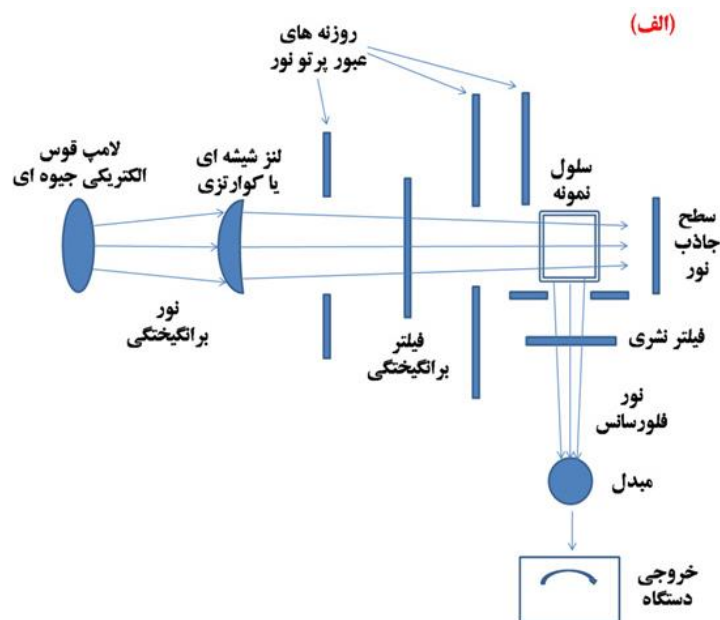
منبع برانگیختگی (Excitation Source)

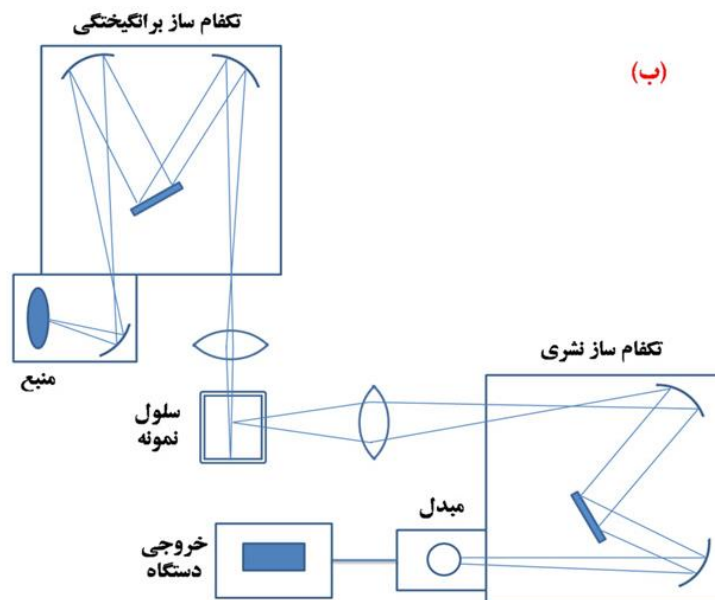
در اغلب شرایط، سیگنال فوتولومینسانس به طور مستقیم با شدت نور تابشی به نمونه متناسب است. بنابراین یک منبع برانگیختگی ایده آل باید شدت نور پایدار و زیادی در طول موج برانگیختگی مورد نظر ایجاد کند. استفاده از لنزها و یا آینه های مناسب در منابع معمولی منجر می شود که بیشترین مقدار ممکن از نور منبع جمع آوری شده، تصویری از نور منبع به درون سل نمونه تابانده گردد. انعکاس دهنده های بیضوی شکل (Elliptical Reflector) بیشترین کارایی را در جمع آوری نور منبع دارند. انعکاس دهنده ها و منبع می توانند به صورت واحدهای مستقل از یکدیگر عمل کنند و یا در مجموع یک واحد جدایی ناپذیر را تشکیل دهند. در فلورومترهای ساده از یک لامپ قوس الکتریکی جیوه ای با فشار پایین (Low Pressure Mercury Arc Lamp) استفاده می شود. این لامپ خطوط طیفی شدیدی در ۲۵۴، ۳۱۲ و ۳۶۵ نانومتر ایجاد می کند که هر سه، طول موج های مناسبی برای برانگیختگی اکثر ملکول ها می باشند. در صورتی که این لامپ ها با ترکیبات لومینسانس کننده (Phosphors) پوشانده شوند، طول موج نشری در آن ها به مقادیر بالاتر جابجا می شود (به عنوان مثال از ۲۵۴ به ۲۸۰ نانومتر) و همینطور کاهش شدیدی در درخشندگی لامپ را در پی دارد. در اسپکتروفلورومترهای تجاری، متداولترین منبع، لامپ قوس الکتریکی زنون (Xenon Arc Lamp) با فشار بالا (در محدوده ۷۵ تا ۴۵۰ وات) می باشد. بعلاوه از لامپ های جیوه ای و زنون-جیوه با فشار بالا نیز استفاده می شود. میزان درخشندگی در طول موج های نشری جیوه بسیار بیشتر از درخشندگی لامپ زنون در همین طول موج هاست. لامپ های قوس الکتریکی به منابع تغذیه (Power Supply) بزرگی نیاز دارند که قادر باشد ولتاژ ۱۵ تا ۳۰ ولت و جریان های ۵ تا ۲۰ آمپر را ایجاد کند. معمولاً منبع تغذیه طوری طراحی می شود که ولتاژ در نزدیکی قوس الکتریکی ثابت بماند تا جریان و در نتیجه درخشندگی ثابتی ایجاد شود. در لامپ های قوس الکتریکی در حین گرم شدن، قوس الکتریکی بین الکترودها جابجا می شود. به این پدیده سرگردانی قوس الکتریکی (Arc Wander) گفته می شود. سرگردانی قوس باعث تغییرات ناگهانی در سیگنال لومینسانس می شود؛ به خصوص زمانی که تصویر قوس الکتریکی بر یک روزنه (Slit Aperture) کوچک منعکس شود. در بعضی مواقع سرگردانی قوس را می توان با قرار دادن لامپ در یک میدان مغناطیسی متناوب کاهش داد. برای جلوگیری از خطر ناشی از تولید اوزون در لامپ های با فشار بالا، محفظه نگهداری لامپ باید با دقت مهر و موم شود. لامپ های قوس الکتریکی از جنس زنون که به صورت پالسی عمل می کنند به عنوان منابع برانگیختگی در لومینسانس بسیار مورد توجه هستند. این لامپ ها نسبت به لامپ های قوس الکتریکی که با جریان مستقیم کار می کنند درخشندگی نسبی بزرگتری در طول موج های کمتر از ۳۰۰ نانومتر دارند. این لامپ ها برای اندازه گیری های فسفرسانس به شیوه Time Resolved مورد استفاده قرار می گیرند. لامپ های دوتریوم برای برانگیختگی در طول موج های کمتر از ۳۰۰ نانومتر

مناسب اند. در طول موج های کمتر از ۳۰۰ نانومتر درخشندگی لامپ های قوس الکتریکی جیوه و زنون که با جریان مستقیم کار می کنند به شدت کاهش می یابد. ممکن است تصور شود که نور لیزرها به دلیل درخشندگی بیشتر، گزینه های مناسبتری در مقایسه با منابع معمولی در اندازه گیری های فلورسانس باشد. علاوه بر اینکه نیازی به استفاده از انتخابگر طول موج برانگیختگی نخواهد بود. در حال حاضر کاربرد لیزرها در سیستم های تجاری به جز در مواردی که هدف اندازه گیری طول عمر فلورسانس باشد محدود است. حد تشخیص (یکی از خصوصیات تجزیه ای روش که بیانگر توانایی دستگاه در آنالیز نمونه می باشد) برانگیختگی با لیزر معمولاً در حد سیستم هایی است که در آن ها از منابع معمولی با شدت بالا استفاده می شود. در مقایسه با منابع معمولی، لیزرها گران تر و پیچیده ترند، نگهداری آن ها سخت تر بوده و پایداری کمتری دارند. به علاوه تجزیه شدن نمونه به دلیل شدت های بالای نور لیزر یک مشکل اساسی تلقی می شود. لیزرها و لامپ های قوس الکتریکی که به صورت پالسی عمل می کنند به پردازنده هایی با قیمت های بالاتر و پیچیدگی بیشتر نیاز دارند. با این وجود اسپکتروفلورومتر های مبتنی بر لیزر در برخی از آزمایشگاه های تحقیقاتی ساخته شده اند. معروف ترین لیزرها عبارتند از: لیزر نیتروژن پالسی (۳۳۷,۱ نانومتر)، لیزر آرگون (۴۸۸,۸ و ۵۱۴,۶ نانومتر) و لیزرهای رنگی قابل تنظیم (Tunable Dye Lasers). طول موج حاصل از لیزر نیتروژن برای برانگیختگی بسیاری از گونه ها مناسب است. لیزرهای آرگون کاربرد های محدودتری دارند زیرا درصد مولکول هایی که توسط طول موج های نشر شده از این لیزرها برانگیخته می شوند کم است. لیزرهای رنگی مناسب ترین هستند زیرا در این نوع از لیزرها تنظیم طول موج برای هر مولکول خاصی امکان پذیر است. لیزرهای رنگی پالسی با پهنای پالس کمتر از ۱ نانوثانیه برای اندازه گیری طول عمر لومینسانس بسیار مناسب هستند.

طول موج گزین ها (Wavelength Selection Devices):

در اسپکتروفلورومتر ها از تکفام ساز (Monochromator) و در فلورومترها از صافی (Filter) به عنوان انتخابگر طول موج استفاده می گردد. پیکربندی هر دو نوع دستگاه در شکل زیر نشان داده شده است.





(ب)

دیاگرام نوری فلورومتر (الف) و اسپکتروفلورومتر (ب) تک پرتویی. در شکل الف، روزه ها پهنای شکافی را که نور برانگیختگی از طریق آن بر سلول نمونه متمرکز می شود و همینطور پهنای نور نشری را که توسط آشکارساز دیده می شود تعیین می کنند. در شکل (ب) یک لنز بین تکفام ساز برانگیختگی و سلول نمونه قرار داده شده تا پرتو باریکی از نور برانگیختگی را به سلول نمونه بتاباند. لنز دیگری که پس از سلول نمونه قرار داده شده، نور فلورسانس را به شکاف ورودی تکفام ساز نشری منعکس میکند.

طول موج مرکزی و پهنای باند (Band Pass) طول موج گزین های جذبی و نشری به نحوی انتخاب می شوند که سیگنال فلورسانس را به حداکثر و سیگنال زمینه را به حداقل برسانند. افزایش پهنای باند برانگیختگی با منابع پیوسته موجب افزایش توان تابشی برخوردی به نمونه می شود. به طور معمول پهنای باند برانگیختگی از ۰٫۱ پهنای باند جذبی در نصف ارتفاع بزرگتر است.

در ابتدای امر ممکن است به نظر برسد که این امر می تواند منجر به غیر خطی بودن ارتباط سیگنال با غلظت آنالیت (Nonlinearity) بشود، همچنان که در اسپکتروسکوپی جذبی به دلیل وجود نور چند رنگ (Polychromatic) با این پدیده مواجه می شویم. این مسئله در غلظت های پایین آنالیت مشکلی ایجاد نمی کند. در واقع در غلظت های پایین از آنالیت توان تابشی جذب شده متناسب با غلظت آنالیت است، حتی اگر ضرایب جذب مولی طول موج های پهنای باند برانگیختگی متفاوت باشد. هر چه پهنای باند برانگیختگی کوچکتر باشد، گزینش پذیری بیشتر است. افزایش پهنای باند نشری با توجه به پهن تر بودن آن (۱۰۰-۲۰ نانومتر)، منجر به افزایش سیگنال فلورسانس می شود. هر چند تنظیم پهنای باند نشری باید به نحوی انجام شود که سیگنال آنالیت از سیگنال زمینه و پخش رامان (Raman Scattering) قابل تشخیص باشد. بنابراین دور از انتظار نخواهد بود اگر فیلترها را طول موج گزین هایی با توانایی بالا بدانیم. با توجه به بزرگتر بودن پهنای باند یک فیلتر در مقایسه با تکفام ساز، توانایی فیلتر ۱۰ تا ۱۰۰ برابر از تکفام ساز بیشتر است. علاوه بر آن سیستم های اپتیکی که برای فیلترها استفاده می شوند عملکرد سریعتری دارند. فیلترهای تقاطعی (Cut off Filter) و جذبی (Absorption band Filters)، گستره ی پهن تری از طول موج ها را عبور داده و برای جدا کردن یک یا دو خط طیفی از منابع جیوه ای با فشار پایین کافی هستند. این فیلترها قادرند گستره ی طول موجی را که در آن فلورسانس آنالیت اتفاق می افتد عبور دهند. پهنای باند باریک تر فیلترهای تداخلی (Interference Filter)، گزینش پذیری بیشتری نسبت به فیلترهای جذبی ایجاد می کند. در مقابل، توانایی فیلترهای تداخلی

به دلیل عبور کمتر نور، کمتر است. نکته ای که در انتخاب فیلتر باید به آن توجه داشت این است که خود فیلترها خاصیت فلورسانسی ضعیفی داشته باشند. در صورتی که به گزینش پذیری بالاتری نیاز باشد می توان از دو یا چند فیلتر استفاده کرد. به طور معمول در اسپکتروفلورومترها از تکفام سازهای با تفکیک پذیری (Resolution) متوسط استفاده می شود. تفکیک پذیری معادل ۱ نانومتر برای اکثر کاربردها مناسب است. برای آنالیز کمی، پهنای شکاف بزرگ (۵ تا ۲۰ میلی متر) و پهنای طیفی ۴ تا ۲۰ نانومتر نیاز است.

پایین بودن تابش هرز (Stray Radiation) یکی از الزامات اندازه گیری های فلورسانس است. کسر کوچکی از نور منبع در طول موج های بلندتر می تواند به عنوان تابش هرز از تکفام ساز برانگیختگی عبور کرده، توسط نمونه پراکنده شود و با عبور از تکفام ساز نشری آشکاسازی شود. اثرات ناشی از تابش هرز با استفاده از توری های هولوگرافیک (Holographic Grating)، تکفام ساز های دوگانه (Double Monochromator) و یا صافی های تقاطعی به حداقل می رسد. در برخی مواقع یک فیلتر جذبی مادون قرمز بین منبع و تکفام ساز برانگیختگی گذاشته می شود تا نور شدید نشر شده در ناحیه مادون قرمز را که توسط لامپ های قوسی با فشار بالا نشر می شود مسدود کند. این امر منجر به کاهش گرم شدن نمونه و در نتیجه کاهش تخریب گرمایی فیلترها و شکاف ها می شود.

محفظه های نگهداری نمونه (Sample Compartment or Sample Cells)

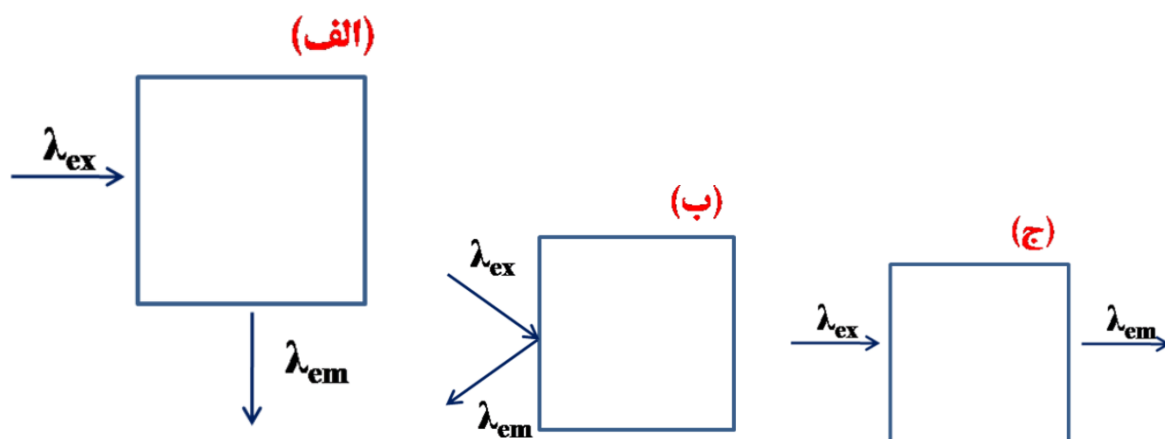
محفظه نگهداری نمونه شامل یک نگهدارنده سلول نمونه (Cell Holder) می باشد که باعث می شود مکان سلول نمونه به شکل تکرارپذیری ثابت باشد. همانند دستگاه های جذب مگولی، در فلورومترها و اسپکتروفلورومترها امکان قرار گیری چندین نگهدارنده و همچنین امکان کنترل دمای سلول و همینطور هم زدن محلول درون سلول فراهم شده است. انواع مختلفی از سلول های نمونه در این دستگاه ها استفاده می شوند. در مورد فلورومترهای ساده، سلول هایی به شکل لوله آزمایش مورد استفاده قرار می گیرند. در اغلب اوقات از سلول های مربعی شکل با ابعاد $1 \times 1 \times 4,3$ سانتیمتر استفاده می شود. برخلاف سلول های جذبی که از دو سمت مخالف صیقل داده می شوند این سلول ها از هر چهار طرف صیقلی هستند. جنس سلول های لومینسانس در برخی موارد از شیشه معمولی و در اغلب موارد از سیلیکای سنتزی جوش خورده (Fused Silica) با کیفیت بالایی باشد. سلول هایی که از جنس سیلیکای جوش خورده ساخته می شوند، قادرند درصد زیادی از طول موج های ناحیه UV را از خود عبور دهند. این سلول ها کمترین میزان فلورسانس را از ساختار خود نشان می دهند. در مورد محلول های با حجم کم، سلول هایی با ابعاد میکرو طراحی شده است. در مواردی مثل آشکارسازهای دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (به مقاله HPLC مراجعه شود)، که محلول حاوی آنالیت، یک جریان پیوسته دارد، از سلول های جریان پیوسته (Flow Cell) با حجم کم استفاده می شود. تمامی انواع سلول هایی که برای فلورسانس ذکر شد، برای اندازه گیری های فسفرسانس در دمای اتاق و شیمی لومینسانس مناسب می باشند. در صورتی که اندازه گیری در دماهای پایین انجام شود، سلول های با طراحی خاص نیاز است.

برانگیختگی و نشر در سلول های لومینسانس با سه شکل هندسی متفاوت می تواند انجام شود که در شکل ۳ به نمایش درآمده است. در شکل الف، نور نشر شده در زاویه ۹۰ درجه نسبت به نور برانگیختگی اندازه گیری می شود. در این حالت سیگنال ناشی از پراکندگی کمترین شدت را داشته و به همین دلیل فرم الف بیشترین کاربرد را دارد. بعلاوه، سهم فوتولومینسانس مربوط به دیواره سلول حداقل است زیرا دیواره هایی که از سلول به صورت مستقیم تحت تابش نور منبع قرار می گیرند به طور مستقیم توسط آشکارساز دیده نمی شوند، بلکه تنها لومینسانس مربوط به حجم کوچکی از نمونه در مرکز سلول مشاهده می شود. این امر در محلول هایی که جذب زیادی دارند مشکل ساز است. چراکه قبل از رسیدن نور به مرکز سلول مقدار زیادی از آن جذب می شود. به این اثر، پیش فیلتر (Prefilter Effect) گفته می شود. در صورتی که مقدار زیادی از سیگنال نشر شده قبل

از خروج از سلول، توسط مولکول های آنالیت سر راه جذب شود، به این اثر، Post filter Effect گفته می شود. در شکل زیر برانگیختگی و نشر در یکی از چهار دیواره ی سلول نمونه انجام می شود. (Frontal Geometry) بنابراین تضعیف سیگنال لومینسانس توسط جاذب ها کاهش می یابد. این شکل فضایی برای محلول های با جذب قوی و جامدات غیر شفاف مناسب است. شکل زیرج، فرم هم راستا (In line Geometry) را نشان می دهد که در آن نور نشر شده در زاویه ۱۸۰ درجه نسبت به نور برانگیختگی اندازه گیری می شود. این حالت کمتر مورد استفاده قرار می گیرد چرا که طول موج گزین باید سیگنال برانگیختگی را از سیگنال ضعیف نشری تشخیص دهد. در صورتی که طول موج برانگیختگی و نشر یکسان باشد می توان پروفایل طیف جذبی را به دست آورد.

آشکارساز (Detector)

حساسیت پایین بسیاری از آشکارسازهای تجاری مانع از کاربرد آن ها به عنوان آشکارساز فلورومترها و اسپکتروفلورومترها می باشد چرا که توان تابشی سیگنال نشر شده بسیار کم است. در اندازه گیری های تک طول موجی به طور معمول از فوتولوله تکثیر کننده (Photo Multiplier Tube-PMT) به عنوان آشکارساز استفاده می شود. سطح جریان تاریکی (Dark Current) و نوفه جریان تاریکی در این آشکارسازها پایین است. برای روبش کامل طیف نشری، از آشکارسازهای چند کانالی (Multichannel Detector) همانند آرایه های دیودی (Diode Array) استفاده می شود. این امر به خصوص برای مطالعات سینتیک و شیمی لومینسانس که در آن ها غلظت گونه های لومینسانس کننده (و در نتیجه سیگنال لومینسانس) با زمان تغییر می کند مناسب می باشد. استفاده از آرایه های دیودی در اسپکتروفلورومترها متداول تر از اسپکتروفلورومترها می باشد.



(الف) فرم زاویه ۹۰ درجه، (ب) فرم تاجی (Frontal Geometry) و (ج) فرم هم راستا (In line Geometry) پردازش داده (Signal Processing)

جریان فوتوآندی حاصل از فوتولوله تکثیر کننده ابتدا به ولتاژ تبدیل می شود. ولتاژ حاصل توسط تقویت کننده های عملیاتی (Operational Amplifier) تقویت شده و سیگنال خروجی توسط یک ولت متر دیجیتالی به نمایش در می آید. به منظور کاهش سق (Drift) و نوفه دستگاه، می بایست از قطعات الکترونیکی آنالوگ با کیفیت بالا استفاده کرد. برای افزایش نسبت سیگنال به نوفه، مدت زمان جمع آوری داده (Integration Time) در گستره ی ۰٫۱ تا ۱۰ ثانیه انتخاب می شود. سرد کردن فوتولوله تکثیر کننده منجر به کاهش جریان تاریکی و نوفه شده و در نتیجه نسبت سیگنال به نوفه افزایش می یابد. در برخی از اسپکتروفلورومترها، منبع برانگیختگی به وسیله ی برشگر مکانیکی (Mechanical Chopper) مدوله شده و سیگنال حاصل پردازش می شود. به این ترتیب می توان بین سیگنال تاریکی، جریان تاریکی f^{-1} و نوفه تقویت کننده تمایز قایل شد. همانند اسپکتروفلورومترها، کاربرد میکرو کامپیوترها در دستگاه های لومینسانس توانایی این دستگاه ها را به طرز چشمگیری بهبود می دهد.

کنترل پارامترهایی مثل سرعت اسکن طول موج، گستره ی اسکن طول موج، پهنای شکاف و زمان جمع آوری داده توسط صفحه کلید فراهم شده است. داده های حاصل از اندازه گیری بعد از ذخیره در کامپیوتر، توسط گزینه هایی که در نرم افزار آنالیز دستگاه وجود دارد مورد پردازش بیشتر قرار می گیرد. به عنوان مثال امکان انجام عملیاتی مثل کم کردن سیگنال شاهد، محاسبه و یا نمایش طیف مشتق، فیت کردن داده های کالیبراسیون و محاسبه غلظت آنالیت، محاسبه اطلاعات آماری، و هموار کردن طیف ها (Smoothing) همینطور نرم افزارهای خاصی در دسترس اند که قابلیت کاربردهای خاصی را فراهم می کنند مثل مطالعات سینتیکی، آشکارسازی در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و آنالیز مخلوط ها.

نتیجه گیری

از جمله ویژگی هایی که در مورد دستگاه های کارآمد برای آنالیز ترکیبات فلورسانس کننده حائز اهمیت می باشد می توان به چند مورد اشاره کرد:

- ۱) حساسیت بالا به این مفهوم که دستگاه بتواند غلظت های بسیار کم را نشان دهد.
- ۲) سرعت اسکن بالا از این نقطه نظر که حجم زیادی از داده های مورد نیاز را در مدت زمان بسیار کمی جمع آوری کند، این مسئله موجب آسیب کمتری به نمونه در اثر تابش نور می شود.
- ۳) تطبیق پذیر باشد به این مفهوم که بسته به نوع استفاده ای که از دستگاه می شود برای نمونه هایی با حالت های فیزیکی متفاوت بتوان از آن استفاده کرد، علاوه بر اینکه دسترسی به گستره ی وسیعی از بازه های زمانی، طول موجی و دمایی را فراهم کند.

یکی از متداولترین منابع مورد استفاده در فلورومترها، لامپ های جیوه ای با فشار پایین هستند. این منابع بسیاری از طول موج های مورد نیاز را برای برانگیختگی ترکیبات فلورسانس کننده به صورت گسسته فراهم می کنند. از فیلترهای جذبی به طور معمول در فلورومترها مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله منابع پیوسته متداول در اسپکتروفلورومترها لامپ های قوس الکتریکی زنون با فشار بالا می باشند. در اسپکتروفلورومترها از یک یا دو مونوکروماتورهای توری استفاده می شود.

۴-۸-۴ فرآیندهای آسایش در پدیده لومینسانس

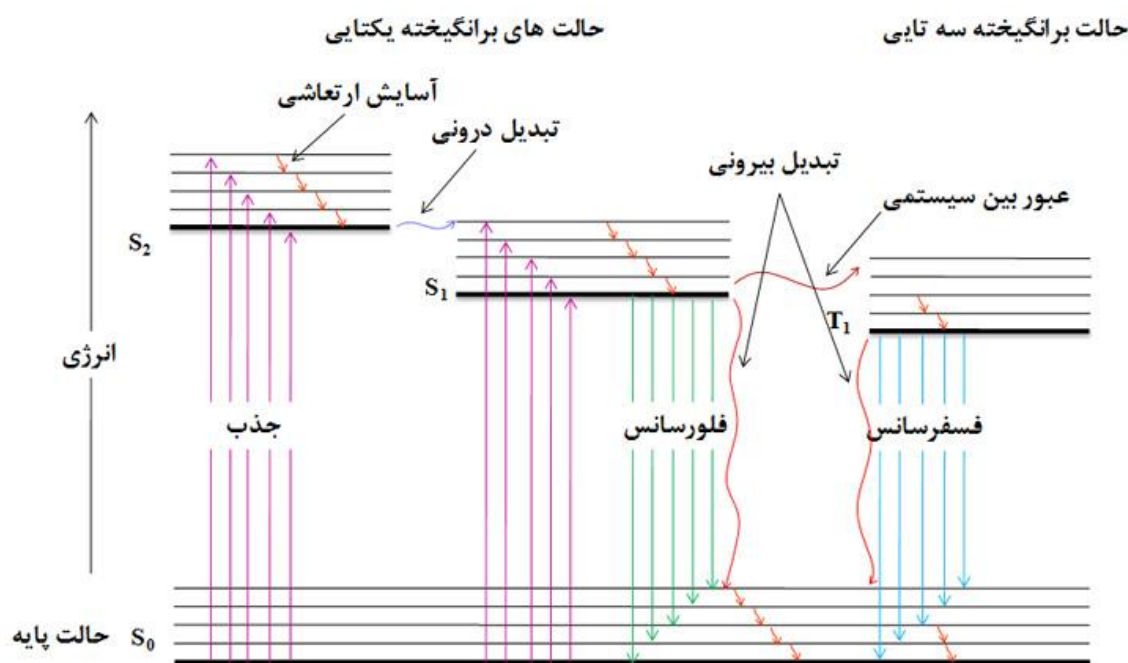
بازگشت یک مولکول برانگیخته به حالت پایه توسط فرایند های مختلفی از نوع تابشی و غیر تابشی صورت می گیرد. به این فرایندها آسایش (Relaxation) یا غیرفعال سازی (Deactivation) گفته می شود. بهترین مسیر برای غیر فعال سازی یک مولکول برانگیخته مسیری است که در آن طول عمر حالت برانگیخته به حداقل برسد. بنابراین اگر آسایش تابشی با سرعت بیشتری نسبت به آسایش غیر تابشی صورت گیرد، فرایند غیر فعال سازی از نوع تابشی خواهد بود و بالعکس. بنابراین تحریک یک مولکول الزاما منجر به فلورسانس نمی شود. در حقیقت در بسیاری از مولکول ها سیگنال فلورسانس بسیار ضعیف است. اکثر مولکول های آلی فلورسانس کننده دارای سیستم های مزدوج (Conjugate) با طول رزونانسی زیاد می باشند. به عنوان مثال هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای فلورسانس شدیدی از خود نشان می دهند. ترکیبات فلورسانس کننده ای که بازده کوانتومی بالا دارند به لحاظ کاربرد عملی مناسبتر میباشند. اندازه گیری پارامترهایی مثل طول عمر فلورسانس به تشخیص مکانیزم غیرفعالسازی کمک میکند.

در مقالات گذشته تئوری لومینسانس، دستگاهوری و تکنیک های مختلف آورده شده است. مقاله حاضر به توضیح بیشتر و جزئی تر مباحث پایه در لومینسانس می پردازد. به مرحله انتقال الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه فرآیند آسایش یا غیرفعالسازی می گویند. به طور کلی دو نوع فرایند آسایش در فوتولومینسانس امکان پذیر است: آسایش تابشی (Radiative Deactivation) و آسایش غیرتابشی (Nonradiative Deactivation). در آسایش غیرتابشی، انرژی اضافی الکترون

برانگیخته بدون اینکه نشر فوتون اتفاق بیفتد، به انرژی انتقالی (Translational Energy)، چرخشی (Rotational Energy) یا ارتعاشی (Vibrational Energy) تبدیل می شود. انتقالات میان ترازهای انرژی انتقالی، ارتعاشی و چرخشی در مقایسه با ترازهای الکترونی که در انتقالات تابشی فعال هستند، با صرف انرژی کمتر امکان پذیر است. فواصل بین ترازها به صورتی است که ترازهای ارتعاشی متعدد در میان ترازهای الکترونی، ترازهای چرخشی در میان ترازهای ارتعاشی و ترازهای انتقالی در میان ترازهای چرخشی قرار می گیرند. در مقابل مسیر های غیرتابشی، آسایش تابشی شامل نشر فوتون است.

فرایند های آسایش (Relaxation or Deactivation Process)

انواع پروسه های فعال و غیرفعال سازی در دیاگرام زیر که دیاگرام جابلونسکی (Jablonski Diagram) گفته می شود، نشان داده شده است (این دیاگرام حالت های الکترونی مولکول، زیر حالت های ارتعاشی و انتقالات بین این حالت ها را نشان می دهد).



حالت های الکترونی مولکول، زیر حالت های ارتعاشی و انتقالات بین این حالت ها

مراحل اصلی ذکر شده در نمودار بالا به تفصیل در زیر آمده است:

جذب (Absorption): جذب یا تحریک بسیار سریع اتفاق می افتد (10^{-15} ثانیه). انتقالات جذبی از حالت پایه ارتعاشی در تراز الکترونی یکتایی پایه (S_0) به ترازهای مختلف ارتعاشی در اولین و دومین حالت الکترونی برانگیخته (S_1 و S_2) در شکل نشان داده شده است.

آسایش ارتعاشی (Vibrational Relaxation): این فرایند نوعی آسایش غیرتابشی است. ملکول های موجود در حالت های ارتعاشی برانگیخته به سرعت انرژی اضافی ارتعاشی خود را از دست داده و به سطح ارتعاشی پایه در تراز الکترونی مربوطه می روند. انرژی در این حالت به صورت گرمایی یا حرکات ارتعاشی مولکول های حلال از دست می رود. به طور طبیعی آسایش ارتعاشی به صورت گام به گام اتفاق می افتد و شرط انتقال از تراز ابتدایی (v_i) به تراز نهایی (v_f) رابطه $\Delta v = 1$ می باشد. این بدان مفهوم است که بر اثر هر برخورد ملکول با ملکول های حلال، که منجر به غیرفعالسازی غیرتابشی می شود، مولکول برانگیخته یک کوانتوم از انرژی ارتعاشی خود را از دست داده و صرفاً انتقال به یک تراز انرژی پایین تر در مرحله رخ می دهد. مدت زمان انجام این فرایند، 10^{-11} تا 10^{-12} ثانیه است.

تبدیل درونی: (Internal Conversion) انتقال الکترون بین دو تراز الکترونی با چندگانگی اسپین یکسان است، که به شیوه غیرتابشی صورت می گیرد. شرط انجام این فرایند همپوشانی نمودارهای انرژی پتانسیل دو تراز الکترونی است به نحوی که انرژی حالت ارتعاشی پایین تر تراز الکترونی بالاتر و حالت ارتعاشی بالاتر تراز الکترونی پایین تر با هم برابر باشد (شکل ۳). این فرایند می تواند بین دو حالت برانگیخته رخ دهد ($S_2 \rightarrow S_1$) و یا بین اولین حالت الکترونی برانگیخته و حالت الکترونی پایه ($S_1 \rightarrow S_0$) اتفاق بیفتد. مدت زمان انجام این فرایند بین حالت های الکترونی برانگیخته کوتاه است 10^{-12} تا 10^{-10} ثانیه). تبدیل درونی از یک حالت برانگیخته الکترونی به حالت الکترونی پایه ($S \rightarrow S_0$) وابسته به نوع ملکول بوده ولی معمولاً در صورتی که تفاوت انرژی زیادی بین S و S_0 وجود داشته باشد، کارایی کمتری دارد. بنابراین هیچ گونه همپوشانی بین چاه های انرژی پتانسیل دو حالت وجود نخواهد داشت. بعد از تبدیل درونی، انرژی اضافی به سرعت از دست رفته و ملکول در پایین ترین سطح ارتعاشی حالت الکترونی پایین تر قرار می گیرد.

فلورسانس: انتقال تابشی بین حالت های الکترونی با چندگانگی اسپین یکسان است. در مورد بیشتر مولکول ها، الکترون ها در حالت پایه جفت می شوند (با اسپین های مخالف) بنابراین فلورسانس شامل یک انتقال یکتایی-یکتایی است. با توجه به این که تبدیل درونی به تراز S_0 و آسایش ارتعاشی بعد از آن بسیار سریعتر از فلورسانس است، فلورسانس معمولاً از پایین ترین تراز ارتعاشی S به حالت های ارتعاشی مختلف در تراز الکترونی پایه صورت می گیرد. بنابراین حتی اگر جذب به حالت های مختلف یکتایی برانگیخته صورت گرفته باشد تنها یک باند فلورسانس دیده می شود. به طور معمول مدت زمان فلورسانس 10^{-10} تا 10^{-6} ثانیه است. باندهای فلورسانس ملکولی عمدتاً از خطوطی تشکیل شده که طول موج بلندتر یا فرکانس کمتری (انرژی کمتر) نسبت به باند جذبی خود دارند. شیفت به طول موج های بلندتر، شیفت استوک (Stokes Shift) نیز خوانده می شود.

تبدیل بیرونی: (External Conversion) نوعی آسایش غیرتابشی است که در آن حالت های برانگیخته انرژی اضافی خود را به سایر گونه ها (مثل حلال یا ملکول های حل شونده) می دهند. یکی از مکانیزم های تبدیل بیرونی، خاموشی برخوردی یا دینامیک (Dynamic or Collisional Quenching) است. در این نوع خاموشی، طی برخورد انرژی از گونه برانگیخته به سایر مولکول ها منتقل می شود. بنابراین سرعت خاموشی دینامیک با سرد کردن نمونه کاهش می یابد.

عبور بین سیستمی: (Intersystem Crossing) انتقالات جذبی از حالت های یک تایی به سه تایی ممنوع است. هر چند جذب ضعیفی در مورد برخی مولکول ها امکان پذیر است. تراز برانگیخته سه تایی همچنین می تواند از طریق انتقال الکترون از ترازهای یکتایی برانگیخته پر شود. به این فرایند، عبور بین سیستمی گفته می شود. این فرایند مشابه تبدیل درونی است، با این تفاوت که انتقال الکترون بین ترازهایی که چندگانگی متفاوت دارند انجام می شود. بعد از عبور بین سیستمی، مولکول با آسایش ارتعاشی به پایین ترین حالت ارتعاشی در تراز الکترونی که در آن قرار دارد می رود.

فسفرسانس: به طور معمول تراز های سه تایی که از الکترون پر شده اند به وسیله تبدیل بیرونی و یا عبور بین سیستمی به تراز الکترونی پایه غیرفعال می شوند ($T_1 \rightarrow S_0$) تراز های سه تایی می توانند به وسیله نشر یک فوتون نیز غیرفعال می شود. غیر فعال سازی تابشی بین حالت های الکترونی با چندگانگی متفاوت فسفرسانس خوانده می شود. معمولاً مدت زمان انجام فسفرسانس 10^{-4} تا 10^{-6} ثانیه می باشد. بیشتر بودن طول عمر فسفرسانس به دلیل غیرمجاز بودن آن به لحاظ اسپینی است (تغییر چندگانگی اسپین در خلال انتقالات از دیدگاه کوانتومی غیر مجاز است). بنابراین تنها زمانی که احتمال وقوع تبدیل بیرونی با سرد کردن نمونه کاهش یابد فسفرسانس رخ می دهد. طول موج فسفرسانس یک ترکیب مشخص معمولاً بلندتر از طول موج فلورسانس است، به این دلیل که انرژی T_1 از انرژی S_1 کمتر است.

تفکیک و پیش تفکیک (Dissociation and Predissociation): در صورتی که انرژی فوتون تحریک بزرگتر از حد همگرایی (Convergence Limit) تراز الکترونی برانگیخته باشد، پیوند پس از جذب فوتون شکسته می شود. به این فرایند، تفکیک گفته می شود. در صورتی که پیوندی بعد از انجام تبدیل درونی شکسته شود، به آن پیش تفکیک می گویند. پیش تفکیک یا تفکیک در مولکول هایی رخ می دهد که طول موج های کوتاه تر از ۲۰۰ نانومتر را جذب می کنند.

واکنش های فوتوشیمیایی (Photochemical Reactions): شامل واکنش حالت های برانگیخته با حلال یا مولکول های حل شونده است. واکنش پذیری و همچنین قطبیت ملکول در حالت برانگیخته با حالت پایه کاملاً متفاوت است. لذا هرچند ممکن است یک مولکول در حالت عادی با مولکولی دیگر واکنش پذیری نشان ندهد، ممکن است این دو ترکیب بتوانند در صورت برانگیختگی یکی از این دو، کاملاً نسبت به یکدیگر واکنش پذیر شوند.

به این دلیل که تفاوت انرژی بین سطوح ارتعاشی در ترازهای الکترونی پایه و برانگیخته یکسان است، طیف جذبی و فلورسانس برای یک ترکیب تصاویر آینه ای یکدیگر هستند. این دو طیف در نزدیکی انتقال اصلی (سطح ارتعاشی صفر برای S_0 و S_1 هم پوشانی دارند).

کارایی کوانتومی و بازده توان (Quantum Efficiency and Power Yield)

بازده که معیاری از شدت فلورسانس و فسفرسانس است، به رقابت بین مسیرهای تابشی و غیرتابشی برای غیرفعال سازی یک ترکیب وابسته است. کارایی (بازده) کوانتومی لومینسانس (Φ_L)، نسبت توان تابشی لومینسانس به توان تابشی جذب شده است، که در آن توان های تابشی بر مبنای فوتون بر ثانیه بیان می شوند. بنابراین، Φ_L نشان دهنده کسری از فوتون های جذب شده است که به فوتون های لومینسانس تبدیل می شوند. بازده توان لومینسانس، مشابه کارایی کوانتومی لومینسانس تعریف می شود با این تفاوت که توان تابشی نور جذب و نشر شده بر حسب وات بیان می گردد.

طول عمر لومینسانس (Luminescence lifetime)

در صورتی که منبع تحریک به طور ناگهانی خاموش شود، سیگنال فلورسانس و فسفرسانس نزول می یابد. با توجه به این که حالت های برانگیخته معمولاً با سینتیک مرتبه اول (First Order Kinetics) غیر فعال می شوند، نزول سیگنال با رابطه نمایی زیر بیان می شود:

$$\Phi_L(t) = \Phi_L^0 e^{-\frac{t}{\tau_L}}$$

که در این رابطه Φ_L^0 ، توان تابشی لومینسانس در لحظه خاموش کردن منبع تحریک و τ_L طول عمر لومینسانس است. طول عمر لومینسانس به زمانی گفته می شود که سیگنال لومینسانس به e^{-1} مقدار اولیه برسد. در برخی مواقع طول عمر لومینسانس به صورت نیمه عمر (Half-life) یعنی $(\tau_L)_{1/2}$ تعریف می شود که مدت زمان لازم برای نزول شدت سیگنال به نصف مقدار اولیه است.

$$((\tau_L)_{1/2} = 0.69 \tau_L)$$

خاموشی و واکنش های حالت برانگیخته

آلودگی های موجود در نمونه لومینسانس کننده توسط چندین مکانیزم منجر به کاهش سیگنال لومینسانس می شوند. نور نشر شده توسط آنالیت ممکن است به وسیله سایر گونه ها یا حتی مولکول های دیگر آنالیت دوباره جذب شود. به این پدیده، خاموشی Trivial گفته می شود. به این فرایند جذب ثانویه (Secondary Absorption) نیز می گویند تا بتوان آن را از مکانیزم هایی که غیر فعال سازی را قبل از نشر فوتون به شیوه غیر تابشی انجام می دهند تشخیص داد.

خاموشی برخوردی یا دینامیک: خاموشی به طور معمول به انتقال انرژی غیرتابشی اطلاق می شود که از گونه برانگیخته به سایر مولکول ها اتفاق می افتد. در خاموشی برخوردی یا دینامیک بین ترکیب لومینسانس کننده و خاموش کننده (Quencher) برخورد صورت می گیرد. سرعت خاموشی وابسته به سرعت نفوذ بوده و به دما و ویسکوزیته محلول وابسته است. غلظت خاموش کننده باید به اندازه کافی زیاد باشد تا احتمال برخورد بین آنالیت و خاموش کننده طی مدت زمانی که آنالیت در حالت برانگیخته است بالا باشد. در صورتی که برخورد یک خاموش کننده منفرد با گونه لومینسانس کننده از طریق مکانیزم تبدیل بیرونی به صورت کنترل شده انجام شود، فرایند مرتبه دوم خواهد بود خاموشی برخوردی توسط رابطه زیر که به رابطه استرن-وولمر معروف است بیان می شود:

$$\frac{\Phi_F^0}{\Phi_F} = 1 + k_q \tau_F^0 [Q] = 1 + k_D [Q]$$

که در آن k_q ، ثابت سرعت خاموشی دو ملکولی است، τ_F^0 طول عمر فلورسانس در غیاب خاموش کننده و $[Q]$ غلظت خاموش کننده است. ثابت خاموشی استرن-وولمر توسط رابطه زیر بیان می شود:

$$k_D = k_q \tau_F^0$$

در صورتی که خاموشی به صورت برخوردی انجام شود، ثابت استرن-وولمر با k_D بیان می شود در غیر اینصورت این ثابت با k_{SV} نشان داده می شود. با نوآرایی رابطه بالا خواهیم داشت:

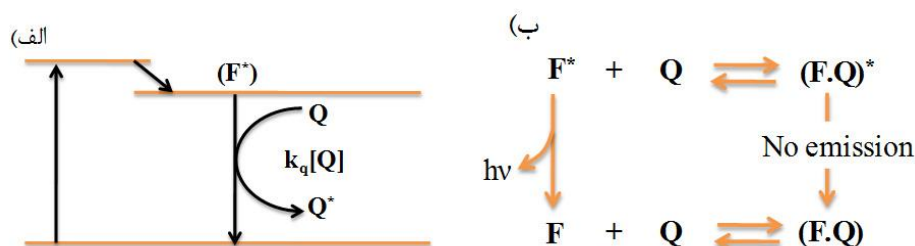
$$\Phi_F^{-1} = (\Phi_F^0)^{-1} + \frac{k_D [Q]}{\Phi_F^0}$$

با توجه به رابطه فوق، نمودار عکس سیگنال فلورسانس بر حسب غلظت خاموش کننده یک خط مستقیم خواهد بود. از روی شیب و با مشخص بودن τ_F^0 می توان ثابت سرعت خاموشی را محاسبه کرد. در صورتی که درصد خاموشی زیاد باشد ممکن است انحراف از حالت ایده آل مشاهده شود. توجه به این نکته ضروریست که k_D^{-1} معادل غلظتی از خاموش کننده است که در آن سیگنال به اندازه ۵۰ درصد کاهش می یابد.

در محلول های آبی زمانی که غلظت خاموش کننده زیر ۱ میلی مولار باشد خاموشی برخوردی ناچیز است. در صورتی که طول عمر در حدی که برای فسفرسانس متداول است افزایش یابد (۱ میلی ثانیه)، خاموشی برخوردی رخ می دهد. به بیان دیگر نسبت به فلورسانس، مقدار کمتری خاموش کننده برای کاهش سیگنال فسفرسانس لازم است. اکسیژن محلول، یک خاموش کننده بسیار فعال و کارآمد برای حالت های سه تایی با طول عمر زیاد می باشد. غلظت تعادلی اکسیژن محلول در بسیاری از حلال ها حدود ۱ میلی مولار است. بنابراین برای اندازه گیری فسفرسانس معمولاً لازم است که اکسیژن محلول حذف شود و یا اینکه نمونه به حالت جامد درآید. اکسیژن، برای ترکیبات فلورسانس کننده ای مثل هیدروکربن های آروماتیک نیز خاموش کننده خوبی محسوب می شود، بخصوص اگر طول عمر فلورسانس از ۱۰ نانو ثانیه بیشتر باشد.

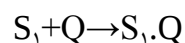
خاموشی ایستا: (Static Quenching) فرم دیگر خاموشی، ایستا است که در آن فلوروفور (Fluorophore) و خاموش کننده با یکدیگر تشکیل کمپلکس پایدار می دهند. فلورسانس تنها از فلوروفور آزادی که به فرم کمپلکس در نیامده تولید می شود. بنابراین حتی اگر این کمپلکس نور را جذب کند بدون اینکه فوتونی نشر شود به سرعت به حالت پایه باز میگردد. رابطه ای شبیه به استرن-وولمر برای خاموشی ایستا نیز صادق است. شیب نمودار عکس سیگنال فلورسانس بر حسب غلظت خاموش کننده در این حالت با k_S بیان می شود k_S . ثابت تشکیل کمپلکس بین فلوروفور و خاموش کننده می باشد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که خطی بودن نمودار استرن-وولمر برای هر دو نوع خاموشی برخوردی و ایستا صدق می کند. بنابراین سوال

اینجاست که چگونه می توان این دو نوع خاموشی را از یکدیگر تشخیص داد. خاموشی دینامیک و ایستا را با توجه به وابستگی متفاوت آن ها به دما، ویسکوزیته و یا اندازه گیری طول عمر فلورسانس می توان تشخیص داد. با توجه به اینکه خاموشی دینامیک جزء فرایندهای تحت کنترل نفوذ می باشد، دمای بالاتر منجر به نفوذ سریعتر و افزایش تعداد برخورد و در نتیجه افزایش خاموشی برخوردی می گردد. در مقابل، دمای بالاتر باعث شکست پیوندهای ضعیف در ساختار کمپلکس های متشکل از فلوروفور و خاموش کننده شده و در نهایت کاهش خاموشی ایستا را در پی دارد. بنابراین افزایش دما این دو نوع خاموشی را در خلاف جهت یکدیگر تحت تاثیر قرار می دهد. نکته دیگر برای تشخیص این دو نوع خاموشی اندازه گیری طول عمر است. طول عمر در خاموشی ایستا تحت تاثیر قرار نمی گیرد. در صورتی که طول عمر در حضور و عدم حضور خاموش کننده یکسان باشد خاموشی ایستا و در غیر اینصورت دینامیک خواهد بود. خاموشی ایستا و برخوردی به صورت شماتیک در شکل زیر به نمایش در آمده است.



خاموشی برد بلند (Long-range Quenching): انتقال انرژی می تواند بین ملکول ها و بدون برخورد نیز صورت گیرد. این غیر فعال سازی غیر تابشی را خاموشی برد بلند یا خاموشی فورستر (Förster Quenching) می نامند. دلیل این پدیده می تواند کوپل شدن دو قطبی-دوقطبی بین ملکول دهنده (ترکیب لومینسانس کننده) و ملکول پذیرنده (خاموش کننده) باشد. فاصله بین ملکول دهنده و پذیرنده که به آن فاصله فورستر (Förster Distance) گفته می شود، در مورد خاموش کننده های کارآمد بین ۲۰ تا ۵۰ آنگستروم می باشد و می تواند به ۱۰۰ آنگستروم نیز برسد. انتقال انرژی برد بلند در مواردی که طیف نشری مولکول دهنده و طیف جذبی ملکول پذیرنده همپوشانی کنند مؤثر می باشد. شرط دیگر این است که ضریب جذب مولکولی دهنده در ناحیه همپوشانی بالا باشد. سرعت انتقال انرژی با افزایش غلظت ملکول پذیرنده افزایش می یابد چرا که فاصله میانگین بین ملکول ها با افزایش غلظت کمتر می شود. وابستگی میزان خاموشی به غلظت خاموش کننده پیچیده بوده و از مدل استرن-وولمر تبعیت نمی کند. در خاموشی برد بلند، خاموش کننده با جذب انرژی از فلوروفور به حالت برانگیخته می رود. معمولاً خاموش کننده توسط فرایندهای غیرتابشی غیرفعال می شود. هر چند در برخی موارد خاموش کننده ها می توانند لومینسانس کنند. به این نوع لومینسانس، حساس شده می گویند. توسط شدت سیگنال فلورسانس حساس شده می توان به میزان کارآمد بودن انتقال انرژی بین ملکول دهنده و پذیرنده پی برد به این مفهوم که هر چه نشر نور ملکول پذیرنده بیشتر باشد انتقال انرژی با کارایی بیشتری انجام شده است.

واکنش های حالت برانگیخته : ملکول هایی که در حالت برانگیخته هستند می توانند با سایر ملکول ها واکنش داده و به ترتیب زیر تشکیل کمپلکس دهند:



اگر Q متفاوت از ملکول آنالیت باشد به کمپلکس در حالت برانگیخته، Exciplex گفته می شود. در صورتی که Q، ملکول آنالیت در حالت پایه باشد به آن Excimer گفته می شود. این کمپلکس های برانگیخته انرژی اضافی خود را از طریق

گرما به ملکول های حلال می دهند، می توانند به یون های حلال پوشی شده تفکیک شوند و یا فوتون نشر کنند. تشکیل Excimer تنها در صورتی که غلظت آنالیت بالا باشد (بیش از ۱ میلی مولار) اتفاق می افتد .

نتیجه گیری

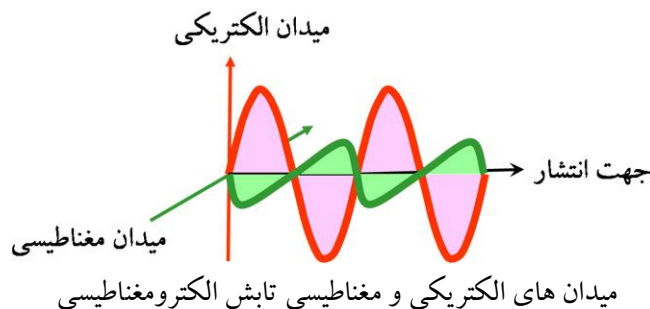
آسایش مولکول برانگیخته طی فرآیندهای مختلفی اتفاق می افتد. در بسیاری از موارد این آسایش از مسیر غیرتابشی است. از همین روست که بسیاری از سامانه های مولکولی نشر لومینسانس انجام نمی دهند. برای برخی از مولکول های آلی با ساختار خاص، نشر لومینسانس اتفاق می افتد. لذا چنین مولکول هایی از مسیر تابشی به سطح پایه باز می گردند. گاه فرآیند تابش با برخی فرآیندهای آسایش غیرتابشی نیز همراه می شود. در این حالت مقداری از انرژی نور برانگیختگی، صرف فرآیندهای غیرتابشی شده و در نتیجه انرژی بازتابش ایجاد شده طول موج بلندتر (انرژی کمتر) دارد.

۴-۸-۵ طیف سنجی مرئی و فرابنفش

مطالعه برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده اسپکتروسکوپی نامیده می شود. تابش الکترومغناطیسی که با مؤلفه هایی همچون طول موج، فرکانس و سرعت مشخص می شود، دارای یک خاصیت دوگانه ذره و موج است. در حقیقت می توان تابش الکترومغناطیسی را به صورت ذرات مجزا به نام فوتون در نظر گرفت که انرژی آنها متناسب با فرکانس تابش است. طیف الکترومغناطیسی، امواج رادیویی تا پرتو های گاما را در بر می گیرد که بر حسب فرکانسشان به نام های گوناگونی خوانده می شوند. در طیف سنجی فرابنفش / مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی باعث برانگیخته شدن الکترون های لایه ظرفیت اتم ها و مولکول ها می شود. این انتقالات الکترونی در اتم ها باعث ایجاد تعدادی خطوط جذبی باریک می شود اما در مولکول ها پیک های جذبی پیوسته و پهن را به دست می دهند.

خصوصیات کلی تابش الکترومغناطیسی:

اسپکتروسکوپی (Spectroscopy) علمی است که برهمکنش تابش الکترومغناطیسی را (Electromagnetic radiation) با ماده را مورد مطالعه قرار می دهد. در این گونه برهم کنش ها تابش الکترومغناطیسی را می توان به عنوان مجموعه ای از بسته های انرژی مجزا به نام فوتون (Photon) در نظر گرفت. همچنین تابش الکترومغناطیسی علاوه بر خاصیت ذره ای دارای خاصیت موجی نیز هست. این خصوصیت دوگانه تابش الکترومغناطیسی به عنوان ذره و موج، نه تنها متناقض یکدیگر نبوده بلکه مکمل یکدیگر نیز هستند. بر اساس تئوری موجی، تابش الکترومغناطیسی از دو مؤلفه میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی ساخته شده است. این میدان ها در حال انتشار موج در محیط، بر یکدیگر و همچنین بر جهت پیشروی موج عمود هستند .



میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی باعث به وجود آمدن پدیده هایی مانند عبور (Transmission)، انعکاس (Reflection)، انکسار یا شکست (Refraction) و جذب (Absorption) در هنگام برهمکنش با ماده می شود. میدان مغناطیسی تابش الکترومغناطیسی نیز در فرآیند جذب امواج مربوط به فرکانس های رادیویی در رزونانس مغناطیسی هسته ای (Nuclear Magnetic Resonance) مؤثر است. بنابراین در اینجا تنها میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی به علت مؤثر بودن در پدیده های فوق مورد بررسی قرار می گیرد. شکل مؤلفه های مرتبط با میدان الکتریکی را نشان می دهد.

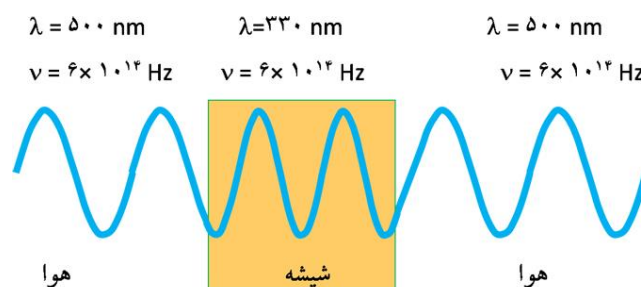
دامنه (Amplitude, A) موج، طول بردار میدان الکتریکی تا نقطه بیشینه (Maximun) موج است. زمان لازم در واحد ثانیه برای عبور دو بیشینه یا دو کمینه متوالی از یک نقطه ثابت در فضا، دوره (Period, p) نامیده می شود. در حقیقت p ، زمان لازم برای یک نوسان کامل موج است. طول موج (λ - Wavelength) مسافت بین دو قله یا دو دره متوالی (دو بیشینه یا دو کمینه متوالی) است که واحد آن معمولاً واحد های مشتق شده از متر است. بسامد (فرکانس) (Frequency) تعداد نوساناتی است که میدان مغناطیسی در واحد زمانی ثانیه انجام می دهد و با هرتز (Hz) اندازه گیری می شود. فرکانس برابر با معکوس p است. عدد موجی (σ Wavenumber, ν)، (یک راه دیگر برای توصیف تابش الکترومغناطیسی است. عدد موجی عکس طول موج است و واحد آن cm^{-1} است. عدد موجی یک معیار مناسب است چرا که با فرکانس و همچنین انرژی پرتو تابش نسبت مستقیم دارد. توان (Power, P) تابش، انرژی باریکه ای از موج است که در هر ثانیه به سطح معینی می رسد. شدت (Intensity, I)، توان در واحد زاویه فضایی است. این کمیت ها با مجذور دامنه (A) مرتبط اند. می توان انرژی یک فوتون را به طول موج و فرکانسش ربط داد (معادله ۱).

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$c_i = \nu \lambda_i \quad (2)$$

$$E = h(c/\lambda) \quad (3)$$

که در آن E انرژی با واحد ژول (J)، و ν فرکانس (Hz , s^{-1})، و h ثابت پلانک (6.63×10^{-34}) ژول ثانیه، و c سرعت نور (3×10^8) متر بر ثانیه، در خلأ (λ و طول موج (m) تابش الکترومغناطیسی است. فرمول (۱ و ۳) نشان می دهد که انرژی یک فوتون متناسب با فرکانس و عکس طول موج آن است. نکته ی دیگر اینکه فرکانس یک پرتو، تنها وابسته به منبع تابش آن است و بدون تغییر باقی می ماند. در مقایسه، سرعت تابش بستگی به محیطی دارد که پرتو از آن عبور می کند. پس با توجه به معادله (۲)، می توان نتیجه گرفت که طول موج تابش هم بستگی به خصوصیات محیطی دارد که از آن عبور می کند. زیرنویس ۱ در معادله (۲) این موضوع را نشان می دهد. شکل زیر تغییرات در طول موج هنگام عبور تابش از هوا به شیشه و برعکس را نشان می دهد. سرعت انتشار تابش الکترومغناطیسی با ورود به محیط های مادی نسبت به خلأ کاهش می یابد. این پدیده به علت برهم کنش میدان الکترومغناطیسی تابش با الکترون های پیوندی موجود در ماده رخ می دهد.

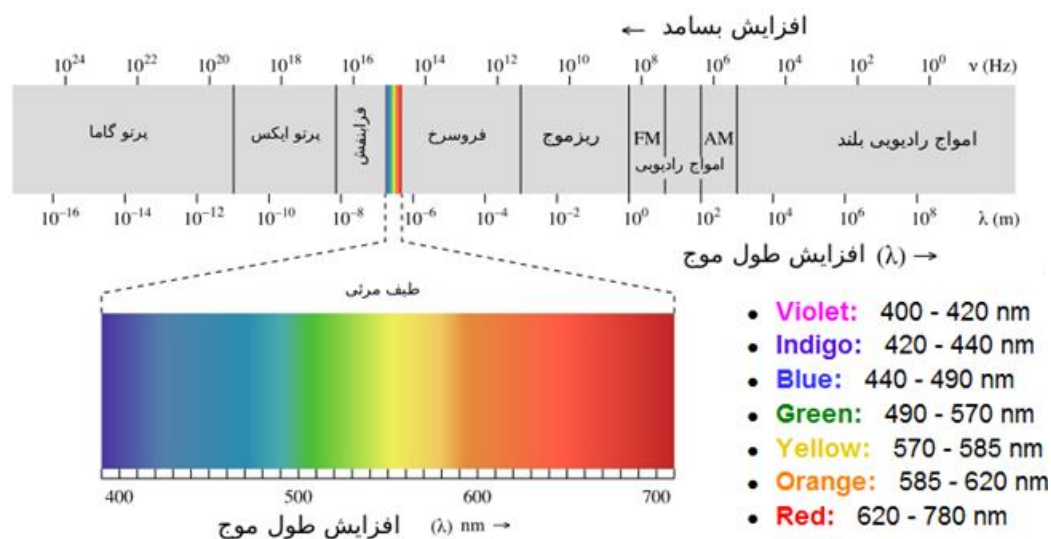


تغییر در طول موج هنگام عبور از محیط های مختلف

از آنجایی که فرکانس پرتو تابش شده ثابت و از خصوصیات منبع است، طول موج و در نتیجه سرعت پرتو در هنگام خروج از خلأ و ورود به یک محیط مادی کاهش می یابد. شکل ۳ نشان می دهد که طول موج و سرعت پرتو هنگام عبور از هوا به شیشه ۳۰٪ کاهش می یابد.

طیف الکترومغناطیسی: به مطالعات کمی و کیفی انجام شده در اثر برهم کنش های ماده با تابش الکترومغناطیسی، آنالیز های اسپکتروشیمیایی گفته می شود. به طور کلی این آنالیز ها با محدوده وسیعی از فرکانس سروکار دارند. این محدوده، امواج رادیویی تا پرتو های گاما را در بر می گیرد. می توان امواج الکترومغناطیسی را بر حسب فرکانسشان به نام های گوناگونی خواند:

امواج رادیویی (Radiowaves)، ریزموج (Microwave)، فروسرخ (مادون قرمز، زیر قرمز (Infrared, IR)، نور مرئی (Visible, Vis)، فرابنفش (Ultraviolet, UV)، پرتو ایکس (X-ray) و پرتو گاما (γ -ray) این نام ها به ترتیب افزایش فرکانس (کاهش طول موج) مرتب شده اند. همانطور که مشخص است کسری از طیف الکترومغناطیسی که به چشم انسان قابل رؤیت است (نور مرئی)، تنها ناحیه کوچکی از کل بازه را شامل می شود.



همچنین به خاطر داشته باشید با وجود اینکه چشم انسان تنها قادر به رؤیت پرتو های ناحیه مرئی است، روش های اسپکتروسکوپی در نواحی طیفی IR, Vis, UV اغلب روشهای نوری (Optical Methods) نامیده میشوند. این امر بعث وجود جنبه های مشابه دستگاهوری و شباهت برهمکنشهای تابش الکترومغناطیسی با ماده در این نواحی است.

حالت های انرژی مواد و نحوه برهم کنش نور با ماده در ناحیه فرابنفش / مرئی :

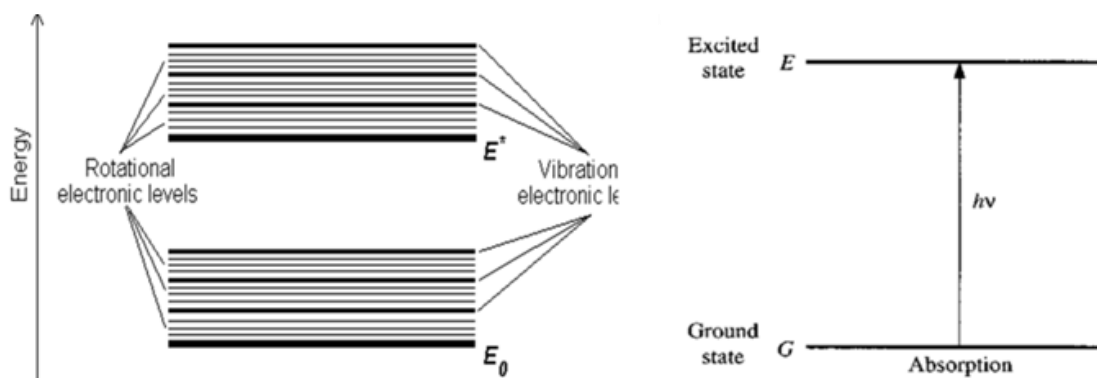
تقریباً تمامی الکترون ها موجود در اتم ها، یون ها و مولکول ها، در دمای اتاق، در پایدار ترین تراز انرژی خود هستند و اصطلاحاً گفته می شود که ماده در حالت پایه (Ground state) قرار دارد. اگر به هر نحوی (گرمایی، نوری، الکتریکی، واکنش شیمیایی،...) الکترون های ماده، برانگیخته (Excited) شوند، به ترازهای انرژی بالاتر خواهند رفت. در این حالت ها اصطلاحاً گفته می شود که ماده در حالت برانگیخته (Excited state) قرار دارد. گاهی اوقات انرژی وارد شده در حدی است که باعث جدا شدن الکترون از ماده و یونیزاسیون (Ionization) می شود. دو فرضیه مهم در تئوری کوآنتومی وجود دارد :

فرضیه اول: هر ذره بنیادی (اتم ها، یون ها و مولکول ها) مجموعه منحصر به فردی از حالت های انرژی دارد (هر کدام از این حالت ها مقدار انرژی مشخصی دارند) که پایین ترین آنها حالت پایه است. وقتی حالت انرژی یک گونه عوض می شود، مقدار انرژی مشخص و معینی که متناسب با تفاوت بین تراز های انرژی اش است جذب یا ساطع می کند. فرضیه دوم: وقتی که ماده یک تغییر حالت به یک تراز انرژی دیگر انجام می دهد که منجر به جذب یا نشر می شود، در حقیقت یک فرکانس یا طول موج معین از تابش الکترومغناطیسی را جذب یا نشر می کند. این فرکانس یا طول موج، ویژگی منحصر به فرد ماده بوده و دقیقاً برابر است با تفاوت بین دو تراز انرژی که تبادل الکترونی بین آنها اتفاق افتاده است. معادله زیر این موضع را نشان می دهد که در آن E^* انرژی تراز بالاتر و E_0 انرژی تراز پایین تر است.

$$E^* - E_0 = h\nu = h(c/\lambda)$$

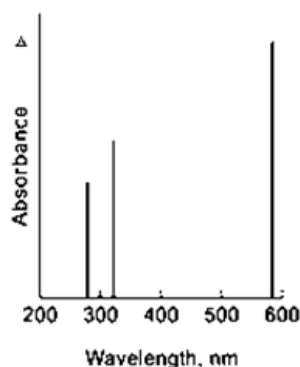
برحسب اینکه طیف سنجی در کدام ناحیه طیفی انجام شود و کدام خصوصیات تابش (جذب، نشر، عبور، پراکندگی، انعکاس و...) بررسی شود، نوع انتقالات الکترونی و در نتیجه نوع طیف سنجی و دستگاهوری متفاوت خواهد بود. در نامگذاری طیف بینی، جذب فرآیندی است که در آن یک گونه شیمیایی در یک محیط شفاف به طور گزینشی فرکانس های

خاصی از تابش الکترومغناطیسی را تضعیف میکند (شدت آن را کاهش می دهد). در ناحیه فرابنفش / مرئی، انرژی تابش الکترومغناطیسی در حدی است که باعث انتقالات الکترونی در الکترونهای لایه ظرفیت (Valence electrons) می شود. برای اتم ها و یون ها در حالت عنصری انرژی هر تراز از حرکت الکترون ها اطراف هسته ناشی می شود. به این حالت های انرژی، تراز های انرژی الکترونی (Electronic states) گفته می شود. مولکول ها علاوه بر داشتن ترازهای انرژی الکترونی، ترازهای انرژی ارتعاشی (Vibrational states) و چرخشی (Rotational states) هم دارند. این تراز ها به ترتیب از ارتعاش بین اتمها در مولکول و از چرخش مولکول ها حول مرکز جرمی خودشان در فضا ناشی می شود. در نمودار سطوح ترازهای انرژی، ترازهای چرخشی متعددی در بین دو سطح ارتعاشی و ترازهای ارتعاشی متعددی نیز در بین سطوح ترازهای الکترونی قرار می گیرند. بر این اساس هر تراز الکترونی تراز های ارتعاشی و هر تراز ارتعاشی نیز به نوبه خود ترازهای چرخشی خاص خود را دارد. هر کدام از این حالات انرژی حدود ده مرتبه نسبت به یکدیگر کوچکترند.



تراز های انرژی در اتم ها (راست) و مولکول ها (چپ)

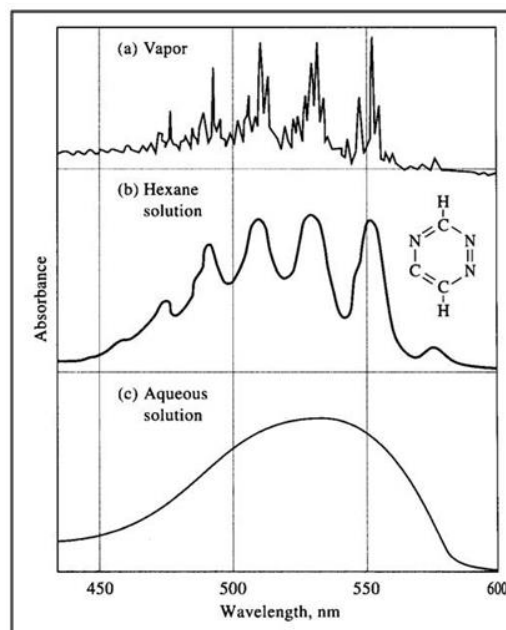
در جذب اتمی، باریکه ای از تابش فرابنفش و مرئی از یک محیط حاوی اتم های گازی عبور می کند و تنها فرکانس های کمی توسط جذب در اتم تضعیف می شوند. چون اتم ها فقط دارای تراز های انرژی الکترونی هستند، طیف جذبی اتم ها شامل تعدادی خط (Line Spectra) جذبی باریک است. شکل بعد طیف جذبی فرابنفش / مرئی برای اتم های سدیم گازی است. محور عمودی جذب (Absorbance) است که مقیاسی از درجه تضعیف پرتو تابش است.



طیف جذبی برای بخار اتم سدیم

در مقابل هنگامی که مولکول ها با تابش فرابنفش و مرئی برانگیخته شوند متحمل هر سه نوع انتقالات کوآنتومی فوق می شوند (الکترونی، ارتعاشی، چرخشی). جذب مولکولی معمولاً به یک یا چند نوار جذبی (Band spectra) الکترونی منجر می شود که هر یک از آنها از تعداد بی شماری خط مجزای نزدیک به هم تشکیل شده است. هر خط از انتقال یک الکترون از حالت پایه به یکی از چندین حالت انرژی ارتعاشی و چرخشی مربوط به هر حالت انرژی الکترونی برانگیخته حاصل می شود. از آنجا که تعداد بی شماری حالت های ارتعاشی و چرخشی وجود دارد، و چون انرژی آنها تفاوت کمی دارد، تعداد خط های موجود در نوار نوعی زیاد است و فاصله آنها از یکدیگر بسیار ناچیز است. شکل زیر قسمت a که قسمتی از طیف جذب مرئی برای بخار ۱، ۲، ۴، ۵ تترازین است، ساختار ظریفی (Fine Spectrum or

(Fine Structure) را نشان می دهد. در حالت گازی، مولکول های تترازین به اندازه کافی از یکدیگر جدا هستند تا به طور آزاد ارتعاش و چرخش کنند. تعداد زیادی خط جذبی تک حاصل از تعداد زیاد حالت های انرژی ارتعاشی / چرخشی به وضوح آشکار است. با این وجود، در حالت متراکم یا در محلول آزادی برای چرخش تا حد زیادی از بین میرود و خط های مربوط به تفاوت در تراز های انرژی چرخشی محو می شود. علاوه بر این، در محلول، به دلیل برخورد های موجود با مولکول های حلال، انرژی ترازهای ارتعاشی مختلف به طریق نامنظمی تغییر می کنند. در این حالت، انرژی یک تراز معین در مجموعه ای از مولکول ها شکل توزیع گوسی (زنگوله مانند) را به خود می گیرد. نتیجه این عمل پهن شدگی خط است. این اثر در حلال های قطبی مانند آب در مقایسه با محیط های هیدروکربن غیر قطبی آشکارتر است.

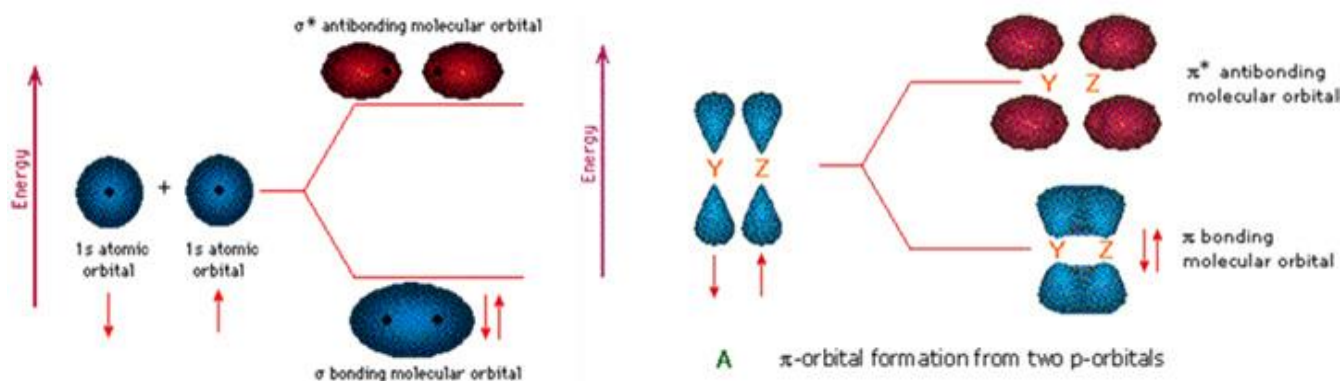


طیف های جذبی مرئی ترکیب ۱، ۲، ۴، ۵ تترازین

در حقیقت انرژی کلی (E) مربوط به یک مولکول با رابطه زیر نشان داده می شود:

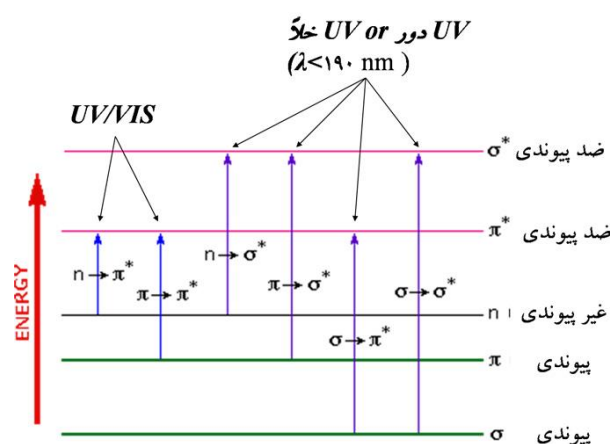
$$E = E_{\text{انتقالی}} + E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونی}}$$

عبارت آخر انرژی انتقالی مولکول را به نمایش می گذارد. این انرژی از انتقال کل مولکول در فضا یا به عبارت دیگر از حرکت مرکز جرم مولکول در سه بعد X, Y, Z ناشی می شود. همانطوری که گفته شد انرژی چرخشی، انرژی مربوط به چرخش مولکول حول گرانیگاه آن و انرژی ارتعاشی، به طور کلی مربوط به ارتعاشات اتم ها در مولکول است. اما انرژی الکترونی، انرژی مربوط به انتقال الکترونی در اوربیتالهای بیرونی مختلف مولکول است. انتقال مربوط به برانگیخته شدن بیرونی ترین الکترون تک سدیم از حالت پایه ۳s به اوربیتالهای ۳p و ۴p و ۵p است. در مولکولها انتقال در اوربیتالهای مولکولی اتفاق می افتد. این اوربیتال ها از ادغام اوربیتالهای اتمی حاصل میشوند.



تولید اوربیتالهای مولکولی از اوربیتالهای اتمی

جذب (Absorbance) فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می کند. طیف سنجی فرابنفش و مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش / مرئی است. مولکول های آلی، گونه های معدنی و کمپلکس های انتقال بار سه دسته مهم از جاذب ها در طیف سنجی فرابنفش و مرئی هستند. مهمترین انتقالات ترکیبات آلی مربوط به دو انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \sigma^*$ است. الکترون های مسئول جذب در گونه های معدنی در اوربیتال های d و f قرار دارند و جذب انتقال بار در کمپلکس ها نیز محصول یک نوع فرآیند اکسایش/کاهش درونی است. ممکن است تمام انرژی یک فرکانس از تابش توسط ماده جذب نشود. عبور (transmittance) مقیاسی از کمیت نور جذب نشده است. جذب نیز یک کمیت بدون واحد است که با غلظت رابطه مستقیم دارد. قانون بیر-لامبرت (Beer-Lambert) رابطه ی بین جذب و غلظت را بیان می کند. یکی از عواملی که بر طیف های جذبی اثر می گذارد قطبیت حلال است که بر حسب نوع انتقال می تواند باعث ایجاد انتقال در فرکانس نور قابل جذب (انتقال قرمز به سمت فرکانس های کمتر یا آبی به سمت فرکانس های بیشتر شود. در این بخش انواع گونه های مولکولی را بررسی می کنیم که تابش فرابنفش یا مرئی را جذب می کنند و بنابراین می توانند توسط طیف بینی جذبی تعیین مقدار شوند. سه نوع کلی از انتقالات الکترونی باعث جذب در طیف سنجی فرابنفش / مرئی هستند. این انتقالات در سه دسته از ترکیبات دیده می شود: دسته ی اول جذب توسط مولکول های آلی، دسته ی دوم جذب توسط گونه های معدنی و دسته ی سوم جذب توسط کمپلکس های انتقال بار. دسته ی اول جذب های مربوط به انتقالات الکترونی الکترون های موجود در اوربیتال های π اوربیتال غیر پیوندی (σ) اوربیتال پیوندی و π (اوربیتال پای) است. اینگونه انتقالات بیشتر در مولکول های آلی انجام می شوند. برای آشنایی بیشتر با ترکیبات آلی می توانید به مقاله "شیمی ترکیبات کربن" مراجعه نمایید. به طور کلی دو نوع الکترون مسئول جذب فرابنفش / مرئی در مولکول های آلی هستند. الکترون های پیوندی که مستقیماً در تشکیل پیوند شرکت دارند (مانند الکترون های σ) و بنابراین با بیش از یک اتم همراهند و الکترون های خارجی غیر پیوندی (الکترون های π) که تا حد زیادی حول اتم هایی مانند اکسیژن، هالوژن ها، گوگرد و نیتروژن (هترواتم ها) مستقرند. طول موج مشخصی که در آن یک مولکول آلی تابش را جذب می کند به این که چه مقدار الکترون های مختلف محکم پیوند شده اند بستگی دارد. الکترون های پیوندی در پیوند های یگانه مانند کربن-کربن یا کربن-هیدروژن به حدی محکم نگهداشته می شوند که برانگیختن آنها به انرژی هایی متناظر با طول موج هایی زیر ۱۹۰ nm که در ناحیه فرابنفش خلأ (Vacuum UV) قرار می گیرند، نیاز دارد. طیف های پیوند یگانه برای مقاصد تجزیه ای زیاد مورد مطالعه قرار نگرفته اند.



ترکیبات آلی حاوی پیوند های دوگانه یا سه گانه (Multiple Bonds) معمولاً پیک های جذبی مفیدی را نشان می دهند. زیرا الکترون ها در پیوندهای سیر نشده (Unsaturated) نسبتاً شل نگه داشته می شوند (معمولاً الکترون های π) و

بنابراین به سهولت برانگیخته می شوند. گروه های عاملی آلی سیر نشده ای که در ناحیه فرابنفش و مرئی جذب دارند را اصطلاحاً رنگساز (Chromophore) می گویند. ترکیبات آلی حاوی گوگرد (S)، برم (Br) و ید (I) نیز در ناحیه فرابنفش جذب می کنند، زیرا این عناصر دارای الکترون های غیرپیوندی هستند که در مقایسه با الکترون های پیوندی یک پیوند سیر شده راحت تر برانگیخته می شوند و بنابراین به آسانی توسط فوتون ها برانگیخته می گردند. پس با توجه به مباحث فوق، انتقالات الکترونی ممکن با الکترون های موجود در اوربیتال های n ، σ و π به این ترتیب اند (شکل قبل)؛ انتقالات σ به σ^* ، π به π^* ، π به σ^* که احتیاج به انرژی زیادی دارند. به طور مثال جذب پیوند C-H متان (σ) به σ^* در طول موج ۱۲۵nm است. جذب های مربوط به این انتقالات در طیف های UV-Vis معمولی دیده نمی شوند. جذب های مربوط به انتقالات n به σ^* در مولکول های دارای اتمهایی با زوج الکترون های آزاد مشاهده می شود. این گونه جذب ها در نواحی ۲۵۰-۱۵۰ nm قرار می گیرند. البته تعداد گروه های عاملی که این انتقال را دارند اندک است. اکثر انتقالات ترکیبات آلی بر اساس انتقال الکترون هایشان از اوربیتال های n و π به π^* است. یعنی دو انتقال n به π^* و π به π^* . اینگونه انتقالات نیازمند وجود یک گره غیر اشباع در مولکول است و نسبت به انتقالات قبلی نیازمند انرژی کمتری هستند.

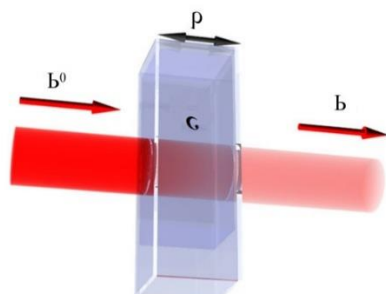
دسته ی دوم، جذب های مربوط به یون های کمپلکس و مولکول های معدنی است. طیف های این گونه ها مشابه با طیف های ترکیبات آلی است ولی یک پیک جذبی پهن است ایجاد می نماید. طیف های مربوط به لانتانید ها و اکتینید ها (Lanthanides)، (Actinides) یک استثنای مهم است. از آنجا که به ترتیب الکترون ها در ترازهای f_4 و f_5 مسئول جذب نور هستند، این الکترون ها توسط دیگر الکترون های اتم (که در اوربیتال هایی با اعداد کوانتومی اصلی بزرگتر هستند) پوشیده شده (Shielding Effect) و بنابراین از آثار خارجی حفظ می شوند. این امر باعث می شود که نوار های جذبی حاصله باریک شوند (پیک پهنی مشاهده نمی شود). دلیل آن است که الکترون های مسئول جذب تقریباً تحت تأثیر ماهیت گونه های پیوند شده (محیط شیمیایی) و الکترون های بیرونی قرار نمی گیرند. با چند استثناء، یونها و کمپلکس های ۱۸ عنصر در اولین دو سری واسطه، در حداقل یکی از چند حالت اکسایش خود رنگی اند (در ناحیه مرئی فعالند). جذب تابش مرئی توسط این گونه ها شامل انتقالات الکترون ها بین اوربیتال های d پر شده و پرنشده ای است که بر اثر لیگاند های پیوند شده به یون های فلزی از نظر انرژی با هم تفاوت دارند. اختلاف بین اوربیتال های d و بنابراین موقعیت پیک جذبی مربوطه (به حالت اکسایش عنصر، موقعیت آن در جدول تناوبی و نوع لیگاند پیوند شده به آن بستگی دارد).

در نهایت دسته ی سوم جذب متناظر با انتقال بار است. این گونه انتقالات بیشتر در کمپلکس های آلی و معدنی انجام میشوند و به آنها کمپلکس های انتقال بار (Charge Transfer Complexes-CTC) می گویند. این انتقالات دارای حساسیت بسیار بالایی هستند و ضرائب جذب مولی بسیار بالایی دارند (در ادامه در مورد ضریب جذب مولی صحبت خواهیم کرد). یک کمپلکس انتقال بار متشکل از یک گروه الکترون دهنده (Electron Donor) و یک الکترون پذیرنده (Electron Acceptor) است. هنگامی که کمپلکس تابش را جذب می کند، یک الکترون از دهنده به اوربیتالی منتقل میشود که عمدتاً مربوط به گیرنده است. بنابراین حالت برانگیخته در نتیجه یک نوع فرآیند اکسایش / کاهش درونی رخ می دهد. در حقیقت طیف های انتقال بار هنگامی حاصل می شود که جذب یک فوتون، یک الکترون را از لیگاند به فلز یا از فلز به لیگاند در کمپلکس های فلزات واسطه ارتقاء دهد. این رفتار با رفتار یک رنگساز آلی (Organic Chromophore) که در آن الکترون برانگیخته در اوربیتال مولکولی است (معمولاً الکترون ها در اوربیتال های مولکولی n و π)، تفاوت دارد. رنگ قرمز کمپلکس آهن / (III) تیوسیانات مثالی از جذب انتقال بار است. در این کمپلکس جذب یک فوتون به انتقال یک الکترون از یون

تیوسیانات به اوربیتالی منجر می شود که عمدتاً مربوط به یون آهن (III) است و محصول عمدتاً شامل آهن (II) و رادیکال تیوسیانات است .

معرفی چند اصطلاح در طیف بینی جذبی: عبور (Transmittance) :

شکل زیر باریکه ای از تابش را نشان می دهد که از درون لایه ای از محلول با ضخامت (cm) b و غلظتی معادل c با واحد M از گونه جاذب عبور کرده است.



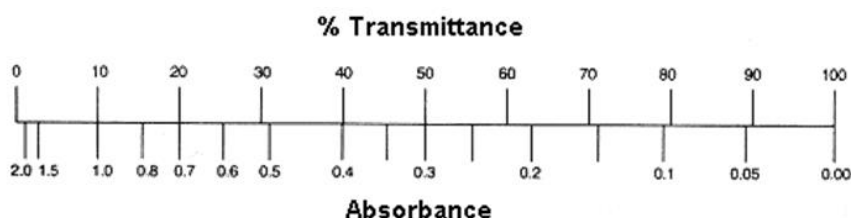
کاهش توان باریکه ای از تابش توسط یک محلول جاذب

در اثر برهم کنش بین فوتون ها و ذرات جاذب، توان باریکه از P_0 به P کاهش می یابد. طبق تعریف، عبور (Transmittance, T) کسری از تابش فرودی است که توسط محلول عبور داده می شود (معادله زیر). عبور اغلب به صورت

$$T = P / P_0 \text{ درصد گزارش می شود.}$$

جذب: جذب (Absorbance, A) توسط معادله زیر تعریف میشود: $A = -\log_{10}(T) = \log_{10}(P_0 / P)$

افزایش در تضعیف توان باریکه تابش عبور کرده از محلول به معنای افزایش جذب و کاهش عبور است. در صورتی که خروجی یک طیف نورسنج هم بر حسب عبور و هم بر حسب جذب درجه بندی شود، بر طبق معادله بالا مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد. شکل بعد خروجی یک طیف نورسنج را نشان می دهد. مقیاس های خروجی روی برخی طیف نورسنج ها بر حسب درصد عبور خطی اند. به طوری که در شکل نشان داده شده است، در این صورت مقیاس های جذب باید لگاریتمی باشند.



قانون بیر-لامبرت (The Beer-Lambert Law)

رابطه بین جذب و غلظت توسط قانون بیر-لامبرت را بیان می شود. این قانون در حقیقت بیان می کند که یک رابطه تابعی خطی بین کمیت اندازه گیری شده در یک روش جذبی (A) و کمیت مورد بررسی (غلظت آنالیت c وجود دارد (معادله زیر).

$$A = \log_{10}(P_0 / P) = abc$$

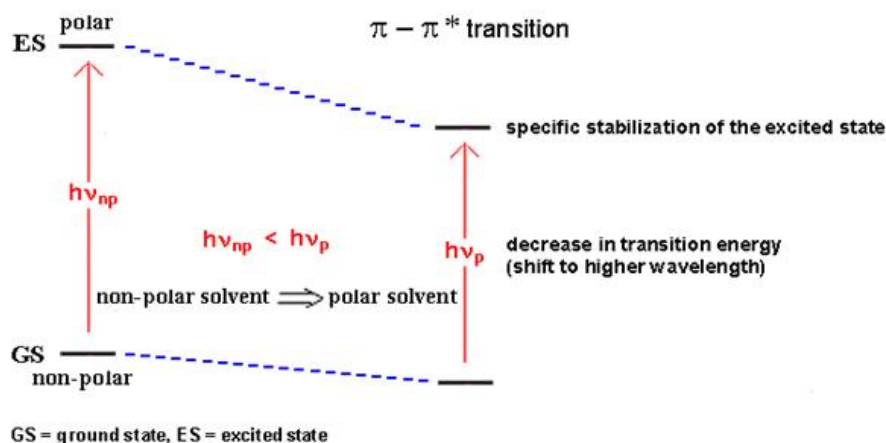
در رابطه بالا a ثابت تناسب به نام ضریب جذب (Absorption or Extinction Coefficient) و b طول مسیر تابش از درون جاذب (محفظه حاوی نمونه، سل $Cell$ است (شکل ۲). از آنجایی که جذب کمیتی بدون واحد (Unit less) است، واحد ضریب جذب طوری است که واحدهای b و c را حذف می کند. چنانچه غلظت در معادله بالا بر حسب مولاریته (مول بر لیتر) و b بر حسب cm بیان شود، ثابت تناسب ضریب جذب مولی نام دارد و با نماد ϵ مشخص می گردد (معادله زیر).

$$A = \epsilon bc$$

که در این صورت واحد ϵ برابر است با $L\text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ به عبارت دیگر ϵ مقدار تابش جذب شده در واحد غلظت است. در حقیقت ϵ برای یک ماده مشخص ثابت است و به ماهیت گونه، نوع حلال و طول موج پرتو عبوری بستگی دارد. بنابر این با کاهش غلظت، جذب کاهش یافته تا ضریب جذب مولی ثابت بماند. در نهایت این طور انتظار می رود که یک ترکیب با ϵ بالا (مثل کمپلکس های انتقال بار) به طور مؤثری تابش را جذب کند و بنابراین در غلظت های کم هم به دلیل جذب شدید، قابل شناسایی و تعیین مقدار باشد.

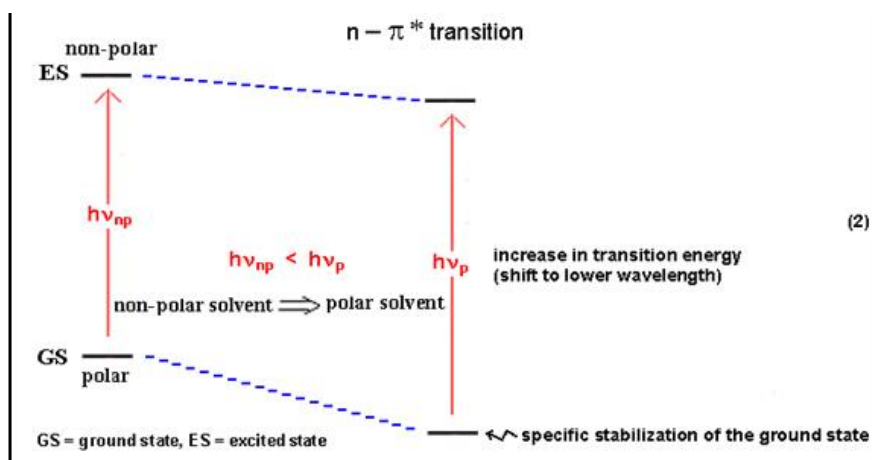
در نهایت باید ذکر شود که قانون بیر-لامبرت تنها در توصیف رفتار جذب محلول های رقیق موفقیت دارد و معمولاً در غلظت های بزرگتر از 0.01M فاصله های میانگین بین ذرات جاذب به حدی کاهش می یابد که هر ذره بر توزیع بار همسایه های خود اثر می گذارد. این بر هم کنش توانایی ذرات را برای جذب یک طول موج معین تابش تغییر میدهد. انحرافات از قانون بیر-لامبرت همچنین به این علت مشاهده می شود که ضریب جذب مولی به ضریب شکست محلول (Refractive Index) بستگی دارد. بنابراین اگر تغییرات غلظتی باعث تغییرات قابل توجهی در ضریب شکست محلول بشود، انحرافاتی از قانون بیر-لامبرت مشاهده می شود. به طور کلی این اثر در غلظت های کمتر از 0.01M کوچک و به ندرت قابل توجه است.

اثر حلال ها در طیف سنجی فرابنفش / مرئی: همان طوری که مطرح شد طیف های فرابنفش / مرئی اکثراً در محلول های رقیق آنالیت ثبت می شوند. البته در مورد ترکیبات فرار، طیف های مفید تر هنگامی به دست می آیند که نمونه به صورت گاز آزمایش شود. حلال، برای طیف بینی فرابنفش / مرئی باید در طول این ناحیه شفاف باشد (جذب نداشته باشد) و مقدار کافی آنالیت را برای تولید پیک های کاملاً مشخص در خود حل کند. علاوه بر این، احتمال برهم کنش حلال با گونه جاذب هم باید مد نظر باشد دیده شده که وقتی طیف جذبی یک گونه در حلال های مختلف با قطبیت (Polarity، پلاریته) های مختلف ثبت شده است؛ موقعیت، شدت و شکل طیف تحت تأثیر این تغییر قطبیت قرار گرفته است. عبارت Solvatochromism برای توصیف تغییرات طیف جذبی در اثر تغییر قطبیت محیط کار برده می شود. پدیده Solvatochromism ناشی از اثر تغییر در ساختار الکترونی و توزیع بار در حالت های پایه و برانگیخته با تغییر پلاریته محیط است. اگر در یک انتقال الکترونی یک حالت انرژی قطبی تر از حالت دیگر باشد، افزایش پلاریته حلال باعث پایدارتر شدن این حالت انرژی می گردد. مثلاً در انتقال π به π^* با افزایش قطبیت حلال، سطح انرژی π^* پایدارتر از سطح انرژی π خواهد شد (شکل زیر) و به همین علت، کاهش سطح انرژی π^* بیشتر از π خواهد بود (π^* سطح قطبی و π سطح غیرقطبی است). این امر باعث می شود که در این حالت فاصله بین ترازهای انرژی کمتر شده و انرژی کمتری برای انجام این انتقال الکترونی لازم باشد و در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج های بلندتر (انرژی و فرکانس های کمتر) برود. به این حالت انتقال قرمز (Red Shift, Bathochromic Shift) و یا Positive Solvatochromism می گویند.



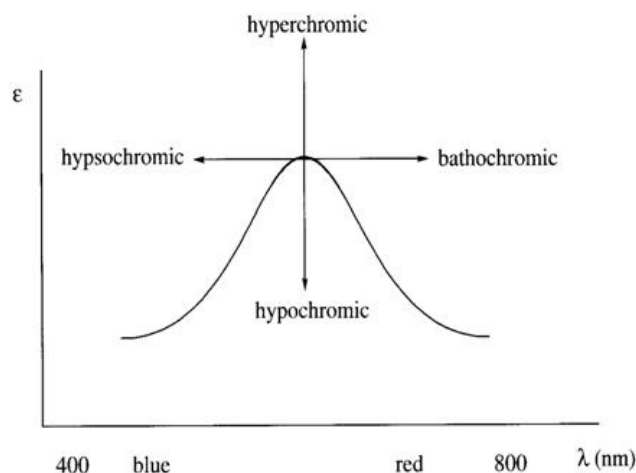
تغییرات در انتقال π به π^* در اثر افزایش پلاریته حلال

حالت دیگر حالتی است که با افزایش قطبیت حلال، حالت پایه پایدارتر شود؛ مثل انتقال $n \rightarrow \pi^*$ (به شکل بعد). در این حالت به علت کاهش سطح انرژی n نسبت به π^* ، فاصله بین ترازهای انرژی بیشتر شده و انرژی بیشتری برای انجام این انتقال الکترونی لازم خواهد بود و در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج های کوتاه تر (فرکانس های بلندتر) می رود. به این حالت انتقال آبی (Blue shift, Hypsochromic shift) و یا Negative solvatochromism می گویند



تغییرات در انتقال $n \rightarrow \pi^*$ در اثر افزایش پلاریته حلال

دو اصطلاح دیگر هم در مورد تغییرات طیفی در این ناحیه به کار برده می شود Hypochromic Shift : و Hyperchromic Shift که به ترتیب مربوط به کاهش و افزایش در ϵ است. مزج شدن $C=C-C=C$ (Conjugation) و $C=C-C=O$, $Ph-C=C$ معمولاً باعث ایجاد Hyperchromic Effect و همزمان باعث Bathochromic Shift میشود.



انتقال های Bathochromic, Hypsochromic, Hyperchromic, Hypochromic

طیف های تشدید پلاسمون سطحی (SPR) در نانوذرات فلزی: همانگونه که در بالا ذکر شد، فرآیند جذب نور در خصوص مولکول های آلی معمولاً به برانگیختگی الکترون های موجود در اوربیتال های مولکولی نسبت داده می شود. برخی از نانوذرات فلزی (به طور ویژه Ag و Au) رفتار جذبی مشابهی را نشان می دهند. به دلیل فقدان اوربیتال های مولکولی در ساختار نانوذرات فلزی، جذب نور در این مورد به پدیده تشدید پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance-SPR) مربوط است. به طور ساده می توان گفت که دریایی از الکترون های غیرمستقر بر سطح یک نانوذره فلزی شناورند. در فلزاتی خاص (که مشخصاً قابلیت SPR را نشان می دهند)، جذب نور منجر به تشدید نوسان این الکترون های سطحی می شود. رنگ محلول های کلئیدی طلا و نقره با اندازه ذرات نانو به همین پدیده ربط داده می شود. در مقالات تخصصی SPR و همچنین مقالات مربوط به نانوذرات فلزی (به خصوص نانوذرات فلزات نجیب) بیشتر به مقوله SPR پرداخته میشود.

❖ فصل پنجم: تجاری سازی فناوری نانو

۱-۵ مالکیت فکری

۱-۱-۵ مالکیت فکری و اهمیت آن

یکی از زیرساخت هایی که می تواند ضامن موفقیت اقتصادی و فناوری پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در عصر دانایی محوری باشد، توجه به «حقوق مالکیت فکری» است. حقوق مالکیت فکری، مفهوم حقوق نوینی است که از فعالیت ها و محصولات فکری در زمینه های تجاری، علمی، ادبی و هنری حمایت می کند. به عبارت دیگر، حقوق مالکیت فکری مجموعه ای از قوانین و مقرراتی است که از اثرات ناشی از فکر، خلاقیت و ابتکار بشر حمایت کرده و در این راستا یک سری حقوق مادی محدود به زمان و حقوق معنوی دائمی به پدید آورنده آن اعطاء می نماید. اصطلاح مالکیت فکری برای اولین بار در اکتبر ۱۸۴۵ در دادگاه ماساچوست در مورد قضیه ثبت اختراعات «Davoll Brown» و شرکایش، مورد استفاده قرار گرفت. با تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری در سال ۱۹۶۷ این اصطلاح بصورت رسمی بکار برده شده است. فرض اساسی در قانون مالکیت فکری این است که اندیشه های خلاق انسانی زمانی شکوفا می شود که صاحبان حق انحصاری اثر از نظر مالی از کار خود بهره مند شوند و نسخه برداری از اثر خود را تحت کنترل داشته باشند. بنابراین حقوق مالکیت فکری، حلقه مکمل چرخه نوآوری به حساب می آید و سبب شکوفایی اندیشه های خلاق انسانی، توسعه ی تحقیقات، علم و فناوری و تجارت می شود.

در سه دهه اول پس از انقلاب، افزایش تعداد دانشگاه ها و رشد کمی دانشجویان، بازسازی صنایع داخل و ارتقای وضعیت صنعتی در اولویت برنامه توسعه اقتصادی ایران قرار داشت. هم اکنون که ایران در دهه چهارم پس از انقلاب قرار دارد، در کنار توسعه کمی و کیفی صنایع و ارتقای وضعیت دانشگاه ها، دولتمردان همت ویژه ای را برای توسعه فناوری های پیشرفته و اقتصاد دانایی محور گماشته اند. نمونه های آن در کشور ملموس است که می توان به توسعه کمی و کیفی «ستادهای فناوری کشور» مانند ستاد ویژه فناوری نانو، زیست فناوری، هوافضا، سلول های بنیادی و میکروالکترونیک اشاره کرد. از سویی دیگر، با تصویب قوانینی مانند «قانون حمایت از شرکت ها و مؤسسات دانش بنیان و تجاری سازی نوآوری ها و اختراعات» در مجلس شورای اسلامی و تصویب «نقشه جامع علمی و فناوری کشور» در شورای عالی انقلاب فرهنگی و دیگر اسناد بالادستی در نظام پژوهش کشور، الزامات قانونی برای حرکت در این مسیر و توسعه ی دانش و فناوری های برتر و پیشرفته ایجاد گردید.

یکی از زیرساخت های که می تواند ضامن موفقیت اقتصادی و فناوری پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در عصر دانایی محوری باشد، توجه به «حقوق مالکیت فکری» است. پژوهشگران و شرکت ها با بهره گیری از نظام حقوقی مالکیت فکری، قادر خواهند بود تا چتر حقوقی کارآمدی برای فرایند خلق ایده تا صادرات فناوری و تجاری سازی خودشان فراهم آورند. با توجه به اینکه غالب داشته های پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان از جنس دارایی های فکری است لذا «مدیریت و حفاظت حقوقی از دارایی های فکری» امری اجتناب ناپذیر خواهد بود. از سوی دیگر، برای وارد شدن به عرصه اقتصاد جهانی باید با ادبیات خاص دنیای تجارت که یکی از مباحث کلیدی آن «Intellectual Property Law» یا همان حقوق مالکیت فکری است، آشنا شد. بطور خلاصه و در یک جمله می توان بیان داشت که: «نداستن مباحث حقوق مالکیت فکری برای پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان یک تهدید جدی و دانستن آنها به عنوان یک فرصت بزرگ خواهد بود.»

البته موضوع مالکیت فکری بحث نوینی نیست. بلکه با پیدایش انسان، مالکیت فکری نیز بوجود آمده است. چرا که فکر، قدرت لاینفکی بوده که انسان هیچ وقت از آن خالی نبوده و همیشه به منظور رفع نیازهای خود از آن بهره می گرفته است. بهر حال امروزه با توجه به گسترش ارتباطات در سطوح ملی، منطقه ای و بین المللی بویژه از طریق شبکه جهانی اینترنت و قابلیت دسترسی سریع و آسان به تمامی اطلاعات و امکان سوء استفاده برخی افراد از آثار و دستاوردهای دیگران، بر اهمیت حفظ این نوع مالکیت و اعتبار آن افزوده شده است. بعضی از سازمانهای بین المللی، بخصوص سازمان جهانی مالکیت فکری یا مختصرا وایپو

(WIPO) به منظور تبیین و گسترش مالکیت فکری در بین جوامع مختلف و نیز در محیط الکترونیکی، تحقیقات و بررسی هایی انجام داده اند تا بهتر و دقیق تر ابعاد و ویژگی های آن را مشخص و موقعیت آن را مستحکم نماید.

در این مقاله که با هدف ترویج مقوله مالکیت فکری در میان پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان و صنایع کشور گردآوری شده است پس از تعریف «حقوق مالکیت فکری» و بیان تاریخچه آن، به توصیف و تبیین اهمیت حقوق مالکیت فکری پرداخته می شود. به امید آنکه پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان و صنایع کشور با بهره گیری از مطالب روز در زمینه حقوق مالکیت فکری بتوانند تهدیدهای خود را به فرصت های پیش رو تبدیل کنند.

تعریف مالکیت فکری

با وجود اینکه ارائه ی یک تعریف دقیق از مالکیت فکری چندان هم ساده نیست بسیاری از مردم تا حدودی با این عبارت و مفهوم آن آشنا هستند، در هنگام خرید یک کتاب و یا هنگام خرید یک دستگاه الکترونیکی این نکته مورد پذیرش قرار گرفته است که نویسنده ی کتاب یا مخترع دستگاه، مالک اولیه و اصلی ایده و فکر خود هستند. مالکیتی که بر یک شی نیست بلکه در واقع بر فکر و ایده ای است که منجر به نوآوری در صنعت یا نگارش یک کتاب و یا رونق یک نام تجاری شده است. همین مالکیت باعث می شود به راحتی نتوان یک کتاب را کپی کرد یا محصولاتی با نشان تجاری تقلبی به بازار عرضه نمود.

علت این که عبارت «مالکیت فکری» کمی پیچیده به نظر می رسد این است که کاربرد کلمات «مالکیت» و «فکری» با استعمال رایج در محاورات روزمره اندکی متفاوت است. برای ساده تر شدن مفهوم این عبارت می توان هر کدام از این دو کلمه را در معنای خاص خود در این عبارت، بررسی نمود؛

«مالکیت»: منظور مالکیت و تصاحب چیزی است که نمود بیرونی ندارد؛ برای مثال یک نویسنده مالک محتوای کتابی است که نوشته است و یک کارخانه تولید پوشاک برای همیشه مالک علامت و نشانی است که محصولات خود را تحت آن نام عرضه میکنند.

«فکری»: مالکیت فکری عمدتاً ناشی از فکر و ایده ی شخصی است که آن را ایجاد کرده است، یک اختراع محصول فکر و نبوغ مخترع خود است و یک قطعه ی موسیقی زاده ی ذهن آهنگ سازی است که آن را برای اولین بار نواخته است. در اسناد بین المللی، تنها تعریفی که از حقوق مالکیت فکری در دست می باشد، در ماده ی دوم کنوانسیون تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری است که این حقوق را صرفاً این چنین نام می برد: فعالیت های ادبی، هنری و علمی، اجرای برنامه های هنری هنرمندان، اختراعات در تمام زمینه های ناشی از تلاش انسانی، اکتشافات علمی، طرح های صنعتی، علائم تجاری و حمایت در برابر رقابت غیر منصفانه.

علاوه بر موارد فوق امروزه، موارد دیگری نیز چون حمایت از گونه های گیاهی، طرح های ساخت مدارهای یکپارچه، اسرار تجاری و اطلاعات محرمانه و دانش سنتی، منابع ژنتیکی و فرهنگ و ادب عامه وجود دارند که جز موضوع حقوق مالکیت فکری قرار می گیرند. حقوق مالکیت فکری به خالق یا مالک یک حق اختراع، علامت تجاری یا مولف یک اثر این امتیاز را می دهد که از اثر خویش بهره برده یا در آن زمینه سرمایه گذاری کند. بنابراین می توان گفت که حقوق مالکیت فکری مجموعه ای از قوانین و مقرراتی است که از اثرات ناشی از فکر، خلاقیت و ابتکار بشر حمایت کرده و در این راستا یک سری حقوق مادی محدود به زمان و حقوق معنوی دائمی به پدید آورنده آن اعطاء می نماید.

تاریخچه مالکیت فکری

با وجود ریشه دار بودن موضوع مالکیت فکری، حقوق مالکیت فکری موضوع جدیدی است. در سال ۱۶۹۰ جان لاک در کتاب "دو رساله" خود، مالکیت یک اثر هنری را به مولف آن نسبت داد. اما اولین قوانین در این زمینه با پیشرفت صنعت چاپ و حمایت از مولفان در برابر مساله چاپ غیر مجاز وضع گردید. اولین قانون مربوط به حق مولف در دنیا، "قانون آن" (the

(statute of Anne) است که در سال ۱۷۱۰ میلادی در پارلمان انگلیس وضع گردید این قانون مولف را به عنوان دارنده حق صدور جواز نسخه برداری معرفی می کند.

در فرانسه، لویی شانزدهم در سال ۱۹۷۷ در این زمینه فرمانی را صادر کرد و در آمریکا ابتدا با وضع قانون محلی در سال ۱۷۸۳، حقوق مالکیت فکری بنا نهاده شد و سپس در سال ۱۷۸۹ به صورت یکی از اصول قانون اساسی متجلی شد. اصطلاح مالکیت فکری (Intellectual Property) برای اولین بار در اکتبر ۱۸۴۵ در دادگاه ماساچوست در مورد قضیه ثبت اختراعات Davoll Brown و شرکایش، مورد استفاده قرار گرفت. هر چند که برخی دیگر از نویسندگان معتقدند که اصطلاح مالکیت فکری به قبل از سال ۱۸۴۵ بر می گردد. بطور مثال بر طبق فصل ۱ قانون فرانسه که در سال ۱۷۹۱ تصویب شد تمامی اختراعات جدید از حقوق نویسنده و مخترع بحساب می آمد و تمامی حقوق آن اختراع از ۵ تا ۱۵ سال برای وی محفوظ بود. تا قبل از سال ۱۹۶۷، اصطلاح مالکیت فکری بصورت غیر رسمی بکار می رفت ولی از سال ۱۹۶۷ که سازمان جهانی مالکیت فکری تاسیس شد این سازمان تلاش زیادی را در جهت توسعه این اصطلاح انجام داده است.

اهمیت حقوق مالکیت فکری

در ماده ۲۷ اعلامیه ی جهانی حقوق بشر، حق برخورداری از منافع معنوی و مادی ناشی از هرگونه محصول فعالیت علمی، ادبی یا هنری را در کنار حقوق بشری نظیر حق حیات، حق آزادی بیان و اندیشه به رسمیت می شناسد. همین موضوع در پی بردن به اهمیت و جایگاه مقوله ی حقوق مالکیت فکری کفایت می کند چرا که یکی از حقوق اساسی انسان محسوب شده است. محصول هوش انسانی، در مقایسه با سایر کالاها و محصولات دارای سه خصیصه ویژه ای است:

۱- نتیجه مستقیم کار فکری انسان است.

۲- در اثر مصرف از بین نمی رود.

۳- به راحتی عرضه شده و قابلیت تکثیر دارد.

مشابه با ساختار نظام قانونی که به زندگی فرهنگی و اجتماعی نظم می دهد مقررات و قوانین مالکیت نیز می تواند حلقه ارتباطی دنیای افکار و اندیشه های انسان باشد. بطور مثال بدون وجود این حقوق، انگیزه مولفان و نویسندگان برای خلق اثر از بین خواهد رفت. فرض اساسی در قانون مالکیت فکری این است که اندیشه های خلاق انسانی زمانی شکوفا می شود که صاحبان حق انحصاری اثر از نظر مالی از کار خود بهره مند شوند و نسخه برداری از اثر خود را تحت کنترل داشته باشند. به سبب همین حمایت است که با هربار خرید محصول مورد حمایت مالکیت فکری در واقع بخشی از قیمت آن به عنوان سهم ایده پرداز محصول پرداخت می شود. بخشی از قیمت یک کتاب متعلق به نویسنده ی آن است. قسمتی از مبلغ یک گوشی موبایل سهمی است که برای مخترعان فناوری های نوین به کار رفته در گوشی موبایل پرداخت می شود. قسمتی از قیمت یک نوشابه پولی است که بابت علامت و نشان تجاری آن هزینه می شود. بدیهی است که این مسئله به تدریج و به مرور زمان باعث رونق در صنایع گوناگون شده است. تنها کافی است تصور شود به عنوان یک مخترع در مقابل زمان و نبوغی که مصروف گشته، باید پاداش موجهی نیز دریافت شود، مسلماً این نکته ی تشویقی، نوآور را وخواهد داشت تا به خلق نوآوری های بیشتری اقدام بنماید. همانطور که در شکل نمایش داده شده است، حقوق مالکیت فکری، حلقه مکمل چرخه نوآوری به حساب می آید. بعد از خلق ایده با ایجاد حقوق مالکیت فکری امکان تجاری سازی آن تسهیل می شود.



بنابراین مالکیت فکری، از جمله مقوله هایی است که به جهت اهمیت آن باید حفاظت شود، همانگونه که نیروی انتظامی امنیت را در شهر حاکم می سازد، مالکیت فکری هم باید محافظت شود. لزوم توجه به مالکیت فکری در تحقیقات و کسب و کار

اهمیت مالکیت فکری زمانی از حمایت های حقوق بشری و بین المللی فراتر می رود که به تاثیر آن در رونق تجارت به ویژه تجارت بین المللی و تحقیقات و توسعه ی فناوری به ویژه فناوری های نوین پرداخته می شود. مطالعه ی تاثیراتی که حمایت از دارایی ها و سرمایه های فکری در توسعه ی علوم و فناوری داشته گویای این مطلب است که یکی از نتایج عمده حمایت از مالکیت فکری، ترغیب دانشمندان و محققان به انجام تحقیقات بیشتر و موثرتر است، چرا که در مقابل نبوغ مصروفی پاداش در خور دریافت می نمایند. در عرصه ی تجارت بین المللی ایجاد مزیت و اعتبار نسبت به رقبا به سبب تملک سرمایه های فکری از سوی برخی اصحاب بازار موجب افزایش قدرت چانه زنی و افزایش سود می گردد، به ترتیبی که امروزه سرمایه ی شرکت های بزرگ نه تنها با دارایی های ملموس (Tangible Asset) بلکه با دارایی های ناملموس (Intangible Asset) و دارایی های فکری ایشان نیز محاسبه میشود.

در صحنه ی تجارت، شرکت ها بعد از ثبت اختراع دستاوردهای تحقیقاتی خود، هم می توانند خود بطور مستقیم این فناوری ها را تبدیل به محصول نموده و به بازار عرضه کنند و یا با فروش امتیاز بهره برداری از اختراع از طریق قراردادهای انتقال فناوری به شرکت های دیگر، هزینه های تحقیقات را جبران نموده و سود قابل ملاحظه ای را به دست آورند. مالکیت فکری شرکت ها در مورد اختراعات، انحصار تولید و فروش و عرضه ی محصولات را به مدت بیست سال در اختیار شرکت ها قرار می دهد و در مورد علائم تجاری این انحصار می تواند الی ابد باشد. چنین انحصاری است که برتری جایگاه شرکت مالک سرمایه ی فکری را در بازار تحکیم می کند، افزایش قدرت چانه زنی و اعتبار در میان رقبا را برایش به ارمغان می آورد و تضمین کننده ی بازگشت سرمایه های شرکت است، چرا که حتی اگر شرکتی قادر به استفاده از حق انحصاری خود نباشد به سادگی از طریق انتقال فناوری اش می تواند بازگشت سرمایه داشته باشد. در عین حال بی توجهی به مالکیت فکری در یک شرکت موجب بهره برداری اشخاص ثالث بدون اجازه شرکت و تولید محصولات مشابه توسط رقبا و به خطر افتادن اعتبار و سود شرکت شود و قدرت چانه زنی شرکت را در بازار تحت تاثیر قرار دهد.

در تحقیقات توجه و دقت در امر مالکیت فکری از آن جهت است که بی توجهی به مالکیت فکری و عدم ثبت نتایج و نوآوری های دست یافته ی محققان این خطر را برای ایشان دارد که دست آوردهایشان مورد سوء استفاده یا حتی سرقت و ثبت به نام دیگران شود و نبوغ، زمان و هزینه های مصروف شده به طور کامل از بین برود. به همین جهت است که در اغلب مراکز تحقیقاتی نظیر پارک های علم و فناوری و دانشگاه ها و مراکز تحقیق و توسعه پرداختن به امر مالکیت فکری از حساسیت بالایی برخوردار است.

حقوق مالکیت فکری، مفهوم حقوقی نوینی است که از فعالیت ها و محصولات فکری در زمینه های تجاری، علمی، ادبی و هنری حمایت می کند. به عبارت دیگر، حقوق مالکیت فکری مجموعه ای از قوانین و مقرراتی است که از اثرات ناشی از فکر، خلاقیت و ابتکار بشر حمایت کرده و در این راستا یک سری حقوق مادی محدود به زمان و حقوق معنوی دائمی به پدید آورنده آن اعطاء می نماید. فرض اساسی در قانون مالکیت فکری این است که اندیشه های خلاق انسانی زمانی شکوفا می شود که صاحبان حق انحصاری اثر از نظر مالی از کار خود بهره مند شوند و نسخه برداری از اثر خود را تحت کنترل داشته باشند. بنابراین حقوق مالکیت فکری، حلقه مکمل چرخه نوآوری به حساب می آید و سبب شکوفایی اندیشه های خلاق انسانی، توسعه ی تحقیقات، علم و فناوری و تجارت می شود.

۵-۱-۲ آشنایی با انواع حقوق مالکیت فکری

هرگاه سخن از دارایی به میان می آید ناخودآگاه ذهن انسان به سمت مصادیق عینی مالکیت همچون پول، زمین، کالا و غیره سوق پیدا می کند، در حالیکه در دنیای امروز علاوه بر مالکیت دارایی های پولی و فیزیکی، نوع دیگری از مالکیت با عنوان مالکیت دارایی های فکری مورد توجه قرار گرفته است که به مراتب از دارایی های ملموس، پر اهمیت تر می باشد. در هزاره جدید دارایی های فکری، ارزشمندترین دارایی شرکت ها محسوب می شوند. بطوریکه مالکیت دارایی های فکری در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می شود. حقوق مالکیت فکری بر مبنای ماهیت مورد حمایت به دو دسته «مالکیت معنوی» و «مالکیت مادی» تقسیم بندی می شود. همچنین این حقوق بر مبنای مصادیق مورد حمایت به دو بخش عمده «مالکیت ادبی - هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم می شود. هدف از مالکیت ادبی و هنری، حمایت و حفاظت از آثار ادبی، هنری و علمی می باشد. مالکیت صنعتی از اختراعات، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، اسرار تجاری و گونه های جدید گیاهی حمایت می کند.

هرگاه سخن از دارایی به میان می آید ناخودآگاه ذهن انسان به سمت مصادیق عینی مالکیت همچون پول، زمین، کالا و غیره سوق پیدا می کند، این در حالی است که در دنیای امروز نوع دیگری از مالکیت مورد توجه قرار گرفته است که به مراتب از دارایی های ملموس، پر اهمیت تر می باشد و از آن با عنوان مالکیت فکری یاد می شود. در ذیل و نیز در شکل تقسیم بندی کلی انواع دارایی ها آورده شده است:

۱- دارایی های پولی: پول، اعتبار، وام و غیره .

۲- دارایی های فیزیکی: زمین، ساختمان، کالا، موجودی انبار و غیره.

۳- دارایی های فکری: هر نوع دارایی غیرفیزیکی دیگر همچون دانش فنی، بانک اطلاعات تجاری، ایده ها، طرح های صنعتی و غیره.

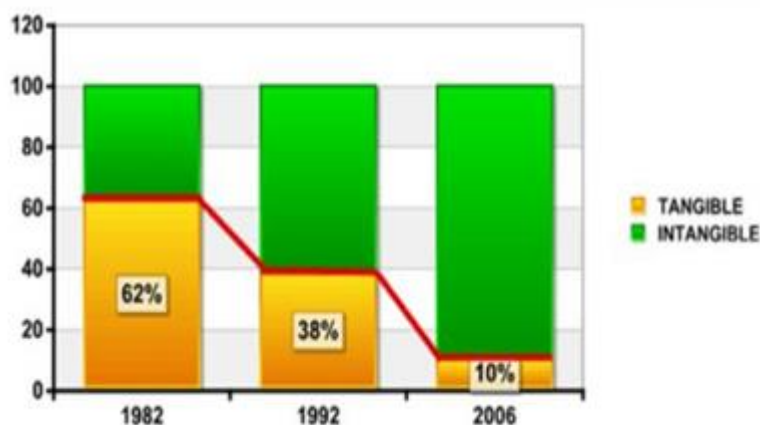


انواع دارایی ها

دارایی های فکری، ارزشمندترین دارایی شرکت ها در هزاره جدید محسوب می شوند. بطور مثال ۹۷ درصد از ارزش کل دارایی های شرکت مایکروسافت به دارایی های فکری (دارایی های ناملموس) اختصاص دارد و فقط ۳ درصد از ارزش کل دارایی ها به ساختمان و تجهیزات و غیره شرکت مربوط می شود. ارزش نام تجاری Microsoft در سال ۲۰۰۴ میلادی، ۵۹,۹۴ میلیارد دلار تخمین زده شده است. قابل ذکر است که افزایش سهم دارایی های ناملموس نسبت به دارایی های ملموس، به عنوان یکی از شاخص های شرکت های موفق دنیا به حساب آید.

به طور سنتی دارایی های فیزیکی بخش عمده ای از ارزش یک شرکت محسوب می شده و تا حد زیادی به عنوان عامل رقابتی در بازار در نظر گرفته می شدند، ولی در سال های اخیر، وضعیت به طور چشمگیری تغییر کرده است. به طور روزافزون و

تا حد زیادی در نتیجه انقلاب فناوری اطلاعات و رشد اقتصاد خدماتی، شرکت ها پی برده اند که دارایی های ناملموس غالباً در حال تبدیل شدن به موضوعی ارزشمندتر از دارایی های فیزیکی هستند. بنابراین، امروزه در فرایندی رو به رشد، انبارها و کارخانجات بزرگ به وسیله ی نرم افزارهای قدرتمند و ایده های نوآورانه در حال جایگزین شدن هستند. این منابع جدید به عنوان منبع اصلی کسب درآمد برای بسیاری از شرکت های سراسر جهان تبدیل شده است. حتی هنوز هم در صنایع تولیدی سنتی، دارایی های ناملموس تأثیرگذار است. نوآوری ها و خلاقیت ها در حال تبدیل شدن به یک عامل کلیدی برای رقابت بیشتر در بازارهای رقابتی هستند و از این رو، دارایی های ناملموس در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می -شوند. لذا این شرکت ها باید در خصوص چگونگی استفاده حداکثری و مطلوب از دارایی های فکری خود تلاش جدی نمایند. همانطور که در نمودار شکل مشاهده می شود، دارایی های ناملموس شرکت ها (به طور میانگین) از سال ۱۹۸۲ تا ۲۰۰۶ از مقدار ۳۸ درصد به ۹۰ درصد کل داراییها تبدیل شده است.



مقایسه ارزش دارایی های ملموس در برابر دارایی های ناملموس (فکری) بر حسب سال
اصولاً حقوق مالکیت دارایی های فکری یا بر مبنای ماهیت مورد حمایت و یا بر مبنای مصادیق مورد حمایت تقسیم بندی می شود که در این مقاله این تقسیم بندی ها تشریح خواهد شد.



انواع حقوق مالکیت فکری بر مبنای ماهیت مورد حمایت

تقسیم بندی حقوق مالکیت فکری

تقسیم بندی بر مبنای ماهیت مورد حمایت

در این نوع تقسیم بندی ماهیت حمایت مورد توجه قرار می گیرد. بر این اساس و مطابق شکل، مقوله حقوق مالکیت فکری به دو دسته مالکیت معنوی و مالکیت مادی تقسیم بندی می شود. به بیان ساده تر آن دسته از مالکیت ها که صرفاً جنبه اعتباری و معنوی دارد جزء تقسیم بندی «مالکیت معنوی» قرار دارد. این حق، مالک را قادر می سازد تا جهت حفاظت از مالکیت

خود، اقدامات خاصی را اتخاذ کند. مثلاً به موجب این حق، تنها نویسنده یک کتاب می تواند به عنوان پدیدآورنده اثر نام برده شود و یا اجازه انتشار آن را داده یا مانع نشر آن شود و یا جلوی تحریف آن را بگیرد. همچنین به آن دسته از مالکیت ها که جنبه بهره برداری مالی و تحصیل درآمد و منفعت تجاری را شامل می شود «مالکیت مادی» گفته می شود. درآمدهای حاصل از این نوع مالکیت به «مالک مادی» که شخص حقیقی یا حقوقی است اعطا می شود. لازم به ذکر است که مالکیت معنوی به هیچ عنوان قابلیت واگذاری را نداشته ولی مالکیت مادی قابلیت خرید و فروش را دارد. به عنوان مثال شما کارمند شرکت سایا هستید که در بخش تحقیقات مشغول به فعالیت هستید، در صورتی که در حین فعالیت شغلی تان به یک اختراع دست یافتید، «مالک معنوی» اختراع خود شما هستید و «مالک مادی» آن شرکت سایا خواهد بود.



انواع حقوق مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت

تقسیم بندی بر مبنای مصادیق مورد حمایت

مطابق شکل در این نوع تقسیم بندی بر مبنای مصادیق مورد حمایت، بصورت کلان مالکیت فکری به دو بخش عمده «مالکیت ادبی - هنری» و «مالکیت صنعتی» (Industrial Property) تقسیم بندی می شود که در هر بخش مصادیق متفاوتی مورد شناسایی و حمایت قرار می گیرد. با توجه به تقسیم بندی مالکیت فکری بر مبنای مصادیق آن، ماهیت حقوقی و نحوه حمایت ها متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال در مالکیت ادبی و هنری برای اخذ حمایت های مالکیت فکری نیازی به تشریفات ثبت نمی باشد. این در حالی است که خالق اختراع و صاحب ایده و علامت تجاری برای اخذ حمایت های قانونی حتماً بایستی تشریفات ثبت را انجام دهد. همچنین لازم به ذکر است که تا به امروز، ایران اکثر کنوانسیون های بین المللی در حوزه مالکیت صنعتی را پذیرفته است (که فرصتی برای بهره مندی از این حمایت ها در دیگر کشورها می باشد) ولی در حوزه مالکیت ادبی و هنری کنوانسیون های بین المللی چون برن و رم را پذیرفته است (دقت شود که هم اکنون بر اساس قانون ۱۳۴۸ حمایت از مولفان، مصنفان و هنرمندان، «قانون مالکیت ادبی و هنری» برای ایرانیان وجود دارد ولی به موجب این قانون از آثار اتباع خارجی حمایت نمی شود). در شکل تفاوت های مالکیت صنعتی و ادبی - هنری خلاصه شده است.



تفاوت های مالکیت صنعتی و ادبی - هنری

مالکیت ادبی و هنری (کپی رایت)

هدف از مالکیت ادبی و هنری، حمایت و حفاظت از آثار ادبی، هنری و علمی می باشد. گاهی به جای اصطلاح "مالکیت ادبی و هنری" از اصطلاح "حق مؤلف" استفاده می شود؛ بهر حال حق مؤلف، ترکیب جامع و کاملی برای مالکیت ادبی و هنری نیست و عنوان مؤلف، بیشتر برای نویسندگان به کار می رود و ما به طور مثال عکاس مؤلف، یا مجسمه ساز مؤلف نداریم. اما شاید دلیل این نامگذاری به پیشینه تاریخی تدوین حقوق فکری برگردد؛ در ابتدا، تنها کتاب ها و نویسندگان مورد حمایت واقع می شدند و به تدریج، همراه با پیشرفت جوامع، دیگر مخلوقات و ابتکارات بشری هم در زمره موضوعات تحت حمایت قرار گرفتند.

مالکیت صنعتی

مالکیت صنعتی از اختراعات، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، نرم افزارهای رایانه ای، اسرار تجاری و گونه های جدید گیاهی حمایت می کند. در میان مصداق مختلف مالکیت صنعتی ثبت اختراع به لحاظ نقشی که در زندگی بشر و پیشرفت انسانها دارد از اهمیت خاصی برخوردار است. در ادامه موارد مربوط به مالکیت صنعتی بطور مختصر بیان خواهد شد.

حق اختراع

گواهی نامه ی ثبت اختراع پتنت یا (Patent) حقی انحصاری است که برای یک محصول یا یک فرآیند به فرد مخترع از طرف دولت اعطا می شود که این اختراع، یک راه حل فنی جدید را برای حل یک مشکل یا مسئله پیشنهاد می کند. قانون ثبت علائم و اختراعات ایران در ماده ۲۶ در مورد ثبت اختراع بیان می کند: "هر قسم اکتشاف یا اختراع جدید در شعب مختلفه صنعتی یا فلاحی به کاشف یا مخترع آن حق انحصاری می دهد که بر طبق شرایط و در مدت مقرر در این قانون از اکتشاف یا اختراع خود استفاده نماید، مشروط بر اینکه اکتشاف یا اختراع مزبور مطابق این قانون در اداره ثبت اسناد تهران به ثبت رسیده باشد." همچنین این قانون در ماده ۲۷ موارد زیر را به عنوان اختراع ذکر می کند: "هر کس مدعی یکی از این امور زیر باشد می تواند تقاضای ثبت نماید: ۱- ابداع هر محصول صنعتی جدید ۲- کشف هر وسیله جدید یا اعمال وسایل موجوده به طریق جدید برای تحصیل یک نتیجه یا محصول صنعتی یا فلاحی".

علائم تجاری

یک علامت تجاری یا خدماتی (Trade Mark)، نشانه ای متمایز کننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که به وسیله ی یک شخص حقیقی، شرکت یا یک گروهی از اشخاص / شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند.

طرح های صنعتی

طرح صنعتی (Industrial Design) به عنوان یکی از مقوله های مالکیت فکری، صرفا به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفا مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. علیرغم اینکه محصول ممکن است ویژگی های فنی و نوآورانه نیز داشته باشد، ولی اساسا طرح های صنعتی از ابعاد فنی و عملکردی آن متفاوت است.

نشان مبدا جغرافیایی

علامت جغرافیایی یا نشان مبدا جغرافیایی (Geographical Indications) همان گونه که از نامش هویداست، اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد که محصول مورد نظر در آنجا به عمل آمده است. نشان مبدا یا علامت جغرافیایی تضمین کننده ی کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. چرا که به خریدار اطمینان می دهد محصول خریداری شده در مبدا مشخصی با تمامی ویژگی های مورد نظر تهیه شده است. بدیهی است محصول برنجی که در شمال ایران در منطقه ی طارم به عمل می آید با

محصول برنجی که در دیگر مناطق ایران تولید می شود از جهات بسیاری متفاوت است. فرش دستبافی که در ایران تولید می شود با توجه به نوع پشم و رنگ بسیار متفاوت از فرش هایی با طرح و نقشه ی مشابه است که در چین تولید می شود .

مدل های مصرفی (اختراعات کوچک)

مدل مصرفی (Utility Model)، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری برخوردار است، مانند درب بازکن نوشابه خودکار. یک مدل مصرفی حقی انحصاری است که برای یک اختراع کوچک اعطا میشود و اجازه می دهد که دارنده ی حق، دیگران را از استفاده ی تجاری اختراع حمایت شده بدون اجازه ی او برای یک دوره ی زمانی محدود منع کند. تعریف این حق می تواند از کشوری به کشور دیگر متفاوت باشد (البته در جایی که چنین حمایت هایی قابل دسترس است) مدل مصرفی شبیه یک حق اختراع است. در واقع، مدل های مصرفی بعضی اوقات به عنوان اختراع کوچک یا پتنت نوآوری (Innovation patent) نامیده می شوند .

مدارهای یکپارچه

حمایت از مدارهای یکپارچه (Integrated Circuits) در کنوانسیون پاریس مطرح نشده است، کنوانسیون مستقلی موسوم به کنوانسیون واشنگتن به حمایت از مدارهای یکپارچه، اصول و استانداردها می پردازد. و لیکن تاکنون در سطح جهانی به مرحله ی اجرا نرسیده است. موافقتنامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس) در چهار ماده به حمایت از این مدارها می پردازد و حقوق و انحصارات موردنظر را که در کنوانسیون واشنگتن مطرح شده است در ماده ۳۵ خود می گنجاند.

گونه های جدید گیاهی

مالکیت فکری از این رو به حمایت از گونه های جدید گیاهی (New Plants Variety) پرداخته است تا تلاش و مطالعات محققان در این زمینه را پاسخ مناسبی دهد و در مقابل خطرپذیری و هزینه هایی که کشاورزان گونه های جدید گیاهی متقبل می شوند جبران مناسبی ارائه کند. مالکیت فکری از طریق ایجاد انحصاری با مدت زمان محدود سعی می کند تا حقوق محققان بخش های کشاورزی را در این زمینه به رسمیت بشناسد. اتحادیه ی بین المللی حمایت از گونه های جدید گیاهی (UPOV)، حمایت از گونه های جدید را مورد نظارت قرار می دهد .

اسرار تجاری

در عرصه رقابت و کسب و کار هر روز مولفه های بیشتری باعث قدرت گرفتن اصحاب بازار می شوند و قدرت چانه زنی صاحبان خود را در بازار افزایش می دهند، یکی از مقوله هایی که مالکیت فکری نیز حمایت از آن را بر عهده دارد مسئله ی اسرار تجاری (Trade Secrets) است، به زبان ساده برای مشخص کردن حیطه ی اسرار تجاری می توان گفت اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند و مالکیت فکری انحصاری دائمی را تا آن زمان برای آن در نظر می گیرد که افشا نشود، در صورت افشای اسرار اشخاص ثالث قادر خواهند بود از آن بهره برداری کنند.

امروزه دارایی ها بصورت دارایی های پولی، فیزیکی و فکری دسته بندی می شود. در هزاره جدید مالکیت دارایی های فکری در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می شود. حقوق مالکیت فکری بر مبنای ماهیت مورد حمایت به دو دسته «مالکیت معنوی» و «مالکیت مادی» تقسیم بندی می شود. مالکیت معنوی، مالک خود را قادر می سازد تا جهت حفاظت از مالکیت خود، اقدامات خاصی را اتخاذ کند. به آن دسته از مالکیت ها که جنبه بهره برداری مالی و منفعت تجاری را شامل می شود «مالکیت مادی» گفته می شود. همچنین این حقوق مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت به دو بخش عمده «مالکیت ادبی - هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم می شود. هدف از مالکیت ادبی و هنری، حمایت و حفاظت

از آثار ادبی، هنری و علمی می باشد. مالکیت صنعتی از اختراعات، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل - های مصرفی، مدارهای یکپارچه، اسرار تجاری و گونه های جدید گیاهی حمایت می کند.

۵-۱-۳ حقوق مالکیت ادبی و هنری

مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت، به دو بخش «مالکیت ادبی-هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم بندی می شود که در هر بخش مصادیق متفاوتی مورد شناسایی و حمایت قرار می گیرند. حق مولف یا کپی رایت و یا مالکیت ادبی و هنری، حق پدید آورنده آثار ادبی، هنری و علمی در نامیده شدن اثر به نام او و نیز حق انحصاری وی در تکثیر، تولید، عرضه، اجرا و بهره برداری از اثر خود است. مالکیت ادبی و هنری خود شامل دو بخش می باشد، ۱) حقوق پدید آورندگان اصلی آثار هنری و ادبی ۲) حقوق جانبی. اثر مورد نظر در حقوق مالکیت ادبی و هنری شامل آثار نوشتاری، آثار سمعی و بصری، اثر سینمایی، آثار تجسمی و اثر فنی می باشد. داشتن ویژگی اصالت و مشروعیت اثر موجب بهره مندی از حمایت مالکیت ادبی و هنری می شود هر چند ممکن است که شرایط دیگری هم مدنظر قرار گیرد. حقوق مادی ناشی از مالکیت ادبی و هنری شامل حق نشر و تکثیر، حق اجرا و عرضه و خواندن اثر برای عموم، حق ترجمه، حق پخش اثر از طریق صدا و تصویر، حق ضبط اثر و حق تهیه فیلم، حق تولید اثر سازگار یا حق تلفیق و حق استفاده از پاداش و... می باشد. همچنین حق انتساب اثر به پدید آورنده، حق حرمت و تمامیت اثر، حق تصمیم گیری در مورد انتشار اثر جزء حقوق معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری می باشد. اثر خلق شده به محض به وجود آمدن، به وسیله ی کپی رایت مورد حمایت قرار می گیرد و نیازی به ثبت آن نمی باشد.

مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت، به دو بخش «مالکیت ادبی-هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم بندی می شود که در هر بخش مصادیق متفاوتی مورد شناسایی و حمایت قرار می گیرند. حقوق مالکیت ادبی-هنری از سابقه ی طولانی تری نسبت به حقوق مالکیت صنعتی برخوردار است. در روم و یونان قدیم، سرقت ادبی عملی مذموم شمره می شده است، در دوران قرون وسطی از آن جایی که آثار، مظهری از الهام الهی بود حق انحصاری برای مولف قائل نبودند و اکثر آثار آن عصر به صورت گمنام منتشر شده است، پس از آن به تدریج فروش آثار نوشتاری در اروپا رونق یافت و با اختراع ماشین چاپ در قرن پانزدهم تحولی در این عرصه شکل گرفت .

گاهها به جای اصطلاح "مالکیت ادبی و هنری" از اصطلاح "حق مؤلف" کپی رایت یا (Copy Right) استفاده می شود. مقصود از مولف صرفاً نویسنده نیست، بلکه پدیدآورنده ای است که از راه دانش، هنر یا ذوق و سلیقه، موادی را با هم ترکیب و اثری علمی، هنری و ادبی به وجود آورده است .

در مورد مالکیت ادبی هنری تعریف های گوناگونی ارائه شده است که در ادامه به برخی از آنها اشاره می گردد:

۱- حق مؤلف عبارت است از سلطه و اختیارات مؤلف بر اثرش که آن را خلق کرده یا به وجود آورده است.

۲- مجموعه حقوقی است که قانون برای آفریننده (خالق اثر) نسبت به مخلوق اندیشه و هوش او می شناسد. این حقوق عبارت است از حق انحصاری بهره برداری از آفرینه (اثر) برای مدت محدود به سود آفریننده آن و پس از مرگ برای ورثه او.

۳- در ماده ۱ قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان مصوب ۱۳۴۸ نیز اثر چنین تعریف شده است: "از نظر این قانون به مؤلف و مصنف و هنرمند، پدیدآورنده و به آنچه از راه دانش یا هنر و یا ابتکار آنان پدید می آید بدون در نظر گرفتن طریقه یا روشی که در بیان و یا ظهور و یا ایجاد آن به کار رفته "اثر" اطلاق می شود."

بنابراین در تعریف حق مولف یا مالکیت ادبی و هنری می توان گفت که مالکیت ادبی و هنری، حق پدید آورنده آثار ادبی، هنری و علمی در نامیده شدن اثر به نام او و نیز حق انحصاری وی در تکثیر، تولید، عرضه، اجرا و بهره برداری از اثر خود است. به عبارت دیگر حق مولف یا کپی رایت یک اصطلاح حقوقی است و عبارت است از حقوقی که به ابداع کنندگان آثار ادبی و هنری تعلق می گیرد. حق مولف درصدد حمایت از اثر ادبی هنری است که این آثار شامل آثار نوشتاری، موسیقایی و

هنرهای تجسمی و همچنین برنامه های رایانه ای و پایگاه های داده ی الکترونیکی نیز می شود. باید در نظر داشت که حمایت یاد شده تنها نسبت به یک اثر صورت می گیرد و نه نسبت به ایده ها.

نماد حق مولف

مالکیت ادبی و هنری خود شامل دو بخش می باشد، ۱) حقوق پدید آورندگان اصلی آثار هنری و ادبی ۲) حقوق جانبی (Neighboring Right) منظور از حقوق جانبی یا حقوق مجاور که در مورد آثار سینمایی، موسیقایی و اجراها مصداق پیدا میکند، در حقیقت حقوق تهیه کنندگان، کارگردانان، بازیگران و نوازندگان و خوانندگان و استدیوهای ضبط و تولیدکنندگان این دسته از آثار است.

در ادامه این مقاله در مورد آثار مورد حمایت مالکیت ادبی و هنری، شرایط لازم برای بهره مندی از حمایت مالکیت ادبی و هنری، حقوق مادی و معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری بحث خواهد شد.

۲- آثار مورد حمایت مالکیت ادبی و هنری

آثاری که مورد حمایت مالکیت ادبی هنری هستند عبارتند از :

الف. آثار نوشتاری: مانند کتاب، رساله، جزوه و نمایشنامه، شعر، اثر موسیقی (پیش از اجرا و بر روی صفحه کاغذ) و همچنین ترجمه، اقتباس و تلخیص.

ب. آثار سمعی و بصری: مانند آثار رادیویی و تلویزیونی و آثار موسیقی و صوتی.

ج. اثر سینمایی.

د. آثار تجسمی: مانند مجسمه سازی، سفالگری، خوشنویسی، عکاسی، گرافیک، معماری و صنایع دستی.

هـ. اثر فنی: که جنبه ابداع و ابتکار داشته باشد. مثل نرم افزارهای رایانه ای.



تصویری از آثار مورد حمایت مالکیت ادبی و هنری

۳- شرایط لازم برای بهره مندی از حمایت مالکیت ادبی و هنری

اثری که مورد حمایت قرار می گیرد باید واجد این شرایط باشد:

الف. اصالت: اصالت و ابتکار غیر از نو و جدید بودن است، حتی اگر اثری متاخر از دیگری باشد، اما به طور جداگانه و

مستقل تهیه شده باشد، با این که تشابههای زیادی بین آنها برقرار باشد هر دو مورد حمایت قرار می گیرند.

ب. مشروعیت: مبنای قانون گذار این است که از منافع و

مصالح اجتماع حمایت کند و اگر اثری مخالف با نظم عمومی و

عفت و اخلاق عمومی باشد، از لحاظ شرعی و حقوق مالیت ندارد.

ج. شرایط دیگری نیز در بعضی موارد برای برخورداری از

حمایت قانونی ذکر شده است که بیشتر مربوط به مرحله اجرای این



حقوق می شود تا این که ناشی از ماهیت و ذات این حقوق باشد. مثل اعلان مشخصات روی هر نسخه همراه با علامت ثبت و ...

۴- حقوق مادی ناشی از مالکیت ادبی و هنری

قابلیت انتقال اختیاری به غیر و محدودیت مدت آنها، ویژگی حقوق مادی در نظر گرفته شده برای مولفمی باشد و شامل این بخش ها می شود:

الف. حق نشر و تکثیر: به موجب این حق، پدیدآورنده به طور انحصاری حق نشر و تکثیر اثر خود را دارد. نشر و تکثیر با توجه به انواع گوناگون آثار، متفاوت است و شامل ضبط مغناطیسی روی نوارهای کاست، صفحات موسیقی، نوارهای ویدئویی، چاپ و افست کتاب، گراور، عکاسی، کلیشه، قالب ریزی، انتقال بر روی سی دی های رایانه ای و میکرو فیلم و... می شود. در حقوق انگلستان و امریکا تکیه اصلی حقوق مالکیت فکری بر همین حق مادی است. ریشه این تفکر ناشی از این نگرش است که اساساً حق مولف از انتشار است نه از خلق آن.

«کپی رایت» در ترجمه، همان حق نشر و تکثیر است. اما در مفهوم واقعی، باید حق بهره برداری مادی ترجمه شود. گرچه اکنون با توسعه و تکامل مفهوم آن، تقریباً معادل حق مالکیت مولف تلقی می شود. اما حق مالکیت مولف به مجموعه ای متشکل از حقوق مادی و معنوی اطلاق می گردد و در کشورهایی مطرح می شود که به حقوق معنوی اهمیت می دهند. ب. حق اجرا و عرضه و خواندن اثر برای عموم: بدین معنی که پدیدآورنده حق انحصاری اجرا و خواندن و عرضه آثار موسیقی و آثار نمایشی و مانند آن ها را دارد.

ج. حق ترجمه: یعنی هیچ کس بدون اجازه پدید آورنده حق ترجمه اثر را ندارد.

د. حق پخش اثر از طریق صدا و تصویر: پدیدآورنده حق انحصاری پخش صدای موسیقی یا تصویر آثار تجسمی و... را دارا می باشد.

ه. حق ضبط اثر و حق تهیه فیلم

و. حق تولید اثر سازگار یا حق تلفیق

ز. حق استفاده از پاداش و ...

به طور کلی، حقوق مادی محدودیتی ندارد؛ بدین معنی که هر انتفاع مادی برای اثر متصور باشد منحصر به پدیدآورنده است. چون پدید آورنده ذی حق و مالک اثر است.

۵- حقوق معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری

بر خلاف حقوق مادی، حقوق اخلاقی (معنوی) محدود به زمان و مکان نیست و غیرقابل انتقال به غیر است و شامل موارد ذیل می گردد:

الف. حق انتساب اثر به پدید آورنده: این حق از قدیم در بین شعرا به شدت مورد توجه بوده است. غیرقابل انتقال بودن این حق بدین معنی است که حتی اگر پدیدآورنده موافقت کند، نمی توان نام شخص دیگری را روی اثر نهاد. البته، پدیدآورنده حق دارد اثر را بی نام منتشر کند، اما نمی تواند به نام کسی دیگر منتشر کند. از سوی دیگر، این حق برای ورثه محفوظ است که از انتشار اثر بدون نام پدیدآورنده جلوگیری کنند.

ب. حق حرمت و تمامیت اثر: یعنی حق اعتراض به هرگونه تغییر یا اقدامی که موجب لطمه به حسن شهرت پدیدآورنده شود. به عبارت دیگر، فقط پدیدآورنده حق دارد در اثر خود تغییراتی صورتی دهد و بدون اجازه وی هرگونه تغییر و تحریف ممنوع است. در جریان یک دعوا در فرانسه، دادگاه این امکان را به پدیدآورنده داد تا مولف یک کتاب درسی را، که به بهانه بی طرفی، کلمات مذهبی را از قطعه های منتخب آثار او حذف کرده بود، محکوم کند.

بدیهی است که این حق قابل واگذاری به غیر است. در بعضی موارد، منع هرگونه اصلاح و تغییر، مغایر هدف قانون گذار از حمایت حقوق ادبی و هنری است که به وسیله آن، راه را برای رشد و تعالی فرهنگ و تمدن بشری فراهم آورد. پس باید تنها تغییرات و اقداماتی ممنوع باشد که موجب لطمه به حسن شهرت و احترام صاحب اثر گردد.

ج. حق تصمیم گیری در مورد انتشار اثر: هیچ مقامی نمی تواند پدیدآورنده را مجبور به انتشار اثر خود نماید، حتی طلبکاران نیز نمی توانند به منظور استیفای دین خود، اقدام به توقیف نسخه خطی و انتشار آن نمایند. البته، اطلاق این حق نیز قابل بحث است و باید مقید به مواردی باشد که موجب لطمه به حسن شهرت و احترام صاحب اثر گردد، در غیر این صورت، وجهی برای محرومیت جامعه از یک اثر علمی و ادبی نیست.

حقوق ادبی و هنری برای برقراری تعادل بین حقوق و منافع فردی با حقوق و منافع اجتماعی است. بنابراین، در برخی موارد، بهره مندی از اثر بدون اجازه مولف، مغایر با حق پدید آورنده محسوب نمی شود. از این موارد با عنوان: «استفاده آزاد» و «استفاده و رفتار منصفانه» یاد می شود. این موارد از کشوری به کشور دیگر متفاوت است، مثلاً در ایران استفاده مادی از اثر به منظور مقاصد علمی، آموزشی، فنی و تربیتی در حدود متعارف و نیز نسخه برداری برای استفاده شخصی مجاز شمرده شده است. با استناد به قوانین کشورهای مختلف می توان به مهم ترین جنبه های مشترک در این بهره برداری های مجاز پی برد:

۱. قصد انتفاع و سودجویی وجود نداشته باشد: این مساله باید در عرف بررسی شود و چیزی نیست که برای تمام موضوعات و در تمام زمان ها و مکان ها و با توجه به رشد و توسعه اقتصادی سرمایه داری، یکسان باشد.

۲. مقدار استفاده از آثار در حد متعارف باشد.

۶- آیا برای برخوردار شدن از حمایت های کپی رایت به ثبت آن نیاز است؟

از حقوق اقتصادی آثار مورد حمایت کپی رایت در یک مدت زمان معین به وسیله ی قانون حمایت می شود. بر اساس معاهدات سازمان جهانی مالکیت فکری در مورد کپی رایت، این مدت به میزان عمر پدیدآورنده و نیز ۵۰ سال پس از مرگ وی می باشد. قوانین ملی کشورها ممکن است این مدت زمان را در کشور خود افزایش دهند. این محدوده ی زمانی، پدیدآورندگان و وراث آنها را قادر می سازد به لحاظ مالی در این دوره ی معقول بهره مند شوند. حمایت از کپی رایت شامل حقوق اخلاقی هم می شود. از جمله حق بر ادعای پدیدآورنده بودن یک اثر یا حق بر مخالفت در مقابل ایجاد تغییرات که می تواند بر شهرت پدیدآورنده ی اثر صدمه زند.

حمایت کپی رایت فی النفسه وابسته به یک رویه ی حقوقی رسمی نیست. اثر خلق شده به محض به وجود آمدن، به وسیله ی کپی رایت مورد حمایت قرار می گیرد. به موجب معاهده ی برن راجع به حمایت از آثار ادبی و هنری، این آثار بدون هیچ تشریفات قانونی در کشورهای عضو این کنوانسیون مورد حمایت قرار می گیرند. بنابراین، سازمان جهانی مالکیت فکری هیچ نوع نظامی را برای ثبت کپی رایت پیشنهاد نمی کند.

با این وجود، بسیاری از کشورها اداره ی ملی کپی رایت و تعدادی قانون مربوط به کپی رایت دارند. این دفاتر ملی اجازه می دهند که آثار ادبی و هنری که هدف از ثبت آنها شناسایی و تمایز میان عناوین آثار می باشد، به ثبت برسند. در کشورهای خاصی، کپی رایت ثبت شده می تواند به عنوان ادله ای برای اثبات حق در دعاوی مربوط به حقوق کپی رایت استفاده شود. بیشتر صاحبان آثار آفریده شده، ابزارهای قانونی و اداری برای اعمال کپی رایت خود را ندارند، به خصوص که امروزه استفاده از حقوق ادبی، موسیقی و اجرایی در سراسر جهان رو به افزایش است. در نتیجه، در بسیاری از کشورها گرایش به ایجاد سازمان ها یا انجمن های مدیریت جمعی رو به افزایش است. این انجمن ها، با استفاده از خدمات اداری و کارشناسان حقوقی به اعضا در اموری مانند جمع آوری، مدیریت و پرداخت حق امتیازات حاصل از استفاده ی یک اثر عضو، کمک می کند.

مالکیت ادبی و هنری (حق مولف یا کپی رایت)، حق پدید آورنده آثار ادبی، هنری و علمی در نامیده شدن اثر به نام او و نیز حق انحصاری وی در تکثیر، تولید، عرضه، اجرا و بهره برداری از اثر خود است. اثر مورد نظر در حقوق مالکیت ادبی و هنری شامل آثار نوشتاری، آثار سمعی و بصری، اثر سینمایی، آثار تجسمی و اثر فنی می باشد. این آثار با داشتن ویژگی اصالت و مشروعیت و گاهی شرایط دیگر، از حقوق مادی و معنوی مالکیت ادبی و هنری برخوردار می شوند. حقوق مادی ناشی از مالکیت ادبی و هنری شامل حق نشر و تکثیر، حق اجرا و عرضه و خواندن اثر برای عموم، حق ترجمه، حق پخش اثر از طریق صدا و تصویر، حق ضبط اثر و حق تهیه فیلم، حق تولید اثر سازگار یا حق تلفیق و حق استفاده از پاداش و... می باشد. همچنین حق انتساب اثر به پدید آورنده، حق حرمت و تمامیت اثر و حق تصمیم-گیری در مورد انتشار اثر، جزء حقوق معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری می باشد. در برخی موارد، بهره مندی از اثر بدون اجازه مولف، مغایر با حق پدید آورنده محسوب نمی شود به شرطی که قصد انتفاع و سودجویی وجود نداشته باشد و مقدار استفاده از آثار در حد متعارف باشد. همچنین اثر خلق شده به محض به وجود آمدن، به وسیله ی کپی رایت مورد حمایت قرار می گیرد و نیازی به ثبت آن نمی باشد.

۴-۱-۵ حقوق مالکیت صنعتی

با تکامل صنعت از قرن ۱۶ میلادی به بعد، برای حفظ آثار صنعتی و اختراعات صنعتگران و مخترعین و تشویق آنان حقوق مالکیت صنعتی هم مطرح شد. حقوق مالکیت صنعتی در بر گیرنده مواردی از قبیل حق اختراع، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، گونه های جدید گیاهی و اسرار تجاری است. گواهی نامه ثبت اختراع یا پتنت، حقی انحصاری است که از طرف دولت به مخترع یک محصول یا یک فرآیند ارائه دهنده راه حل یک مشکل یا مسئله، اعطا می شود. یک علامت تجاری، نشانه ای است که اجازه می دهد مشتریان، کالاها و خدمات مشخصی را از سایر کالاها و خدمات متمایز سازند. طرح صنعتی صرفاً به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفاً مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. نشان مبدا جغرافیایی اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد و تضمین کننده کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. مدل مصرفی، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری برخوردار است. کنوانسیون واشنگتن به حمایت از مدارهای یکپارچه، می پردازد. همچنین مالکیت فکری به حمایت از گونه های جدید گیاهی می پردازد تا به تلاش و مطالعات محققان در این زمینه پاسخ مناسبی بدهد. اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند.

حقوق مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت به دو بخش عمده «مالکیت ادبی-هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم می شود. قبل از آنکه صنعت رو به تکامل رود حقوق مالکیت صنعتی مطرح نبود. از قرن ۱۶ میلادی به بعد در قاره اروپا موضوع صنعت و تجارت و اختراعات اهمیت فزاینده ای پیدا کرد و از طرفی نیز برای حفظ آثار صنعتی و اختراعات صنعتگران و مخترعین و تشویق آنان مقرراتی بوجود آمد و با توجه به اینکه دامنه اختراعات روز به روز توسعه می یافت و صنعتگران از آن اختراعات بهره مند می شدند لذا بتدریج در قوانین مربوط به حمایت آثار مخترعین و صنعتگران تحولاتی پدید آمد تا به حدی که امروز در تمام کشورهای اروپا، آمریکا و آسیا قوانینی برای حفظ حقوق مالکیت صنعتی و اختراعات اشخاص وضع و به اجرا گذاشته شده است. چون موضوعات صنعتی و تجارتی و اختراعی تقریباً در تمام کشورهای صنعتی یکسان است قوانینی که در زمینه حمایت آثار مالکیت صنعتی وضع شده است همه تقریباً متحدالمضمون و یکنواخت می باشد باستثنای کشورهایی که در آنها اساس مالکیت خصوصی به اشتراکی و ملی، تغییر ماهیت داده است در این گونه کشورها، مقررات مخصوصی برای حقوق مالکیت صنعتی وضع شده است بطوریکه زمینه تشویق دانشمندان و مخترعان فراهم و حقوق مالکیت آنان حفظ می شود.

در این مقاله موارد تحت حمایت حقوق مالکیت صنعتی بیان خواهد شد و اهمیت و جایگاه هر یک از این حقوق تشریح خواهد شد. البته با توجه به اهمیت ویژه حق اختراع (پتنت) و علامت تجاری، این دو مورد در مقالاتی دیگر به تفصیل تشریح خواهند شد.

موارد تحت حمایت حقوق مالکیت صنعتی

حق اختراع

گواهی نامه ثبت اختراع پتنت یا (patent) حقی انحصاری است که برای یک محصول یا یک فرآیند به فرد مخترع از طرف دولت اعطا می شود که این اختراع، یک راه حل فنی جدید را برای حل یک مشکل یا مسئله پیشنهاد می کند.

علائم تجاری

یک علامت تجاری یا خدماتی (Trade Marks)، نشانه ای متمایز کننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که به وسیله ی یک شخص حقیقی، شرکت یا یک گروهی از اشخاص / شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند.

طرح های صنعتی

طرح صنعتی (Industrial Design) به عنوان یکی از مقوله های مالکیت فکری صرفا به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفا مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. علیرغم اینکه محصول ممکن است ویژگی های فنی و نوآورانه نیز داشته باشد، اما اساسا طرح های صنعتی از ابعاد فنی و عملکردی آن متفاوت است. طرح صنعتی قابلیت اعمال نسبت به طیف وسیعی از محصولات را دارا است، از محصولات صنعتی و ابزار فنی و پزشکی گرفته تا جواهرات و صنایع دستی، پوشاک و منسوجات و در عین حال در رابطه با بسته بندی نیز دارای اهمیت ویژه ای است.



نمونه از طرح صنعتی

به عنوان یک قاعده کلی طرح صنعتی یکی از ویژگی های زیر را در بر دارد: ویژگی های سه بعدی مانند شکل یک محصول، ویژگی های دوبعدی مانند تزئینات، خطوط و رنگ و یا ترکیبی از هر دو مورد. در شکل نمونه ای از طرح صنعتی نشان داده شده است.

اهمیت طرح های صنعتی آن گاه مشخص می شود که یک طرح صنعتی موفقیت فروش یک محصول را افزایش می دهد و باعث می شود یک محصول برای مشتریان جذاب به نظر برسد و حتی ممکن است تنها علت فروش یک محصول به حساب

بیايد و از همین رو است که حمایت از طرح های صنعتی برای حفظ منافع تولید کنندگان در مقابل رقبا به مسئله ای حیاتی تبدیل می شود. چرا که با حمایت از یک طرح صنعتی از طریق ثبت آن در ادارات مالکیت فکری ملی یا منطقه ای، مالک طرح ثبت شده دارای حق انحصاری نسبت به آن می شود و می تواند اشخاص ثالث را از نسخه برداری غیرمجاز و تقلید منع نماید. از نظر تجاری این امر مهمی است چرا که توانایی رقابت در عرصه کسب و کار را بهبود می بخشد و باعث افزایش درآمد می گردد. چرا که طرح صنعتی به عنوان دارایی تجاری یک تولید کننده هر چقدر موفقیت بیشتری کسب کند ارزش بیشتری برای تولید کننده خود به ارمغان خواهد آورد.

در بسیاری از کشور ها یک طرح صنعتی ابتدا باید به ثبت برسد تا بتواند از حمایت های لازم برخوردار شود، و متقاضی ثبت یک طرح صنعتی باید تقاضانامه ثبت را به اداره مالکیت فکری کشور مورد نظر تقدیم کند. یک طرح صنعتی برای ثبت باید حائز چند ویژگی باشد؛ جدید باشد، به زبان ساده طرحی جدید است که قبل از تاریخ تقاضا نظیر آن در دسترس عموم وجود نداشته باشد. اصیل (Original) باشد، این ویژگی به مستقل بودن طرح و کپی یا تقلیدی نبودن آن اشاره دارد. در نهایت یک طرح صنعتی باید دارای شخصیت فردی باشد به این معنا که تاثیر کلی که طرح بر کاربر می گذارد متفاوت از تاثیر طرح های پیشین باشد.

پس به این ترتیب طرح هایی که سه ویژگی بالا را نداشته باشند از ثبت مستثنی می شوند، علاوه بر این طرح هایی که منحصر از جنبه های فنی و عملکردی یک محصول ایجاد می شود قابلیت ثبت به عنوان طرح صنعتی را ندارند، (چنین نمونه هایی بهتر است به عنوان اختراعات کوچک و یا مدل های مصرفی مورد ثبت قرار بگیرند) همچنین طرح های حاوی نمادها و نشان های رسمی و شناخته شده (مانند پرچم کشورها) و نیز علائم منافعی اخلاق حسنه و نظم عمومی به عنوان طرح صنعتی قابل ثبت نیستند. قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری ۱۳۸۶ طرح هایی را قابل ثبت می داند که جدید و اصیل باشند. اظهارنامه ثبت طرح صنعتی باید همراه با عکس و نقشه و سایر مشخصات گرافیکی باشد و در مورد طرح های سه بعدی ارائه ماکت طرح نیز لازم است.

برای ثبت یک طرح صنعتی باید تمامی مواردی را که یک تقاضانامه ثبت طرح صنعتی مطرح می کند ارائه داد. که معمولاً شامل عکس از ابعاد مختلف طرح صنعتی و ترسیمات می شود همچنین لازم است هزینه های مورد نظر پرداخت شود. حمایت از طرح های صنعتی در ایران به مدت ۱۵ سال انجام می گیرد (۵ سال ثبت اولیه و دو دوره تمدید ۵ ساله) با این وجود در اتحادیه اروپا این مدت ۲۵ سال است و در امریکا ۱۴ است.

نشان مبدأ جغرافیایی

علامت جغرافیایی یا نشان مبدأ جغرافیایی (Geographical Indications) همان گونه که از نامش هویداست، اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد که محصول مورد نظر در آنجا به عمل آمده است. نشان مبدأ یا علامت جغرافیایی تضمین کننده کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. چرا که به خریدار اطمینان می دهد محصول خریداری شده در مبدأ مشخصی با تمامی ویژگی های مورد نظر تهیه شده است. بدیهی است محصول برنجی که در شمال ایران در منطقه طارم به عمل می آید با محصول برنجی که در دیگر مناطق ایران تولید می شود از جهات بسیاری متفاوت است. فرش دستبافی که در ایران تولید می شود با توجه به نوع پشم و رنگ بسیار متفاوت از فرش هایی با طرح و نقشه مشابه است که در چین تولید می شود. در شکل نمونه هایی از نشان مبدأ جغرافیایی نشان داده شده است.



نمونه های از نشان مبدا جغرافیایی

استفاده از نشان های جغرافیایی محدود به محصولات کشاورزی نیست. نشان های جغرافیایی می توانند ویژگی های خاص محصولی که ناشی از عوامل انسانی است را نیز بیان کنند. عوامل انسانی از قبیل مهارت های تولیدی منحصر به فرد و آداب و رسوم می توانند محصولی ویژه را در یک منطقه جغرافیایی (یک شهر یا روستا، یک منطقه یا یک کشور) به وجود آورند. برای مثال، کشور سوئیس Switzerland یا Swiss به عنوان یک منطقه جغرافیایی سازنده ساعت در تمام جهان مشهور است و یا چاقوی زنجان و سفال لالچین همدان نمونه ی محصولات صنایع دستی است که از شهرت بالایی برخوردار است.

کشورها در راستای حفظ منافع تولید کنندگان محصولات اصیل که در یک منطقه خاص جغرافیایی و با ویژگی های منحصر به فرد تولید می شوند تصمیم گرفتند تا از نشان های مبدا جغرافیایی تحت مقوله مالکیت فکری حمایت به عمل آورند. همانطور که گفته شد علائم مبدا به مبدا تولید یک محصول اشاره دارد و اساساً این مقوله متفاوت از مقوله نام های تجاری است. علامت مبدا بر روی یک محصول درج می شود تا مبدا جغرافیایی تولید کالا را نمایش دهد در حالی نشان تجاری، علامت متمایز کننده ای است که محصول یک شرکت را از شرکت دیگر متمایز می کند. بنابراین نشان مبدا می تواند از سوی تمامی تولید کنندگانی که در آن منطقه جغرافیایی محصولات خود را تولید می کنند، استفاده شود. برای مثال تمامی شالی کاران منطقه طارم این حق را دارند که محصول شالیزار خود را با نام تجاری دلخواه لیکن تحت نشان مبدا طارم به بازار عرضه نمایند.

برای حمایت از نشانه های جغرافیایی، معاهداتی توسط سازمان جهانی مالکیت فکری تدوین شده است. از جمله معاهده پاریس برای حمایت از مالکیت صنعتی مصوب سال ۱۸۸۳ و موافقت نامه لیسبون برای حمایت از نام های مبدأ و ثبت بین المللی آنها؛ به علاوه مواد ۲۲ تا ۲۴ موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری (موافقت نامه تریپس) در رابطه با حمایت بین المللی از نشانه های جغرافیایی در چارچوب سازمان تجارت جهانی نیز به این موضوع می پردازد.

مدل های مصرفی (اختراعات کوچک)

مدل مصرفی (Utility Model)، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری برخوردار است، مانند درب بازکن نوشابه خودکار. یک مدل مصرفی حقی انحصاری است که برای یک اختراع کوچک اعطا می شود و اجازه می دهد که دارنده حق، دیگران را از استفاده تجاری اختراع حمایت شده بدون اجازه او برای یک دوره زمانی محدود منع کند. تعریف این حق می تواند از کشوری به کشور دیگر متفاوت باشد (البته در جایی که چنین حمایت هایی قابل دسترس است) مدل مصرفی شبیه یک حق اختراع است. در واقع، مدل های مصرفی بعضی اوقات به عنوان اختراع کوچک یا پتنت نوآوری (Innovation Patent) نامیده می شوند.

الزامات دستیابی به یک مدل مصرفی آسان تر از حق اختراع است، در حالی که شرط جدید بودن همیشه باید وجود داشته باشد اما ممکن است در مدل های مصرفی گام اختراعی یا بدیعی بودن از اهمیت کمتری برخوردار باشد یا اصلاً وجود نداشته

باشد. در عمل، حمایت از مدل های مصرفی اغلب برای نوآوری ها مورد استفاده قرار می گیرد. مدت حمایت برای مدل های مصرفی کوتاه تر از حق اختراع است و از کشوری به کشور دیگر متفاوت است (معمولاً بین ۷ تا ۱۰ سال بدون تمدید). در خیلی از کشورها (که حمایت از مدل های مصرفی قابل دسترسی باشد)، دفاتر ثبت اختراعات اظهارنامه ها را برای احراز سابقه قبلی ثبت شده بررسی نمی کنند. این به آن معنی است که فرایند ثبت غالباً به طور قابل توجهی سریعتر و ساده تر از ثبت اختراع است. (طبق قوانین ایران، هم اکنون مدل های مصرفی غیرقابل ثبت است و درخواست های مرتبط با مدل های مصرفی، در قالب ثبت اختراع، ثبت می شود). در برخی از کشورها، حمایت از مدل های مصرفی را می توان فقط برای زمینه های خاصی از فناوری و فقط برای محصولات (نه فرایندها) به دست آورد.

مدارهای یکپارچه

حمایت از مدارهای یکپارچه (Integrated Circuits) در کنوانسیون پاریس مطرح نشده است، کنوانسیون مستقلی موسوم به کنوانسیون واشنگتن به حمایت از مدارهای یکپارچه، اصول و استانداردها می پردازد. ولیکن تاکنون در سطح جهانی به مرحله اجرا نرسیده است. موافقتنامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس) در چهار ماده به حمایت از این مدارها می پردازد و حقوق و انحصارات موردنظر را که در کنوانسیون واشنگتن مطرح شده است در ماده ۳۵ خود می گنجاند. مدت زمان حمایت از مدارهای یکپارچه ۱۰ سال از تاریخ تشکیل پرونده درخواست ثبت و یا ۱۰ سال از تاریخ اولین استفاده تجاری در هر جای دنیا می باشد. در شکل تصویری از مدارهای یکپارچه نشان داده شده است.



مدار یکپارچه

گونه های جدید گیاهی

مالکیت فکری از این رو به حمایت از گونه های جدید گیاهی (New Plants Variety) می پردازد که به تلاش و مطالعات محققان در این زمینه پاسخ مناسبی بدهد و در مقابل خطرپذیری و هزینه هایی که کشاورزان گونه های جدید گیاهی متقبل می شوند جبران مناسبی ارائه کند. مالکیت فکری از طریق ایجاد انحصاری با مدت زمان محدود سعی می کند تا حقوق محققان بخش های کشاورزی را در این زمینه به رسمیت بشناسد. اتحادیه بین المللی حمایت از گونه های جدید گیاهی (UPOV) حمایت از گونه های جدید را مورد نظارت قرار می دهد.

ابداع کنندگان گونه های جدید گیاهی برای به دست آوردن چنین انحصاری باید گونه مورد ادعای خود را به ثبت برسانند. بر اساس کنوانسیون حمایت از گونه های جدید گیاهی این گونه باید جدید باشد، متمایز و یکسان باشد و همچنین پایدار بماند و منطبق با یک گونه ژنتیکی گیاهی باشد تا قابلیت ثبت را به دست آورند.

وصف جدید بودن که یک شرط حقوقی است از این جهت مطرح می شود که گونه گیاهی مورد ادعا پیش از این از نظر تجاری در معرض عرضه قرار نگرفته باشد. منطبق بودن با یک گونه ژنتیکی وصف گونه شناختی گیاه است. سه شرط متمایز، یکسانی و پایدار ماندن اوصاف و شروط فنی گونه جدید متقاضی ثبت است. منظور از متمایز بودن این است که گیاه مورد نظر باید مشخصاً از دیگر گیاهان شناخته شده دسته ژنتیکی خودش متمایز و متفاوت باشد. یکسانی گونه جدید بدین معنا است که بر

اساس ماهیت تکثیر، در کشت های مختلف گیاه مورد ادعا، همه ی گیاهان به دست آمده کاملاً با یکدیگر یکسان باشند و یا بسیار مشابه باشند و منظور از پایداری به عنوان دیگر شرط فنی این است که در کشت های متعدد و در تکرار تکثیر و انتشار گونه کشت شده تغییر نکرده و ویژگی های اولیه خودش را از دست ندهد. بدیهی است سه شرط فوق باید توسط فرد متخصص مورد تایید قرار بگیرد تا بتوان گونه گیاهی را به عنوان یک گونه جدید به ثبت رسانید .

کنوانسیون حمایت از گونه ای گیاهی جدید سه شیوه را برای ثبت گونه های جدید گیاهی پیشنهاد می کند : الف. از طریق مکانیزم ثبت اختراع ب. از طریق یک سیستم ویژه برای گونه های جدید گیاهی ج. از طریق ترکیبی از هر دو شیوه به نظر می رسد به واسطه ابهاماتی که برای ثبت یک گونه گیاهی از طریق ثبت به عنوان یک اختراع وجود دارد اغلب کشورها مانند ایران تمایل دارند تا شیوه ویژه ای را برای ثبت گونه های جدید اختصاص دهند .

مدت زمان حمایت از گونه های جدید گیاهی برای درختان و موها ۲۵ سال و برای سایر گیاهان ۲۰ سال می باشد و در این مدت برای کشت کنندگان و محققان حقوق انحصاری تولید و باز تولید، تکثیر، فروش و بازاریابی، واردات و صادرات در نظر گرفته شده است .

در ایران قانون ثبت ارقام گیاهی و کنترل و گواهی بذر و نهال در سال ۱۳۸۲ به تصویب مجلس شورای اسلامی رسید. متقاضی ثبت گونه جدید گیاهی باید فرم اظهارنامه مربوطه را تکمیل نماید و به موسسه تحقیقات ثبت و گواهی بذر و نهال که بر اساس ماده دوم قانون فوق تشکیل شده است، ارائه نماید .

اسرار تجاری

در عرصه رقابت و کسب و کار هر روز مولفه های بیشتری باعث قدرت گرفتن اصحاب بازار می شوند و قدرت چانه زنی صاحبان خود را در بازار افزایش می دهند، یکی از مقوله هایی که مالکیت فکری نیز حمایت از آن را بر عهده دارد مسئله اسرار تجاری (Trade Secrets) است، به زبان ساده برای مشخص کردن حیطه اسرار تجاری می توان گفت اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند و مالکیت فکری انحصاری دائمی را تا آن زمان برای آن در نظر می گیرد که افشا نشود، در صورت افشای اسرار، اشخاص ثالث قادر خواهند بود از آن بهره برداری کنند .

بر خلاف هر یک از مقولات مالکیت فکری، اسرار تجاری در هیچ کجا به ثبت نمی رسند و این وظیفه صاحبان اسرار است تا به هر نحوی شده از اسرار مورد ادعای خود در مقابل افشا شدن، محافظت نمایند .

معمولاً برای تشخیص اسرار تجاری از معیارهای زیر بهره می برند چرا که هر اطلاعاتی را نمی توان جزء اسرار تجاری دانست؛ اسرار تجاری نباید به آسانی توسط عموم قابل شناسایی یا تعیین باشند، این اطلاعات باید دارای ارزش اقتصادی مستقل در بازار بوده و از نظر عرف تجاری به دارنده خود مزیت و اعتبار اقتصادی ببخشند. در ضمن اطلاعاتی که توسط رقبای تجاری مورد شناسایی واقع شده اند و آنها نیز از طرق صحیح به آنها دست یافته اند را نمی توان به عنوان اسرار تجاری محسوب نمود.

همانطور که اشاره شد اسرار تجاری تا زمانی که صاحبان آن اقدامات معقولی برای حفظ اطلاعات به نحو سری انجام دهند و این اسرار محرمانه باقی بمانند دارای ارزش اقتصادی هستند. برای حفظ اسرار تجاری ایجاد امنیت فیزیکی و معقول به نحوی که دسترسی افراد غیر مجاز به اسرار تجاری و سرقت آنها را ناممکن گردانند، و انعقاد قرارداد عدم افشاء با اشخاصی که بصورت مجاز و در حد لازم به اسرار تجاری دسترسی دارند، ولی بایستی متعهد شوند تا از افشاء آن و جاسوسی صنعتی و تجاری خودداری کنند الزامی است.

به منظور حفظ اسرار تجاری هر شرکتی می تواند از اطلاعات محرمانه خود از طریق قراردادهای عدم افشاء با کارکنان خود، در محدوده مقررات قانون کار، حمایت به عمل آورد. همچنین می توان طرف های قرارداد را با درج شرایطی در قرارداد

ملزم به عدم افشاء اسرار تجاری و عدم ارائه آنها به سایر افراد نمود و بدین وسیله از افشاء اسرار تجاری از جمله در محیط های مجازی ممانعت نمود. همچنین می توان شرط نمود در صورتی که اسرار مورد نظر توسط ایشان افشاء گردد افشاء کننده مکلف به جبران کلیه خسارات احتمالی وارده گردد و وجه التزام مؤثری را در قبال تخلف از شرط معین نمود.

حقوق مالکیت صنعتی در بر گیرنده مواردی از قبیل حق اختراع، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، گونه های جدید گیاهی و اسرار تجاری است. گواهینامه ثبت اختراع یا پتنت، حقی انحصاری است که از طرف دولت به مخترع یک محصول یا یک فرآیند ارائه دهنده راه حل یک مشکل یا مسئله، اعطا می شود. یک علامت تجاری، نشانه ای است که اجازه می دهد مشتریان، کالاها و خدمات مشخصی را از سایر کالاها و خدمات متمایز سازند. طرح صنعتی صرفاً به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفاً مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. به عنوان یک قاعده کلی طرح صنعتی یکی از ویژگی های زیر را در بر دارد: ویژگی های سه بعدی مانند شکل یک محصول، ویژگی های دوبعدی مانند تزئینات، خطوط و رنگ و یا ترکیبی از هر دو مورد. همچنین یک طرح صنعتی برای ثبت باید جدید، اصیل و دارای شخصیت فردی باشد. نشان مبدا جغرافیایی اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد و تضمین کننده ی کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. مدل مصرفی، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری نسبت به پتنت برخوردار است در حالی که شرط جدید بودن همیشه باید وجود داشته باشد. علاوه بر این، مدت حمایت برای مدل های مصرفی کوتاه تر از حق اختراع است. هر چند حمایت از مدارهای یکپارچه در سطح جهانی به مرحله اجرا نرسیده است اما کنوانسیون مستقلی موسوم به کنوانسیون واشنگتن به این مورد می پردازد. همچنین مالکیت فکری به حمایت از گونه های جدید گیاهی می پردازد تا به تلاش و مطالعات محققان در این زمینه پاسخ مناسبی بدهد. گونه گیاهی مورد ادعا باید جدید باشد، متمایز و یکسان باشد و همچنین پایدار بماند و منطبق با یک گونه ژنتیکی گیاهی باشد تا مورد حمایت قرار گیرد. اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند. مالکیت فکری، انحصار دائمی را برای مالکان اسرار تجاری تا قبل از افشاء آنها در نظر می گیرد. اسرار تجاری نباید به آسانی توسط عموم قابل شناسایی یا تعیین باشند، این اطلاعات باید دارای ارزش اقتصادی مستقل در بازار بوده و از نظر عرف تجاری به دارنده خود مزیت و اعتبار اقتصادی ببخشند.

۵-۱-۵ علائم تجاری

یکی از موارد مورد حمایت مالکیت فکری، علائم تجاری می باشد که از مصادیق حقوق مالکیت صنعتی می باشد. یک علامت تجاری یا خدماتی، نشانه ای متمایز کننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که بوسیله-ی یک شخص حقیقی، شرکت یا گروهی از اشخاص / شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند. این نشان می تواند هر کلمه، حرف، عدد، عکس، شکل، رسم و یا ترکیب آنها باشد. امروزه حتی علائم سه بعدی، اصوات و شعارهای تبلیغاتی و حتی نشان های قابل استشمام (بوها) نیز مورد استفاده قرار می گیرد. حمایت از علامت تجاری از طریق ثبت یا استفاده امکان پذیر می باشد، این بستگی به قوانین داخلی کشورها دارد. در مواردی که علامت گمراه کننده باشد یا بیانگر ویژگی فقط یکی از محصولات یا خدمات شرکت یا ناقص نظم عمومی و اخلاق حسنه و یا نشان رسمی دولتی باشد امکان دارد اظهارنامه تقاضای علامت تجاری رد شود. بر اساس نوع فعالیت تجاری و خدماتی و فردی یا گروهی بودن آن، علایم تجاری دارای انواعی از قبیل علامت تجاری، علامت خدماتی، علامت جمعی، علامت گواهی کننده و علامت شناخته شده و مشهور است. همچنین از دیدگاهی دیگر علائم تجاری بصورت کلمات ابداعی یا کلمات عجیب و غریب، علامت های قراردادی و علامت های اشاره ای دسته بندی می شود.



۱- تعریف علامت تجاری و موارد قابل ثبت

یکی از موارد مورد حمایت مالکیت فکری، علائم تجاری می باشد که از مصادیق حقوق مالکیت صنعتی می باشد. یک علامت تجاری یا خدماتی (trade mark)، نشانه ای متمایز کننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که بوسیله یک شخص حقیقی، شرکت یا گروهی از اشخاص / شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند.

در ماده ۱ ثبت علائم تجاری و اختراعات مصوب ۱ تیرماه ۱۳۱۰،

علائم تجاری بصورت زیر تعریف می شود:

"علامت تجاری عبارت از هر قسم علامتی است اعم از نقش، تصویر، رقم، حرف، عبارت، مهر لفاف و غیر آن که برای امتیاز و تشخیص محصول صنعتی، تجارتی یا فلاحتی اختیار می شود. ممکن است یک علامت تجارتی برای تشخیص محصول جماعتی از زارعین یا ارباب صنعت یا تجار و یا محصول یک شهر و یا یک ناحیه از مملکت اختیار شود"

بنابراین علامت تجاری نشانی است که قادر است محصولات یا خدمات یک بنگاه را از محصولات و خدمات بنگاه های دیگر متمایز سازد. این نشان می تواند هر کلمه، حرف، عدد، عکس، شکل، رسم و یا ترکیب آنها باشد. در شکل نمونه هایی از علائم تجاری نمایش داده شده است. توسعه روزافزون محصولات و خدمات در سطح دنیا موجب شده است علائم و نشان هایی که پیش تر به عنوان علامت تجاری پذیرفته نبودند، امروز مورد پذیرش قرار بگیرند. مانند علائم سه بعدی، اصوات و شعارهای تبلیغاتی و حتی نشان های قابل استشمام (بوها). در عین حال برخی از کشورها نظیر ایران، صرفاً علائم گرافیکی که قابل رویت باشند را ثبت می نمایند.

اولین کارکرد علامت تجاری متمایز ساختن کالاها یا خدمات یک بنگاه تجاری از دیگری است، اما آن زمان که محصولات و خدمات تحت یک علامت تجاری خاص بتوانند رقبای خود را از میدان تجارت خارج کند و بر آنان توفیق یابند، علامت تجاری جایگاه دیگری می یابد، چرا که صاحب علامت اکنون ابزار لازم برای رقابت را به دست آورده است، آن گاه که مشتریان حاضر هستند برای به دست آوردن کالا یا خدمات تحت یک علامت تجاری خاص هزینه بیشتری پرداخت کنند، علامت تجاری به جایگاه و کارکرد خودش در تجارت دست یافته است و اینجا است که مالکیت فکری برای حفظ حقوق و منافع صاحبان علائم تجاری برای ثبت کنندگان این علائم، انحصارات و حمایت های ویژه را ارایه می نماید. چرا که اگر یکی از رقبا با علامت مشابه محصول یا خدماتی را با کیفیت نازل به بازار عرضه نماید به طور قطع به شهرت و اعتبار علامت اصلی لطمه وارد خواهد کرد.

حمایت از علامت تجاری از طریق ثبت یا استفاده امکان پذیر می باشد، این بستگی به قوانین داخلی کشورها دارد ممکن است در کشوری برای اینکه یک علامت تجاری مورد حمایت قرار گیرد باید مانند دیگر مقوله های مالکیت فکری به ثبت برسد و یا صرفاً استفاده از آن برای حمایت کافی باشد. اما هم چون دیگر مقوله ها حمایت از حق ثبت شده در حوزه ملی است یعنی اگر علامتی در یک کشور مورد حمایت قرار گرفت این حمایت به دیگر کشورها تسری پیدا نمی کند و باید به قوانین داخلی کشورها رجوع نمود. اما در عرصه بین المللی کشورها برای حل این مسئله اقدام به ایجاد یک سیستم ثبت بین المللی علائم نموده اند تا بتوان با سهولت بیشتری علائم تجاری را در سطح بین المللی مورد حمایت قرار دهند. سیستم مادرید به ثبت کنندگان علامت تجاری در این سیستم حمایتی را وسیع از نظر جغرافیایی اعطا می کند .

۲- موارد غیر قابل ثبت به عنوان علامت تجاری

مواردی که امکان دارد اظهارنامه تقاضای علامت تجاری رد شود یا غیر قابل ثبت باشد عبارتند از: در جاییکه ممکن باشد مشتریان، علامت تجاری را با علامتی که قبلاً ثبت شده یا یک علامت مشهور ثبت نشده (ولی به کار برده شده) اشتباه بگیرند؛

مواقعی که علامت تجاری، بیانگر ویژگی فقط یکی از محصولات یا خدمات شرکت باشد؛ جایی که در علامت یک اصطلاح جغرافیایی وجود داشته باشد که موجب گمراه شدن شود و علاوه بر آن نباید آن اصطلاح به وسیله یک شرکت منحصر شود؛ علامت تجاری نباید ناقص نظم عمومی و اخلاق حسنه باشد؛ در علامت تجاری نباید از یک نشان رسمی دولتی مانند طرح نظامی، پرچم یا علامت های دیگر استفاده شده باشد.

۳- چارچوب های قانونی در ثبت علائم تجاری

در برخی از کشورها، حمایت از علامت تجاری به دو طریق صورت می گیرد: از طریق ثبت و یا از طریق استفاده مکرر آن. ولی در اکثر کشورها جهت استفاده از حمایت های قانونی علائم تجاری، شما ملزم به ثبت علائم تجاری خود در آن کشور هستید. در قانون ثبت اختراع، طرح های صنعتی و علامت تجاری ایران مصوب ۱۳۸۶، سابقه استعمال برای ثبت کننده، حق تقدم نمی آورد. به هر حال توصیه می شود برای کسب حمایت بهتر و قوی تر، شرکت ها علامت تجاری یا خدماتی خود را در کشور هدف ثبت نمایند ولو اینکه برای ثبت در آنجا مختار باشند.

در صورتی که شرکت شما قصد استفاده از حمایت های قانونی علامت تجاری می باشد، باید اظهارنامه علامت تجاری را به دفتر علامت تجاری ملی یا منطقه ای تسلیم کند. بعد از پرداخت حق الزحمه های قانونی به دفاتر مربوطه، روند بررسی اظهارنامه آغاز خواهد شد.

از آنجا که حقوق حاکم بر علامت های تجاری یک کشور، فرآیندی برای دادرسی به اعتراضات را فراهم می آورد، بعد از پاسخگویی و بررسی اعتراضات، اظهارنامه منتشر خواهد شد و هر شخص ذینفعی که حقوق آن توسط ثبت این علامت تجاری متأثر شود، برای اعتراض فرصت قانونی دارد.

در نتیجه دفاتر ثبت علامت تجاری پس از بررسی شواهد ارایه شده توسط طرفین، در خصوص علامت تجاری مربوطه تصمیم گیری می کند که این تصمیم معمولاً قابل تجدیدنظر خواهد بود.

با توجه به قوانین ملی، مدت اولیه ثبت معمولاً ۱۰ سال است. با این حال برخلاف دیگر مصادیق مالکیت صنعتی، ثبت علامت ها می تواند بر اساس پرداخت منظم شارژ ده ساله به طور دائمی تمدید شود. به عبارت دیگر به شرط پرداخت شارژ ده ساله، حقوق علامت تجاری/خدماتی مادام العمر تمدید خواهد شد.

۴- انواع علائم تجاری قابل ثبت

بر اساس نوع فعالیت تجاری و خدماتی و فردی یا گروهی بودن آن، علائم تجاری مختلفی وجود دارد. که در ذیل آورده شده است:

الف) علامت تجاری: علامتی که برای تشخیص کالاهایی که توسط شخص یا بنگاه خاص تولید شده اند به کار می روند. مانند علامت شرکت تولیدی «اسنوا».

ب) علامت خدماتی (Service Marks): علامتی که برای تشخیص خدماتی که شخص یا بنگاه خاص ارائه می دهد به کار می رود مانند علامت شرکت هواپیمایی «هما».

ج) علامت جمعی (Collective Marks): علامتی که برای تشخیص کالاها یا خدمات تولید شده یا ارائه شده توسط اعضا یک اتحادیه یا انجمن به کار می رود. مانند اتحادیه تولید کنندگان «فرش».

د) علامت گواهی کننده: علامتی برای تشخیص کالا یا خدماتی که موازین خاصی را رعایت می کنند. مانند علامت «نانونما».

ه) علامت شناخته شده و مشهور (Well-Known Marks): علامتی که در بازار مشهور و کاملاً شناخته شده محسوب می شود و در نتیجه این شهرت از حمایت بیشتری برخوردار می شود.

۵- نکات کلیدی در ابداع یا انتخاب علامت تجاری (برند)

علائم تجاری نشان دهنده کسب و کار شرکت هستند. این علائم به مشتریان اجازه می دهند تا محصولات و خدمات شرکت شما را از شرکت ها و رقبای دیگر متمایز سازند؛ بنابراین، کالاها و خدمات شرکت شما می توانند از بازار بهتری برخوردار شوند. علائم تجاری صرفاً معرف شرکت شما نیستند، بلکه ضمانت کننده کیفیت پایدار محصولات و خدمات شما نیز هستند. کیفیت موجب می شود تا مشتری با انتظاراتی که در اثر کیفیت خوب محصولات شما برای او ایجاد شده است به خرید محصولات شما ادامه دهد. بنابراین، شما باید مراقبت هایی را در انتخاب و طراحی علامت تجاری مناسب، حفاظت از آن علامت، استفاده محتاطانه از علامت در تبلیغات و حفاظت کردن از علامت در برابر استفاده های نادرست و گمراه کننده، به عمل آورید.

در هنگام انتخاب یک علامت تجاری، باید تحقیق کنید که آیا علامت در نظر گرفته شده یا مشابه آن پیش از این توسط شرکت های دیگر برای دسته ای از محصولات یا خدمات و بازارهای هدف شما به ثبت رسیده اند یا خیر. این نوع اطلاعات با انجام جستجوی علامت تجاری به دست می آیند. در ابتدا لازم است از تعارض های غیرضروری با مؤسسات دیگر و از دست رفتن منابع بسیار حیاتی اجتناب کنیم.

هنگامی که شما بانک اطلاعات علائم تجاری را برای علامت های متعارض جستجو کردید، باید بهترین روش حمایتی از آن ها را نیز مورد توجه قرار دهید.

ابداع یا انتخاب یک علامت تجاری کار ساده ای نیست. در واقع، شرکت های متخصصی وجود دارند که کار اصلی آنها یافتن یا توسعه یک علامت مناسب بر اساس نیازهای شماست. با وجود اینکه هیچ قاعده ثابتی در مورد این که چه چیزی می تواند یک علامت تجاری موفق باشد وجود ندارد، اما دستورالعمل های مفیدی در مورد انتخاب یک علامت تجاری وجود دارد. نخست، باید مطمئن شوید که علامت پیشنهادی الزامات حقوقی لازم برای ثبت به عنوان علامت تجاری را دارد. مهم تر از همه، علامت تجاری شما باید به اندازه کافی متمایز باشد تا توسط دفاتر علامت تجاری ملی و خارجی قابل حمایت و قابل ثبت باشد. ویژگی های ذاتی متمایز کننده علامت تجاری موجب تسریع فرآیند شناخت به وسیله مشتریان خواهند شد. برخی نکات که بر اثر تجربه بدست آمده است عبارتند از:

باید خواندن، هجی کردن (املاء نوشتن) تلفظ و به خاطر آوری علامت به تمامی زبان های مورد نظر آسان باشد.

نباید در زبان عامیانه دارای معانی یا بار معنایی بد و نامناسبی باشد.

اگر هدف شما تجاری سازی محصول در خارج از کشور است، ضمن اینکه نباید علامت دارای معانی بدی باشد، باید برای بازارهای صادراتی نیز مناسب باشد.

علامت نباید موجب سردرگمی شود و باید با ذات و ماهیت محصول ارتباط داشته باشد.

علامت باید با تمامی رسانه های تبلیغاتی سازگاری داشته باشد.

۶- مدل های مختلف در ابداع و انتخاب علامت تجاری

علامت تجاری انتخاب شده در یکی از دسته های زیر قرار می گیرد:

کلمات ابداعی یا کلمات «عجیب و غریب» (Coined word or fanciful word): کلمات ابداعی، کلماتی اختراعی هستند که در هیچ یک از زبان ها معنی درستی ندارند (مثل کوداک یا اکزون). مزیت این کلمات ابداعی این است که به آسانی قابل تشخیص و حمایت هستند. اما کلمات ابداعی این عیب را دارند که یادآوری آنها برای مصرف کنندگان دشوارتر است و در نتیجه به اقدامات و هزینه های بیشتری برای تبلیغات آنها در میان مصرف کنندگان نیازمند است.

علامت های قراردادی (Arbitrary Marks): علامت های قراردادی، متشکل از کلماتی است که دارای معنی هستند. با این وجود، معانی چنین کلماتی هیچ ربطی به محصول یا کیفیت آن ندارد (مثلاً علامت Apple برای کامپیوتر). وضعیت این کلمات نیز همانند کلمات ابداعی است، در حالیکه سطح و سهولت حفاظت عموماً بیشتر است، هیچ ارتباط مستقیمی میان علامت و محصول وجود ندارد و در نتیجه نیاز به قدرت بازاریابی بیشتری برای ایجاد چنین ارتباطی در ذهن مشتریان است. علامت های اشاره ای (Suggestive Marks): علامت هایی هستند که به یک یا برخی از ویژگی های محصول اشاره می کنند. جذابیت این علامت های تجاری در این واقعیت است که آنها به عنوان شکلی از تبلیغات عمل می کنند و ممکن است ارتباط مستقیمی در ذهن مشتریان میان این علامت تجاری و کیفیت های مورد نظر در محصول برقرار شود. با این حال، مشکل این نوع علامت ها این است که ممکن است برخی از مراجع قضایی، برای اعمال معیارهای حمایتی از علامت های تجاری، علامت اشاره ای را خیلی توصیفی در نظر بگیرند و آنها را به اندازه کافی متمایز کننده محصول تشخیص ندهند.

۷- مدیریت فرآیند جستجوی علامت تجاری

به عنوان گام نخست، برای حمایت از علامت های تجاری، توصیه می شود، با جستجوی دقیق علامت تجاری، مطمئن شوید که علامت تجاری موردنظر پیش از این به وسیله شرکت های دیگر در بازار یا بازارهای هدف استفاده نشده باشد. دفاتر علامت تجاری در خیلی از کشورها علامت ها را بدون مقایسه آنها با علامت های از پیش ثبت شده و درخواست هایی که زودتر دریافت شده اند ثبت می کنند، اما این گونه واگذاری ها به رقبای بالقوه شما فرصت می دهد که هنگامی که علامت یا اظهارنامه ثبت شده منتشر شد به آن اعتراض نمایند. بنابراین، ثبت علامت تجاری در چنین کشورهای تضمین نمی کند که آیا علامت تجاری شما حقوق دیگران را نقض می کند یا خیر؟ از این رو مهم است که قبل از برنامه ریزی برای صادرات، تا آنجا که امکان دارد پایگاه های اطلاعاتی مربوط به علائم تجاری را پیش از استفاده از آن جستجو کنید.

جستجوهای علائم تجاری می تواند از طریق پایگاه های داده های آنلاین (در کشورهای محدودی که اخیراً چنین خدماتی را ارائه می کنند)، شرکت های تخصصی، یا در اداره ملی ثبت علائم تجاری انجام شود. مهم است که به یاد داشته باشید، علامت های قبلی که مشابه علامت شما هستند می توانند به آسانی شناسایی گردند، در حالی که تشخیص دادن علامت های تجاری مشابه که وارونه شده علامت تجاری شرکت شما هستند به طور گمراه کننده ای دشوار است. به علت مزیت های این مسئله، توصیه می شود که از خدمات یک مؤسسه صلاحیت دار در زمینه علامت تجاری یا یک وکیل برای جستجوی علامت تجاری شرکت خود استفاده کنید.

از آنجا که خیلی از علائم تجاری (به استثنای علامت های مشهور) تنها از کالاها یا خدماتی که ثبت شده اند، یا کالاها یا خدماتی که مشابه آنها هستند حمایت می کنند، علامت تجاری ثبت شده شما ممکن است به طور قانونی توسط دیگران برای بازاریابی کالاها یا خدماتی که مربوط به شرکت شما نیست مورد استفاده قرار گیرند.

یک علامت تجاری یا خدماتی، نشانه ای متمایز کننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که بوسیله یک شخص حقیقی، شرکت یا گروهی از اشخاص / شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند. بنابراین اولین کارکرد علامت تجاری متمایز ساختن کالاها یا خدمات یک بنگاه تجاری از دیگری است، اما آن زمان که محصولات و خدمات تحت یک علامت تجاری خاص بتوانند رقبای خود را

از میدان تجارت خارج کند علامت تجاری به جایگاه و کارکرد خودش در تجارت دست یافته است. اینجا است که حمایت مالکیت فکری از علائم تجاری اهمیت ویژه ای پیدا می کند. حمایت از علامت تجاری از طریق ثبت یا استفاده امکان پذیر می باشد، این بستگی به قوانین داخلی کشورها دارد. به هر حال توصیه می شود برای کسب حمایت بهتر و قوی تر، شرکت ها علامت تجاری یا خدماتی خود را در کشور هدف ثبت نمایند. نخست، باید مطمئن شوید که علامت پیشنهادی الزامات حقوقی لازم برای ثبت به عنوان علامت تجاری را دارد. در مواردی که علامت گمراه کننده باشد یا بیانگر ویژگی فقط یکی از محصولات یا خدمات شرکت یا ناقص نظم عمومی و اخلاق حسنه و یا نشان رسمی دولتی باشد امکان دارد اظهارنامه تقاضای علامت تجاری رد شود. همچنین باید علامت تجاری جدید باشد و پیش از این به وسیله شرکت های دیگر در بازار یا بازارهای هدف استفاده نشده باشد. مهم تر از همه، علامت تجاری شما باید به اندازه کافی متمایز باشد تا توسط دفاتر علامت تجاری ملی و خارجی قابل حمایت و قابل ثبت باشد.

۵-۱-۶ مدیریت دارایی های فکری و تبدیل مالکیت فکری به دارایی های منفعت ساز

ایده های «نوآور و خلاق» اساس کسب و کار شرکت های موفق هستند، با این وجود ایده های صرف از ارزش اقتصادی کمی برخوردارند. برای تبدیل ایده های نوآورانه و اختراعات به محصولات رقابتی، مالکیت فکری و بویژه گواهی نامه های اختراع حیاتی است. دستیابی به حقوق انحصاری، تحکیم جایگاه شرکت در بازار، بازگشت سریعتر سرمایه گذاری ها، فرصت لیسانس دهی یا فروش اختراع، افزایش قدرت چانه زنی و ایجاد تصویر مثبت از شرکت، منافع حاصل از ثبت اختراعات است. از طرفی دیگر ثبت اختراع توسط اشخاص دیگر، از دست دادن مزایای اختراع، احتمال برای لیسانس، فروش یا انتقال فناوری، از معایب عدم توجه به ثبت اختراع می باشد. پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در فرآیند دست یابی به حمایت های مالکیت فکری ممکن است با چالش هایی از قبیل کمبود نیروی انسانی متخصص در حوزه مالکیت فکری، بالا بودن هزینه ها به خصوص در فرآیند ثبت اختراعات و عدم برخورداری از دانش کافی در مورد حقوق مالکیت فکری و روش های حمایت از آنها در درون شرکت مواجه باشند. شرکت ها جهت بهره برداری از دانش فنی و خلاقیت خود، باید برای به دست آوردن مالکیت فکری، بهره برداری، پایش و اعمال آن، استراتژی تدوین کنند.

۱- تبدیل مالکیت فکری به عنوان یک دارایی های منفعت ساز

ایده های «نوآور و خلاق» (Innovative and creative) اساس کسب و کار شرکت های موفق هستند، با این وجود ایده های (Ideas) صرف از ارزش اقتصادی کمی برخوردارند. برای اینکه شرکت شما قادر باشد ایده ها را به محصولات و خدمات نوآورانه تبدیل و از آن تحصیل سود نماید، نیازمند توسعه و تجاری سازی موفق آنها است. برای تبدیل ایده های نوآورانه و اختراعات به محصولات رقابتی، مالکیت فکری (به طور خاص گواهی نامه های اختراع) حیاتی است، چراکه باعث افزایش قابل توجه حاشیه های سود شرکت شما خواهد شد. همچنین پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان می توانند با استفاده از اعطای گواهی نامه های اختراعات و فروش آن ها از طریق قراردادهای لیسانس (حق امتیاز) به شرکت های دیگر که توانایی و ظرفیت لازم برای تجاری سازی آنها را دارند، سود ببرند. چنین کاری علاوه بر اینکه موجب کاهش هزینه های جاری شرکت های دانش بنیان می شود، می تواند بدون سرمایه گذاری هنگفت برای تجاری سازی، موجب کسب درآمد شود، مانند کسب درآمد حاصل از فروش اختراع یا اختراعات کارکنان شرکت تان به طرف ثالث.

ضرورت ثبت اختراعات و منافع آن

الف) حقوق انحصاری: گواهی نامه ی ثبت اختراع، برای شرکت و اشخاص حقوق انحصاری فراهم می کند. با به دست آوردن گواهی نامه های ثبت اختراع، معمولاً شرکت شما اجازه ی استفاده و بهره برداری انحصاری از اختراع را برای یک دوره ۲۰ ساله از تاریخ ثبت اظهارنامه اختراع می دهد.

ب) تحکیم جایگاه شرکت در بازار: به واسطه این حقوق انحصاری، شرکت قادر خواهد بود تا دیگران را از استفاده غیرمجاز تجاری اختراع تان بازدارد. از این طریق رقابت کم تر می شود و شرکت خودش را به عنوان تنها بازیگر برتر در بازار مطرح می کند.

ج) بازگشت سریع تر سرمایه گذاری ها: با سرمایه گذاری مقدار قابل توجهی پول و صرف زمان در توسعه محصولات نوآورانه، شرکت شما قادر خواهد بود که زیر چتر حقوق انحصاری این محصولات، آنها را تجاری سازی نماید و سرمایه هزینه شده را بازگشت دهد.

د) فرصت لیسانس دهی یا فروش اختراع: در صورتی که شما تمایلی به بهره برداری تجاری از گواهی نامه ثبت اختراع خودتان نداشته باشید، می توانید آن را به صورت کامل بفروشید و یا لیسانس حق بهره برداری تجاری آن را به شرکت دیگری واگذار نمایید و از طریق آن برای شرکت خودتان درآمدزایی نمایید.

ه) افزایش قدرت چانه زنی: اگر شرکت شما در حال تلاش برای به دست آوردن حق انحصاری اختراعات ثبت شده ی دیگران از طریق قرارداد لیسانس است، سبب دارایی های فکری شما (اختراعات ثبت شده به نام شرکت شما) می تواند قدرت چانه زنی شما در مذاکرات تجاری را افزایش دهد. بر این اساس است که گواهی نامه های ثبت اختراع شرکت شما در فرایند مذاکره از طریق یک موافقت نامه لیسانس متقابل (Cross Licensing Arrangement)، می تواند منفعت قابل توجهی را برای شرکت شما به ارمغان آورد، به طوری که حقوق ثبت اختراع می تواند میان شرکت شما و شرکت دیگر مبادله شود.

و) تصویر مثبت برای شرکت شما: شرکای تجاری، سرمایه گذاران و سهام داران ممکن است دارایی های فکری (تعداد اختراعات ثبت شده) شرکت را دلیلی بر بالا بودن سطح توانمندی ها و ظرفیت های تخصصی و فناورانه شرکت شما مورد توجه قرار دهند که خود می تواند برای جذب سرمایه گذاری ها و تأمین مالی بیشتر، یافتن شرکای تجاری و افزایش ارزش بازار شرکت شما مفید باشد.

لازم به ذکر است که در بسیاری از موارد، جایی که شرکت صرفاً کالاهای موجود خود را بهبود داده است و بهبودهای انجام شده ابداعی نبوده و قابلیت ثبت به عنوان یک اختراع را ندارند. در این صورت حقوق مدل های کاربردی (Utility Model) میتواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای ثبت اختراع باشد. البته به شرطی که در کشور موردنظر زیرساخت های حقوقی پیش بینی شده باشد (در قانون مالکیت فکری ایران، حمایت از مدل های کاربردی (مدل ها مصرفی یا اختراعات کوچک) پیش بینی نشده است. و غالباً مدل های کاربردی تحت عنوان اختراع در کشور ثبت می شود). در مواردی نیز ممکن است شرکت تصمیم بگیرد نوآوری های شرکت را به عنوان اسرار تجاری محافظت نماید و از ثبت اختراع آن خودداری نماید که در این صورت لازم است شرکت اقدامات مناسبی را برای حفظ اطلاعات محرمانه اتخاذ نماید.

مضرّات عدم توجّه به ثبت اختراع

الف) هر شخص دیگری می تواند آن اختراع را ثبت کند: در خیلی از کشورها به استثناء ایالات متّحده امریکا، اولین شخص یا اولین مؤسسه ای که برای ثبت یک اختراع اقدام قانونی نماید، حق تقدّم بر ثبت اختراع را خواهد یافت. این بدین معنی است که اگر اختراع تان یا اختراع کارمندان شرکت تان را ثبت نکنید، هر شخص دیگری کسی که امکان دارد اختراعی مشابه یا معادل اختراع شما را بعداً توسعه داده باشد می تواند آن را ثبت نماید و به-طور قانونی شرکت شما را از بازار محصولات این اختراع محروم نماید و فعالیت های توسعه ای شرکت شما را با مشکل مواجه نماید (فعّالیت شما را محدود نماید) تا جایی که از نظر قانونی شرکت شما بایستی برای استفاده ی مجاز از این اختراع، حق الزّحمه لیسانس را به آن فرد یا شرکت پرداخت نماید.

ب) رقبا مزیت اختراع را از شما خواهند ربود: اگر محصولی از شرکت شما در بازار رقابتی موقّق شود، بسیاری از شرکت های رقیب را وسوسه خواهد نمود تا محصولی مشابه محصول شما را بدون اجازه شما تولید کند و از آن به صورت غیرقانونی

استفاده نماید. شرکت های بزرگتر ممکن است این مزیت اقتصادی شما را با جایگزین کردن محصول ارزان تر و کامل تر به بازار عرضه نماید، این موضوع می تواند بازار و سهم شرکت شما را به طور قابل توجهی کاهش دهد. حتی شرکت های رقیب خیلی کوچک هم می توانند محصول مشابه محصول شرکت شما را تولید کنند که غالباً با قیمت پایین تر آن را به فروش می رسانند، به طوری که بازار موجود جبران هزینه های تحقیق و توسعه ای شما را نمی دهد.

ج) احتمال برای لیسانس، فروش یا انتقال فناوری شدیداً به تأخیر می افتد: بدون حقوق مالکیت فکری، امکان انتقال فناوری اگر ناممکن نباشد بسیار مشکل خواهد بود. مالکیت حقوقی یک فناوری متضمن انتقال فناوری است که می تواند به تنهایی و به طور مؤثری از طریق حمایت از حقوق مالکیت فکری مناسب به دست آید. از این گذشته هر کجا که مذاکراتی برای انتقال فناوری معینی مطرح شود، بدون حمایت مالکیت فکری در فناوری مورد بحث، طرفین معامله برای آشکارسازی اختراع خودشان اعتماد کافی نخواهند داشت. بنابراین برای به دست آوردن فناوری از طریق لیسانس، حمایت از مالکیت فکری (خصوصاً حمایت از ثبت اختراع)، ضروری خواهد بود.

چالش های کسب مالکیت های فکری

در هزاره جدید دارایی های فکری، ارزشمندترین دارایی شرکت ها محسوب می شوند. بطوریکه مالکیت دارایی های فکری در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می شود. بهر حال ممکن است که پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در فرآیند دست یابی به حمایت های مالکیت فکری با چالش هایی مواجه شوند این چالش ها عبارتند از:

کمبود نیروی انسانی متخصص در حوزه مالکیت فکری، برای مثال، در جستجوهای مقدماتی و فرآیندهای دیگری که باید پیش از ثبت مالکیت فکری انجام شود.

بالا بودن هزینه ها به خصوص در فرآیند ثبت اختراعات. این هزینه ها می تواند با احتساب هزینه های مربوط به ترجمه اسناد و حق الزحمه های مربوط به وکلا و مؤسسات مالکیت فکری نیز بالاتر برود.

برخوردار نبودن از دانش کافی در مورد حقوق مالکیت فکری و روش های حمایت از آنها در درون شرکت.

مدیریت دارایی های فکری و استراتژیهای حاکم بر آن

در بحث مدیریت دارایی های فکری به موضوع دست یابی صحیح به حقوق مالکیت فکری از طریق دفاتر ملی مالکیت فکری پرداخته می شود. حقوق مربوط به اختراع و علائم تجاری به تنهایی ارزشمند نیست، مگر از آنها به صورت مناسبی بهره برداری شود. از این گذشته، ممکن است بخشی از دارایی های فکری ارزشمند یک شرکت نیازی به ثبت نداشته باشد، بلکه مستلزم اقدامات حمایتی دیگر باشد (به عنوان مثال، موافقت نامه های محرمانگی).

مؤسساتی که درصدد هستند از دانش فنی و خلاقیت خود حداکثر بهره را ببرند، باید استراتژی مالکیت فکری مناسبی در خصوص کسب و کار خود تدوین و آن را با استراتژی کلی کسب و کار شرکت هم خوان کنند. به عبارتی، باید در هنگام تدوین طرح کسب و کار و استراتژی بازاریابی خود به موضوع مالکیت فکری توجه کنند. یک استراتژی اساسی مالکیت فکری حداقل شامل موارد ذیل است:

استراتژی برای به دست آوردن مالکیت فکری

محصولات یا خدمات به تنهایی ممکن است توسط اشکال گوناگونی از حقوق مالکیت فکری (که قلمروهای مختلف آن محصولات یا خدمات را تحت پوشش قرار می دهد) مورد حمایت قرار گیرند. شرکت دانش بنیان باید مجموعه ای از بهترین حقوق حمایتی را بررسی نماید و تلاش کند که هر چه سریع تر همه این حقوق را به دست آورد. شرکت های دانش بنیان باید توجه داشته باشند که تشکیل یک سهام جامع مالکیت فکری می تواند یک سرمایه گذاری اساسی برای شرکت باشد. این موضوع

به خصوص در مورد اختراعات دارای اهمیت است. از این رو، شرکت های دانش بنیان باید با دقت زیاد و به صورت موردی هزینه ها و منافع ثبت اختراعات را مورد ارزیابی قرار دهند و استراتژی یا برنامه مناسبی برای دست یابی به اختراعاتی که متناسب با توانایی مالی و فرصت های بازار است، تدوین کنند.

استراتژی برای بهره برداری از مالکیت فکری

دارایی های فکری می توانند به روش های گوناگونی مورد بهره برداری قرار گیرند؛ از جمله این روش ها عبارتند از: تجاری سازی محصولات و خدمات حمایت شده مالکیت فکری از طریق موافقت نامه های حق امتیاز (لیسانس) و

فرانشیز؛

فروش دارایی های فکری به شرکت های دیگر؛

سرمایه گذاری های مشترک؛

استفاده از موافقت نامه های لیسانس متقابل مالکیت های فکری برای دست یابی به فناوری شرکت های دیگر؛

استفاده از مالکیت فکری برای به دست آوردن هزینه های مالی مربوط به کسب و کار (ضمانت، وثیقه و...)

بنابراین، پژوهشگران و شرکت ها باید به صورت موردی تصمیم گیری کنند که چگونه می توانند از دارایی های فکری خود در سطوح داخلی و بین المللی حداکثر بهره برداری را به عمل آورند.

استراتژی برای پایش مالکیت فکری

استفاده منظم از پایگاه های اطلاعاتی (یکی از پایگاه های اطلاعاتی سودمند برای پایش اختراعات ثبت شده، پایگاه Qpat و Orbit می باشد که در مقالات بعدی توضیح داده خواهد شد). مربوط به اختراعات و علایم تجاری برای شرکت ها بسیار سودمند است. برخی منافع به شرح ذیل است:

برای دست یافتن به تحولات فنی و فناوری های جدید، برای شناسایی شرکاء یا تأمین کنندگان جدید در قراردادهای حق امتیاز، فرصت های بازاری جدید، پایش فعالیت های رقباء، شناسایی نقض کنندگان احتمالی، اجتناب از نقض حقوق رقابتی.

استراتژی برای اعمال مالکیت فکری

به دلیل بالا بودن هزینه های مربوط به برخی از اختلافات مربوط به مالکیت فکری و به خاطر ضررهایی که ممکن است در اثر وجود کالاهای تقلبی در بازار به وجود آید، تدوین استراتژی شفاف برای اعمال مالکیت فکری شرکت حیاتی است.

بحث و نتیجه گیری:

ایده های «نوآور و خلاق» صرف از ارزش اقتصادی کمی برای شرکت ها برخوردارند. تبدیل ایده ها به محصولات و خدمات نوآورانه و کسب سود، نیازمند توسعه و تجاری سازی موفق آنها است. برای تبدیل ایده های نوآورانه و اختراعات به محصولات رقابتی، مالکیت فکری و بویژه گواهی نامه های اختراع حیاتی است. دستیابی به حقوق انحصاری، تحکیم جایگاه شرکت در بازار، بازگشت سریع تر سرمایه گذاری ها، فرصت لیسانس دهی یا فروش اختراع، افزایش قدرت چانه زنی و ایجاد تصویر مثبت از شرکت، نشان دهنده ضرورت ثبت اختراعات و منافع حاصل از آن است. از طرفی دیگر ثبت اختراع توسط اشخاص دیگر، از دست دادن مزایای اختراع، احتمال برای لیسانس، فروش یا انتقال فناوری، از معایب عدم توجه به ثبت اختراع می باشد. پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در فرآیند دست یابی به حمایت های مالکیت فکری ممکن است با چالش هایی از قبیل کمبود نیروی انسانی متخصص در حوزه مالکیت فکری، بالا بودن هزینه ها به خصوص در فرآیند ثبت اختراعات و عدم برخورداری از دانش کافی در مورد حقوق مالکیت فکری و روش های حمایت از آن ها در درون شرکت مواجه باشند. حقوق مربوط به اختراع و علایم تجاری به تنهایی ارزشمند نیست، مگر از آنها به صورت مناسبی بهره برداری شود. مؤسسه ای که درصدد هستند از دانش فنی و خلاقیت خود حداکثر بهره را ببرند، باید استراتژی مالکیت فکری مناسبی در خصوص کسب و کار خود

تدوین و آن را با استراتژی کلی کسب و کار شرکت هم خوان کنند. این استراتژی حداقل شامل استراتژی برای به دست آوردن مالکیت فکری، استراتژی برای بهره برداری از مالکیت فکری، استراتژی برای پایش مالکیت فکری و استراتژی برای اعمال مالکیت فکری می باشد.

۵-۱-۷ قوانین و معاهدات بین المللی و داخلی در زمینه حقوق مالکیت فکری

از دو قرن پیش تمایل کشورها برای متحدالشکل کردن قوانین داخلی و بین المللی در زمینه حمایت از مقولات مربوط به مالکیت فکری افزایش یافت و این مسئله را می توان نتیجه شکست نمایشگاه بین المللی اختراعات و ابداعات وین ۱۸۷۳ دانست. به دنبال این اتفاق، چند کنگره برگزار شد و نهایتاً کنوانسیون پاریس به تصویب رسید که سرآغاز تدوین مقررات بین المللی در حوزه مالکیت فکری شد. کنوانسیون برن در سال ۱۸۸۶ و کنوانسیون رم در سال ۱۹۶۱ برای حمایت از حقوق مالکیت ادبی و هنری به امضا رسید. برای حمایت از حقوق مالکیت صنعتی، کنوانسیون پاریس در سال ۱۸۸۳، معاهده همکاری ثبت اختراع در سال ۱۹۷۰ و موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری یا تریپس منعقد شد. در کشور ایران، اولین قانون مربوط به مالکیت صنعتی در سال ۱۳۰۴ تصویب شد. در سال ۱۳۱۰ قانون مربوط به ثبت علائم و اختراعات، در سال ۱۳۸۳ قانون مربوط به حمایت از نشانه های جغرافیایی و در سال ۱۳۸۶ قانون ثبت اختراعات، علائم تجاری و طرح های صنعتی وضع شد. همچنین قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان در سال ۱۳۴۸ و قانون حمایت از حقوق پدید آورندگان نرم افزارهای رایانه ای در سال ۱۳۷۹ به تصویب رسید. سازمان جهانی مالکیت فکری در سال ۱۹۷۰ تاسیس و در سال ۱۹۷۴، به یکی از سازمان های تخصصی سازمان ملل تبدیل شد.

معاهدات، کنوانسیون ها و مقررات بین المللی حقوق مالکیت فکری

از دو قرن پیش تمایل کشورها برای متحدالشکل کردن قوانین داخلی و بین المللی در زمینه حمایت از مقولات مربوط به مالکیت فکری افزایش یافت و این مسئله را می توان نتیجه شکست نمایشگاه بین المللی اختراعات و ابداعات وین ۱۸۷۳ دانست، به علت عدم حمایت کافی از اختراعات خارجی ارائه شده در نمایشگاه، مهمانان خارجی تمایل به نمایش محصولات خود نشان ندادند، و با وجودی که اغلب کشورها تمایل بسیاری برای انتقال فناوری های جدید داشتند، عملاً نمایشگاه اختراعات وین با شکست مواجه شد. به دنبال کنگره ای که در پی نمایشگاه در وین برگزار شد، کنگره دیگری در پاریس در ۱۸۷۸ برگزار گردید و پیش نویسی را تهیه کرد که پیشنهاد نمود اتحادیه های بین المللی برای حمایت از مالکیت صنعتی تشکیل شود، این پیشنهاد به همراه تعدادی دعوت نامه از سوی دولت فرانسه برای کشورهای شرکت کننده در کنگره پاریس ارسال شد، در سال ۱۸۸۳ کنفرانس دیگری در پاریس برگزار شد که منجر به پذیرش نهایی و امضای کنوانسیون پاریس شد. و این سرآغاز تدوین مقررات بین المللی در حوزه مالکیت فکری شد. مقررات و قواعد بین المللی تنها برای کشورهای الزام آور است که به این کنوانسیون ها پیوسته اند. در ادامه به عناوین و زمان ایجاد معاهدات بین المللی مرتبط با مالکیت فکری به تفکیک اشاره شده است که برخی از مهم ترین و موثرترین آنها تشریح می شوند :

کنوانسیون هایی که برای حمایت از حقوق مالکیت ادبی و هنری ایجاد شده اند

کنوانسیون برن

کنوانسیون برن (Bern Convention) برای حمایت از آثار ادبی و هنری در سال ۱۸۸۶ در برن سوئیس ایجاد شد و هدف آن ارائه استانداردهای حمایت از آثار ادبی و هنری می باشد. در مورد آثار، حمایت باید شامل هرگونه محصول ادبی، علمی و هنری صرف نظر از شکل یا نحوه ارائه آن باشد. بر اساس کنوانسیون برن حقوق زیر از حقوق انحصاری مولف هستند: حق ترجمه، اقتباس و تنظیم اثر، اجرای عمومی، قرائت عمومی، عرضه عمومی، پخش رادیو تلویزیونی، حق تکثیر و حق استفاده از اثر برای تولید یک اثر سمعی بصری .

مدت حمایت از آثار بر اساس این کنوانسیون نیز به این ترتیب است که تا ۵۰ سال بعد از مرگ مولف اثر مورد حمایت قرار دارد و برای آثاری که پدیدآورنده آن مشخص نیست ۵۰ سال از در معرض دسترس عموم قرار گرفتن می باشد. برای آثار عکاسی و هنرهای کاربردی این مدت ۲۵ است. ایران تاکنون به این کنوانسیون پیوسته است.

کنوانسیون رم

کنوانسیون رم (Rom Convention) برای حمایت از اجراکنندگان، تولیدکنندگان آثار صوتی و سازمان های پخش رادیو تلویزیونی در سال ۱۹۶۱ منعقد شد. هدف این کنوانسیون، حمایت از آثار و برنامه های اجراکنندگان، تولیدکنندگان آثار صوتی و سازمان های پخش رادیو تلویزیونی است. این کنوانسیون یک دوره ۲۰ ساله حمایت را برای افراد فوق نسبت به ضبط، اجرا و پخش رادیو تلویزیونی ارائه می کند و صرفاً کشورهایی می توانند در این کنوانسیون عضو شوند که پیش از این به کنوانسیون برن پیوسته باشند.

کنوانسیون هایی که برای حمایت از حقوق مالکیت صنعتی ایجاد شده اند

کنوانسیون پاریس

کنوانسیون پاریس (Paris Convention) در حوزه مالکیت صنعتی و در سال ۱۸۸۳ توسط یازده کشور پیشرفته آن زمان در پاریس به امضا و توافق کشورها رسید. هم اکنون این کنوانسیون بیش از ۱۸۰ عضو دارد که ایران هم در سال ۱۳۳۷ مفاد این کنوانسیون را پذیرفت. این کنوانسیون به اکثر مصادیق مالکیت صنعتی از جمله حق اختراع، علائم تجاری، طرح های صنعتی مدل های مصرفی و نشان مبدا جغرافیایی مربوط می شود. هدف کنوانسیون پاریس ایجاد نظامی برای مخترعین است تا بتواند از اختراع آنها در سطح بین المللی حمایت کند. در مفاد این کنوانسیون اشاره دارد که بر طبق «اصل رفتار ملی»، در ثبت مالکیت فکری و نیز اقامه دعوا هیچ تفاوتی بین شهروندان کشورهای عضو وجود نداشته و در دادگاه ها برخورد یکسانی بین مخترعین کشورهای عضو به عمل خواهد آمد. کنوانسیون پاریس در سال ۱۸۸۳ منعقد شد و بعداً در بروکسل (۱۹۰۰)، واشنگتن (۱۹۱۱)، لاهه (۱۹۲۵)، لندن (۱۹۳۴)، لیسبون (۱۹۵۸) و استکهلم (۱۹۶۷) مورد بازنگری قرار گرفت. کنوانسیون پاریس در سال ۱۹۷۹ اصلاح شد.

معاهده همکاری ثبت اختراع

با توجه به «اصل قلمروی سرزمینی» بودن در ثبت اختراعات، مخترع بایستی اختراعات خود را در کشورهایی که در آن مشتری و یا رقیب جدی وجود دارد، ثبت نماید. از این رو با ثبت اختراع در یک کشور، آن اختراع فقط در کشور محل ثبت مورد حمایت قرار گرفته و در دیگر کشورها هیچ تضمینی برای عدم کپی برداری از آن وجود ندارد. در این بین، معاهده همکاری ثبت اختراع (Patent Cooperation Treaty or PCT) این امکان را برای مخترع کشورهای عضو فراهم می آورد که درخواست فقط یک اظهارنامه یا تقاضانامه «بین المللی»، با یک زبان مشترک و به طور هم زمان برای تشکیل پرونده ثبت اختراع در تعداد زیادی از کشورها اقدام نماید. لازم به ذکر است که حق تقدم مخترع بر اساس این معاهده ۳۰ ماه بوده و مخترع در این فاصله بخوبی می تواند در اقدامات بازاریابی اختراع خود تلاش نماید. این معاهده در سال ۱۹۷۰ منعقد شد و در سال های ۱۹۷۹ و ۱۹۸۴ اصلاح گردید و هم اکنون ۱۴۵ کشور عضو این معاهده می باشند. همچنین ایران در چند سال اخیر عضویت معاهده را پذیرفته است ولی به دلیل آماده نبودن زیرساخت ها و بسترهای اجرایی آن، هنوز اجرایی نشده است.

موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری (تریپس)

از دهه ۱۹۷۰، با توجه به نقایص کنوانسیون ها و موافقت نامه های قبلی و عدم وجود یک ساز و کار اجرایی موثر در آنها باعث مطرح شدن حقوق مالکیت فکری از سوی کشور های توسعه یافته در مذاکرات دور اروگوئه در قالب موافقت نامه عمومی تعرفه و تجارت «گات» شد که سر انجام به تصویب «موافقت نامه جنبه های تجاری مالکیت فکری»، تریپس (Trips) منجر

گردید. اجرای این موافقت نامه از سال ۱۹۹۵ آغاز شده است. موافقت نامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس) یکی از اجزای تفکیک ناپذیر سند نهایی دور اروگوئه (Uruguay Round) و یکی از سه رکن موافقت نامه های سازمان جهانی تجارت (WTO) شامل موافقت نامه های مربوط به تجارت کالا، خدمات و مالکیت فکری) است. این موافقت نامه جامع ترین سند بین المللی در مورد حقوق مالکیت فکری است و حوزه هایی مثل حق مولف (کپی رایت) و حقوق جانبی، علائم تجاری، علائم جغرافیایی، طرح های صنعتی، حق اختراع، طرح های ساخت مدارهای یکپارچه و اسرار تجاری را در بر می گیرد.

دیگر معاهدات بین المللی در حوزه حمایت از مالکیت صنعتی

دیگر معاهدات بین المللی در حمایت از مالکیت صنعتی عبارتند از: موافقتنامه مادرید برای مقابله با علائم مبدا تقلبی یا گمراه کننده در مورد کالاها (۱۸۹۱)، موافقت نامه مادرید درباره ثبت بین المللی علائم (۱۸۹۱)، موافقت نامه لاهه درباره سپرده گذاری بین المللی طرح های صنعتی (۱۹۲۵)، موافقت نامه لیسبون برای حمایت از علائم منبع و ثبت بین المللی آنها (۱۹۵۸)، موافقت نامه نیس درباره طبقه بندی بین المللی کالاها و خدمات برای ثبت علائم (۱۹۵۷)، موافقت نامه لوکارنو درباره طبقه بندی بین المللی طرح های صنعتی (۱۹۶۸)، موافقت نامه وین درباره طبقه بندی بین المللی عناصر تصویری علائم (۱۹۷۳)، معاهده قانون علائم تجاری (۱۹۹۴) (TLT)، موافقت نامه استراسبورگ درباره طبقه بندی بین المللی حق اختراع (۱۹۷۱)، معاهده بوداپست درباره شناسایی بین المللی سپرده گذاری میکرو ارگانیسم ها در رابطه با حق اختراع (۱۹۷۷).

۲- وضعیت قوانین و مقررات مالکیت فکری در ایران

در قانون گذاری داخلی در ایران، اولین قانون مربوط به مالکیت صنعتی در سال ۱۳۰۴ تصویب شد، در سال ۱۳۱۰ قانون مربوط به ثبت علائم و اختراعات در ۵۱ ماده به تصویب مجلس وقت رسید. قانون ثبت اختراعات، علائم تجاری و طرح های صنعتی در آخرین روزهای سال ۱۳۸۶ از تصویب مجلس شورای اسلامی گذشت و بعد از پنج سال اجرای آزمایشی در شرف بازنگاری قرار خواهد گرفت، مهجورترین حق از میان حقوق مالکیت فکری در ایران مربوط به حقوق مالکیت ادبی و هنری است در سال ۱۳۴۶ وزارت فرهنگ و هنر وقت لایحه حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان را تهیه و در آبان ماه ۱۳۴۷ تقدیم مجلس کرد که در سال ۱۳۴۸ به تصویب شورای ملی رسید. این قانون از هر جهت جدید و مترقی بود. قانون حمایت از حقوق پدید آورندگان نرم افزارهای رایانه ای، در سال ۱۳۷۹ توسط مجلس به تصویب رسید. که حقوق پدید آورندگان به مدت ۳۰ سال حمایت می شود. در سال ۱۳۸۳ هم مجلس شورای اسلامی قانون مربوط به حمایت از نشانه های جغرافیایی را تصویب کرد.

در عرصه بین المللی، ایران در سال ۱۳۳۷ به کنوانسیون پاریس برای حمایت از مالکیت صنعتی پیوست و در سال ۱۳۷۷ آخرین اصلاحات آن را پذیرفت، در سال ۱۳۸۰ اساسنامه سازمان جهانی مالکیت فکری را پذیرفت و عضو این سازمان شد، در سال ۱۳۸۲ به موافقت نامه و پروتکل مادرید در رابطه با ثبت بین المللی علائم تجاری و در سال ۱۳۸۳ موافقتنامه مادرید در مورد جلوگیری

از نصب نشانه های منبع غیرواقعی یا گمراه کننده بر روی کالا و همچنین موافقت نامه لیسبون در مورد حمایت از اسامی مبدا و ثبت بین المللی آنها ملحق شد. بصورت خلاصه تاریخ نگار مالکیت فکری در ایران به شرح ذیل می باشد:

۱۳۰۴- تدوین قانون مالکیت علائم و تصویب قانون ثبت علائم تجاری ایران

۱۳۰۵- تأسیس اداره ثبت علائم در ایران تحت نظر وزارت فلاحه، تجارت و فوائد عامه

۱۳۰۷- چاپ علائم در مجله فلاحه به ترتیب شماره ثبت

۱۳۰۹- استقرار اداره ثبت علائم در وزارت اقتصاد ملی و چاپ علائم در مجله اقتصاد ملی

۱۳۱۰- تصویب قانون اختراعات و حمایت از اختراع و علائم تجاری در ایران و نسخ قانون سال ۱۳۰۴ (بر اساس این قانون

ثبت علائم و اعطای گواهینامه اختراع به وزارت دادگستری محول شد).

۱۳۲۷- تشکیل اداره ثبت شرکتها و علائم تجاری و اختراعات زیر نظر اداره کل ثبت اسناد و املاک

۱۳۳۷- تصویب آیین نامه اصلاحی اجرایی سال ۱۳۱۰ برای انطباق بیشتر با معاهده پاریس

۱۳۳۸- الحاق ایران به معاهده پاریس

۱۳۴۰- تغییر نام اداره ثبت شرکتها و علائم تجاری به اداره ثبت شرکتها و مالکیت صنعتی

۱۳۵۲- تغییر نام اداره کل ثبت اسناد و املاک به سازمان ثبت اسناد و املاک کشور و همچنین تغییر نام اداره ثبت شرکتها

و مالکیت صنعتی به اداره کل ثبت شرکتها و مالکیت صنعتی

۱۳۷۷- پذیرش اصلاحات معاهده پاریس

۱۳۸۰- الحاق ایران به سازمان جهانی مالکیت فکری

۱۳۸۲- الحاق ایران به موافقتنامه و پروتوکل مادرید در مورد ثبت بین المللی علائم تجاری کالا و خدمات

۱۳۸۳- الحاق ایران به معاهده لیسبون در مورد ثبت بین المللی نشانه های جغرافیایی و نشانه های مبدأ کالا

آشنایی با سازمان جهانی مالکیت فکری

ریشه سازمان جهانی مالکیت فکری (World Intellectual Property Organization or WIPO) به سال ۱۸۸۳

یعنی زمانیکه یوهانس برامز سومین سمفونی خود را می ساخت، رابرت لوئیس استیونسون "جزیره گنج" را می نوشت و جان و امیلی روبلینگ ساخت پل بروکلین نیویورک را تکمیل می کردند بر می گردد.

همانطور که بیان شد کنوانسیون پاریس برای حمایت از حقوق مالکیت فکری در سال ماه مارس ۱۸۸۳ در پاریس به امضا رسید. این کنوانسیون در سال ۱۸۸۴ با ۱۴ کشور عضو و با تاسیس یک دفتر بین المللی (International Bureau) جهت انجام وظایف اداری، به اجرا در آمد. در سپتامبر ۱۸۸۶ برای حمایت از مالکیت آثار ادبی و هنری، کنوانسیون برن به تصویب رسید. مشابه با کنوانسیون پاریس، دفتر بین المللی مربوط به کنوانسیون برن نیز تاسیس شد. در سال ۱۸۹۳ دو دفتر کوچک مذکور در هم ادغام شد و یک سازمان بین المللی به نام دفتر بین المللی برای حمایت از مالکیت فکری یا BIRPI بوجود آمد. مقر این سازمان کوچک در برن کشور سوئیس واقع شده بود. در سال ۱۹۶۰، این سازمان از برن به ژنو منتقل شد تا به سایر سازمان های بین المللی در این شهر نزدیک تر باشد. یک دهه بعد یعنی در سال ۱۹۷۰ به دنبال اجرای کنوانسیون تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری، با انجام اصلاحات ساختاری و اداری، BIRPI به وایپو تبدیل شد. اندکی بعد در سال ۱۹۷۴، وایپو به یکی از سازمان های تخصصی سازمان ملل تبدیل شد. هم اکنون ۱۸۵ کشور در این سازمان عضویت دارند.

سازمان جهانی مالکیت فکری، دو هدف اصلی را دنبال می کند: هدف اول ارتقای حمایت از مالکیت فکری در سراسر جهان از طریق همکاری بین دولت ها و در صورت لزوم با همکاری سایر سازمان های بین المللی است و هدف دوم وایپو ایجاد همکاری اداری بین اتحادیه های تاسیس شده به وسیله معاهدات تحت نظر وایپو است. به جز موافقت نامه تریپس، وایپو کلیه کنوانسیون هایی را که به آنها اشاره شد در بر می گیرد.

وایپو برای تحقق اهدافش، علاوه بر انجام وظایف اداری اتحادیه های مذکور این اقدامات را نیز انجام می دهد: اقدامات تجویزی یا هنجار آفرینی از طریق وضع استانداردهایی برای حمایت از مالکیت فکری، اجرای برنامه های اعطای کمک های فنی و حقوقی به کشورها در زمینه مالکیت فکری، اقدامات مربوط به طبقه بندی و یکسان سازی بین المللی در زمینه مستندسازی حق اختراع، علائم تجاری و طرح های صنعتی، اقدامات ثبتی نظیر ارائه خدمات مربوط به تقاضانامه های ثبت اختراع، علائم تجاری و طرح های صنعتی .

وایپو از طریق سه رکن مجمع عمومی (WIPO General Assembly)، کنفرانس (WIPO Conference) و

کمیته هماهنگی (WIPO Coordination Committee) به وظایف و برنامه های خود عمل می کند. و منابع مالی خود را

از طریق دریافت حق عضویت اعضا و نیز دریافت وجه پرداختی توسط اشخاص خصوصی که از خدمات ثبتی واپو بهره می برند تامین می کند. مقر اصلی سازمان مالکیت فکری در شهر ژنو قرار دارد، واپو در مقر اصلی سازمان ملل در نیویورک نیز یک دفتر دارد. با تصویب مجلس شورای اسلامی، ایران از سال ۱۳۸۰ به عضویت این سازمان بین المللی درآمده است.

بحث و نتیجه گیری:

تصویب کنوانسیون پاریس در سال ۱۸۸۳، سرآغاز تدوین مقررات بین المللی در حوزه مالکیت فکری شد. این کنوانسیون به اکثر مصادیق مالکیت صنعتی از جمله حق اختراع، علائم تجاری، طرح های صنعتی مدل های مصرفی و نشان مبدا جغرافیایی مربوط می شود. هدف کنوانسیون پاریس ایجاد نظامی برای مخترعین است تا بتواند از اختراع آنها در سطح بین المللی حمایت کند. برای حمایت از حقوق مالکیت صنعتی، علاوه بر کنوانسیون پاریس، معاهده همکاری ثبت اختراع در سال ۱۹۷۰ و موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری یا تریپس و سایر معاهدات بین المللی منعقد شد. همچنین کنوانسیون برن در سال ۱۸۸۶ و کنوانسیون رم در سال ۱۹۶۱ برای حمایت از حقوق مالکیت ادبی و هنری به امضا رسید. هدف از کنوانسیون برن ارائه استانداردهای حمایت از آثار ادبی و هنری می باشد. با ادغام دفاتر کنوانسیون پاریس و برن در سال ۱۸۹۳، یک سازمان بین المللی به نام دفتر بین المللی برای حمایت از مالکیت فکری یا BIRPI بوجود آمد. سرانجام در سال ۱۹۷۰، با انجام اصلاحات ساختاری و اداری، BIRPI به سازمان جهانی مالکیت فکری تبدیل شد. اندکی بعد در سال ۱۹۷۴، واپو به یکی از سازمان های تخصصی سازمان ملل تبدیل شد. سازمان جهانی مالکیت فکری به دنبال ارتقای حمایت از مالکیت فکری در سراسر جهان از طریق همکاری بین دولت ها و در صورت لزوم با همکاری سایر سازمان های بین المللی و ایجاد همکاری اداری بین اتحادیه های تاسیس شده به وسیله معاهدات تحت نظر واپو است. در کشور ایران نیز، با تصویب قانون مربوط به مالکیت صنعتی در سال ۱۳۰۴، قانونگذاری در زمینه مالکیت فکری آغاز شد. بطوریکه در سال های بعد قوانینی در زمینه سایر مقوله های مالکیت فکری به تصویب رسید. همچنین ایران به کنوانسیون پاریس پیوسته است و از اعضای سازمان جهانی مالکیت فکری می باشد.

۵-۱-۸ پتنت یا حق ثبت اختراع و شرایط چهارگانه آن

واژه پتنت از کلمه لاتین *patere* آمده است. اولین سیستم غیررسمی پتنت یا ثبت اختراع در ایتالیای زمان رنسانس از طریق شیشه کاران برای حفظ اسرار و مهارت های شغلی شان در مقابل کارگران محلی به سراسر اروپا معرفی شد. به تدریج حق اختراع در قوانین برخی دیگر از کشورها به رسمیت شناخته شد. بر اساس تعریف سازمان جهانی مالکیت فکری، پتنت حقی انحصاری است که در قبال اختراع انجام شده به مخترع یا نماینده قانونی او اعطا می شود. با این حمایت قانونی، اختیار بهره برداری (تولید، استفاده، فروش و صادرات) یک اختراع به صاحب آن در محدوده زمانی خاصی (عمدتاً ۲۰ سال) داده می شود. بطور خلاصه می توان گفت که فلسفه حق اختراع، بهره برداری و بکارگیری اختراعات، خارج نمودن فناوری های مرتبط با اختراع از حالت مخفی و تضمین حقوق مادی و معنوی مخترع است. هر ایده و ابتکار جدید به شرطی بر اساس قانون ثبت اختراع، قابل ثبت می باشد که شرایط چهارگانه جدید بودن، گام ابتکاری، کاربرد صنعتی و افشاء اختراع را داشته باشد.

تاریخچه ثبت اختراع

واژه پتنت از کلمه لاتین *patere* آمده است که به معنای تحت نظارت عمومی قرار دادن است. در حقیقت پتنت خلاصه عبارت *letters patent* است. این نامه ها توسط پادشاهان در قرون وسطی استفاده می شده است تا حقوق و امتیازاتی را به دیگران تفویض کنند. این نامه ها با نشان سلطنتی برای کسانی که آن را دریافت می کردند به عنوان یک مدرک به شمار می آمده است. گرچه سیستم های اولیه گواهی ثبت اختراع را نمی توان به یک کشور خاص منسوب کرد، عموماً این گونه به نظر می رسد که اولین سیستم غیررسمی ثبت اختراع در ایتالیای زمان رنسانس رواج داشته است. این سیستم از طریق شیشه کاران برای حفظ اسرار و مهارت های شغلی شان در مقابل کارگران محلی به سراسر اروپا معرفی شد.

اولین گواهی ثبت اختراع به جان اوتینام، در سال ۱۴۴۹ اعطا شده است، برای روش ساخت شیشه که قبل از آن در انگلستان شناخته شده نبود، طی این گواهی یک انحصار بیست ساله به وی اعطا شد. در قبال این انحصار وی می بایست روش خود را به شیشه کاران انگلیسی می آموخت. امروزه شیوه مشابه این انتقال اطلاعات به وسیله انتشار ویژگی های اختراع محقق می شود. به تدریج حق اختراع در قوانین برخی دیگر از کشورها به رسمیت شناخته شد و لزوم تدوین کنوانسیون های بین المللی برای متحدالشکل کردن و رعایت نمودن قوانین مربوط به حق اختراع برای حمایت از اختراعات احساس شد.

تعریف حق ثبت اختراع یا پتنت

بر اساس تعریف سازمان جهانی مالکیت فکری، پتنت (Patent) حقی انحصاری است که در قبال اختراع انجام شده به مخترع یا نماینده قانونی او اعطا (grant) می شود. به عبارت دیگر پتنت سندی است که توصیف کننده یک اختراع بوده و بر اساس درخواست متقاضی به وسیله یک اداره دولتی یا توسط یک اداره منطقه ای به نیابت از چند کشور صادر می شود و حمایت قانونی و اختیار بهره برداری (تولید، استفاده، فروش و صادرات) یک اختراع را به صاحب آن در محدوده زمانی خاصی (عمدتاً ۲۰ سال) اعطا می نماید. همچنین باید باید توجه نمود که پتنت مجوز تولید محصول اختراعی نیست بلکه تنها دیگران را از تولید آن باز می دارد.

اختراع در قوانین اکثر کشورها تعریف نشده است. از دیدگاه برخی اختراع یک ایده نوین است که راه عملی برای یک مشکل مشخص در زمینه فناوری ارایه می دهد. بعضی «اختراع» را راه حل جدید برای حل یک مشکل مشخص در زمینه فناوری دانسته اند. قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری ایران مصوب ۱۳۸۶، اختراع را این گونه تعریف کرده است: اختراع نتیجه فکر فرد یا افراد است که برای اولین بار فرآیند یا فرآورده ای خاص را ارائه می کند و مشکلی را در یک حرفه، فن، فناوری، صنعت و مانند آنها حل می نماید.

باید بین اختراع و گواهی ثبت اختراع (شکل) تفاوت گذاشت، گواهی ثبت اختراع سندی است که برای حمایت از اختراع صادر می شود که در آن امتیاز انحصاری از طرف دولت به مخترع برای مدت معین واگذار می شود. بدین ترتیب گواهی ثبت اختراع، سندی است که در هر کشوری به وسیله اداره ی ثبت اختراع صادر می شود و دارنده آن (مخترع یا مالک اختراع) برای مدت معینی عموماً بیست سال نوعی انحصار برای استفاده از اختراع خود اعم از استفاده، توسعه یا فروش و جلوگیری از واردات آن به دست می آورد.



گواهی ثبت اختراع

نوآوری‌ها برای اینکه حایز وصف اختراع شوند باید سه ویژگی ماهوی مهم را داشته باشند: جدید باشند، دربردارنده گام ابتکاری باشند و کاربرد صنعتی داشته باشند. در قوانین برخی کشورها شرط اول و دوم در هم آمیخته شده اند، ولی بر اساس موافقتنامه تریپس این دو شرط کاملاً از یکدیگر متمایز هستند. اما این که یک نوآوری در چه سطحی باید واجد وصف جدید بودن باشد؟ در سطح ملی یا در سطح جهانی؟ پاسخ این سوال بنا به قوانین داخلی کشورها متفاوت است اما در اغلب کشورها شرط جدید بودن در سطح دنیا مطرح شده است.

اختیارات دارنده پتنت

دارنده پتنت حق دارد تصمیم بگیرد چه کسی می‌تواند در طول مدت حمایت، از اختراع وی بهره‌برداری نماید. وی می‌تواند با عقد قرارداد اجازه یا لیسانس استفاده از اختراع را به افراد دیگر واگذار نماید. دارنده پتنت همچنین می‌تواند حق اختراع خود را به طور کامل به دیگری بفروشد که در این صورت خریدار، صاحب جدید آن اختراع خواهد بود. با انقضای دوره زمانی پتنت، حمایت از اختراع پایان گرفته و استفاده از آن در اختیار عموم خواهد بود. یعنی دارنده پتنت دیگر، حقوق خود را از اختراع دارا نبوده و هر شخصی می‌تواند از آن بهره‌برداری کند.

لزوم اعطای حق اختراع به مخترع

اختراعات ثبت شده در واقع در تمام شئونات زیستی بشر سایه افکنده است. برای این که دارنده حق اختراع بتواند دیگران را از استفاده و تولید محصول یا فرآیند به ثبت رسیده منع کند، حق اختراع به وی اعطا می‌شود. اما لازم است توجه شود که دارندگان پتنت موظفند در ازای دریافت حمایت از اختراع، اطلاعات مربوط به اختراع خود را در اختیار عموم قرار دهند تا بدنه دانش فنی موجود در جهان تقویت شده و در نتیجه در افراد دیگر نیز نوآوری‌ها و خلاقیت‌های بیشتر ایجاد گردد. بر این اساس

پتنت‌ها نه تنها از دارندگان خود حمایت می‌کنند بلکه تأمین کننده اطلاعات ارزشمندی برای نسل‌های آینده محققین و مخترعین نیز می‌باشند. بطور خلاصه فلسفه حق اختراع عبارتند از:

بهره برداری و بکارگیری اختراعات

خارج نمودن فناوری‌های مرتبط با اختراع از حالت مخفی، در راستای رشد توسعه صنعتی

تضمین حقوق مادی و معنوی

دارنده حق اختراع می‌بایست امتیاز انحصاری خویش را فقط در جهت هدف مشروع و جبران سرمایه‌گذاری در بخش تحقیق و توسعه (R&D) به کار برد و قصدش صرفاً مانع شدن از رقابت نباشد. برای اطمینان از این امر قید و بند قانونی وجود دارد بدین ترتیب که اگر دارنده حق اختراع پس از یک دوره معین از این حق به صورت اقتصادی بهره‌برداری نکند «مجاز اجباری» صادر خواهد شد.

شرایط پتنت شدن یک اختراع (Patentability)

بند ۱ ماده ۲۷ موافقت نامه تریپس، به موضوعات قابل ثبت جهت حق اختراع پرداخته و بیان می‌دارد: «حق ثبت برای هرگونه اختراعی اعم از فرآورده‌ها یا فرآیندها، در تمام رشته‌های فناوری وجود دارد. مشروط بر این که اختراعات، جدید و متضمن گامی ابداعی بوده و دارای کاربرد صنعتی باشد. ثبت و برخورداری از حق ثبت بدون تبعیض از لحاظ محل اختراع، رشته فناوری و این که محصولات وارد شده اند یا در محل تولید شده اند وجود خواهد داشت». هر ایده و ابتکار جدید به شرطی بر اساس قانون ثبت اختراع، قابل ثبت می‌باشد که شرایط چهارگانه ذیل را داشته باشد. این شروط در اکثر کشورهای دنیا پذیرفته شده و به همین منوال است:

جدید بودن (Novelty)

اولین شرط ثبت یک اثر ابداعی به عنوان اختراع، جدید بودن آن است. این بدین معنا است که در هیچ بانک اطلاعات کتبی و یا اسناد شفاهی اطلاعاتی مبنی بر سابقه انجام کاری شبیه به اثر مورد ثبت وجود نداشته باشد. در اینجا باید به نکته دقت کرد که بعضاً امکان دارد قابلیت ثبت اثر به علت افشای ناخواسته توسط خود مخترع مثلاً چاپ مقاله در مجلات یا ارائه در کنفرانس‌ها و غیره از بین برود، حتی اگر در مکانی یا مجله‌ای در مورد اثر خود صحبت کند و یا مقالاتی به چاپ برساند نیز مشمول افشا ناخواسته خواهد بود.

جدید بودن در واقع یک صفت لاینفک برای هر اختراع می‌باشد. بر اساس ماده ۴ قانون ثبت اختراع ایران (مصوب ۱۳۸۶) «اختراعی جدید است که در فن یا صنعت قبلی پیش بینی نشده باشد. منظور از فن یا صنعت قبلی عبارت است از هر چیزی که در نقطه‌ای از جهان از طریق انتشار کتبی یا شفاهی یا از طریق استفاده عملی و یا هر طریق دیگر، قبل از تقاضا و یا در موارد حق تقدم ناشی از اظهارنامه ثبت اختراع برای عموم مردم افشا نشده باشد. در صورتی که افشاء اختراع ظرف مدت شش ماه قبل از تاریخ تقاضا یا در موارد مقتضی قبل از تاریخ حق تقدم اختراع صورت گرفته باشد، مانع ثبت نخواهد بود». بنابراین:

اختراع مورد نظر تا تاریخ تسلیم اظهارنامه اختراع نباید در جایی مطرح شده باشد.

از لحاظ ماهیتی تازه و بدیع باشد.

جدید بودن، موردی نیست که باید به اثبات برسد بلکه عدم وجود آن می‌تواند ثابت گردد.

اختراعی، جدید است که با اختراعات و یا دانش موجود در اختراعات قبلی قابل پیش بینی نباشد.

به دلیل آنکه با اعطاء پتنت و ایجاد انحصار ناشی از آن، افراد از دستیابی به معلومات و فناوری‌هایی که قبلاً به آسانی مورد استفاده آنها بوده است، محروم می‌شوند، و نیز جهت جلوگیری از پرداختن به اختراعات و تحقیقات صورت گرفته قبلی و صرف هزینه‌های هنگفت آتی، معیار جدید بودن و تازگی یکی از شرایط اساسی در پتنت شدن آن است.

گام ابتکاری (Inventive step)

یکی دیگر از شرایط یک اختراع برای ثبت این است که اختراع حاوی گام ابتکاری (Inventive Step) باشد. اختراع زمانی حاوی یک گام ابتکاری است که با در نظر گرفتن فن یا صنعت قبلی مربوط به اظهارنامه ی اختراع و با توجه به تعریف اختراع برای شخصی که دارای مهارت معمولی در فن مذکور است معلوم و آشکار نباشد. می توان «ابداعی بودن» را به عنوان (Non-obvious) «غیربدیهی» بودن نیز اطلاق کرد. یعنی چنانچه اختراعی دارای ویژگی غیربدیهی باشد این نوآوری، اختراع ابداعی تلقی خواهد گردید.

بدیهی است که بین این شرط و شرط جدید بودن اختراع تفاوت وجود دارد زیرا در این مرحله موضوع بررسی اداره ثبت اختراع، این است که آیا در این اختراع نسبت به اختراع های قبلی گامی به پیش برداشته شده است و آیا این حرکت به جلو برای افراد ماهر در این فن شناخته شده بود یا خیر؟ احراز این مسئله نیاز به بررسی و جستجو دارد که توسط اداره ثبت اختراعات انجام می گیرد. بنابراین:

اختراع با توجه به مجموعه اطلاعات و دانش موجود یک شخص که در رشته اختراع مهارت معمولی داشته باشد، قابل پیش بینی نباشد.

داشتن گام ابتکاری، تنها بعد از احراز جدید بودن مطرح می شود.

اختراع باید ابتکاری باشد، به این معنا که نتیجه فعالیت خلاقانه باشد.

کاربرد صنعتی داشتن (Industrial applicability)

سومین شرایط ثبت اختراع، این است که اختراع ادعایی دارای کاربرد صنعتی (Industrial Applicability) باشد. به این معنا است که، صرف نظر از توجیهات اقتصادی، بتوان اختراع را به طور انبوه تولید و یا در صنعت بکار گرفت. باید توجه کرد که ثبت اختراع تنها به عنوان ابزار حفاظتی از اختراع است و هیچ تضمینی برای تولید آن نیست. تولید تنها به مسائل بازار و اقتصاد تولید باز میگردد. گاه اختراعاتی بوده که در گذشته دارای توجیه اقتصادی نبوده ولی با تغییر شرایط تولید آن، توجیه پذیر شده اند. این عبارت را می توان با تعبیر مفید بودن نیز تفسیر نمود. اختراعی از نظر صنعتی کاربردی محسوب می شود که در هر رشته ای از صنعت قابل ساخت یا استفاده باشد و صنعت در معنای گسترده آن منظور است، از آن جمله شامل صنایع دستی، کشاورزی و ماهیگیری نیز می شود. بنابراین:

اختراع باید کاربردی عملی داشته و صرفاً، تئوری جدیدی را ارایه نکرده باشد.

در صورتی که موضوع اختراع ناظر به تولید یک محصول باشد، باید امکان ساخت و تولید آن فراهم باشد.

اگر موضوع اختراع مرتبط با فرآیند تولیدی است، باید امکان انجام آن فرآیند عملاً میسر باشد.

افشا اختراع (Disclosure of Invention)

جدید بودن، حاوی گام ابتکاری بودن و دارای کاربرد صنعتی بودن سه شرط ماهوی یک نوآوری برای ثبت هستند از نظر شکلی نوآوری متقاضی ثبت باید به اندازه کافی افشا (Disclosure) شود، در اظهارنامه ثبت اختراع قسمتی وجود دارد که از مخترع می خواهد اطلاعات لازم در مورد اختراع خود را افشا نماید، این افشا اطلاعات باید به نحوی باشد که یک فرد متخصص در رشته آن اختراع با توسل به اطلاعات ارائه شده قادر باشد اختراع را باز سازی نماید، این تاکید برای افشا اختراع از این جهت است که بعد از انقضای مدت ۲۰ ساله حمایت، اطلاعات و فناوری به کار رفته در اختراع باید در اختیار عموم قرار بگیرد، چرا که با توسل به دانش قبلی محققان قادر خواهند بود دانش و فناوری را توسعه دهند. بنابراین:

این شرط را برخی از منابع (نظیر موافقت نامه TRIPS و معاهده اروپایی ثبت اختراع) جزء شرایط ذاتی اختراع آورده اند.

اختراع باید به اندازه کافی توسط مخترع توضیح داده شده باشد. به گونه ای باشد که پیاده کردن اختراع توسط یک فرد مطلع یا یک استاد کار ماهر امکان پذیر باشد.

انتشار بایستی در صورت لزوم متناسب با موضوع اختراع، همراه با ارائه نقشه فنی ترسیم شده باشد.

بنابراین مخترع می بایست روش ساخت اختراع خود را به طور کامل، شفاف و بی کم و کاست افشا کند. این موضوع باید برای سازمان ثبت کننده اختراع کاملاً محرز گردد. ناگفته نماند که افشای کامل اختراع هم به نوعی به نفع خود مخترع است به طوری که سازمان ثبت اختراع کشور متبوع می تواند از کل چارچوب ترسیم شده در اختراع حفاظت نماید. بحث و نتیجه گیری:

بر اساس تعریف سازمان جهانی مالکیت فکری، پتنت حقی انحصاری است که در قبال اختراع انجام شده به مخترع یا نماینده قانونی او اعطا می شود. باید بین اختراع و گواهی ثبت اختراع تفاوت گذاشت. گواهی ثبت اختراع، سندی است که در هر کشوری به وسیله اداره ی ثبت اختراع صادر می شود و دارنده ی آن (مخترع یا مالک اختراع) برای مدت معینی - عموماً بیست سال - نوعی انحصار برای استفاده از اختراع خود اعم از استفاده، توسعه یا فروش و جلوگیری از واردات آن به دست می آورد. در حقیقت فلسفه حق اختراع، بهره برداری و بکارگیری اختراعات، خارج نمودن فناوری های مرتبط با اختراع از حالت مخفی و تضمین حقوق مادی و معنوی مخترع است. دارنده پتنت می تواند در طول مدت حمایت، از اختراع خود بهره برداری نماید یا می تواند با عقد قرارداد اجازه یا لایسنس، استفاده از اختراع را به افراد دیگر واگذار نماید. دارنده پتنت همچنین می تواند حق اختراع خود را به طور کامل به دیگری بفروشد. هر ایده و ابتکار جدید به شرطی بر اساس قانون ثبت اختراع، قابل ثبت می باشد که شرایط چهارگانه جدید بودن، گام ابتکاری، کاربرد صنعتی و افشاء اختراع را داشته باشد. جدید بودن یعنی اینکه در هیچ بانک اطلاعات کتبی و یا اسناد شفاهی، اطلاعاتی مبنی بر سابقه انجام کاری شبیه به اثر مورد ثبت وجود نداشته باشد. اختراع زمانی حاوی یک گام ابتکاری است که با در نظر گرفتن فن یا صنعت قبلی مربوط به اظهار نامه ی اختراع برای شخصی که دارای مهارت معمولی در فن مذکور است معلوم و آشکار نباشد. به عبارت دیگر نوآوری انجام شده بدیهی نباشد. کاربرد صنعتی به این معنا است که، صرف نظر از توجیهات اقتصادی، بتوان اختراع را به طور انبوه تولید و یا در صنعت بکار گرفت. همچنین مخترع می بایست اختراع خود را به طور کامل، شفاف و بی کم و کاست افشا کند. این موضوع باید برای سازمان ثبت کننده اختراع کاملاً محرز گردد.

۵-۱-۹ ساختار و اجزای پتنت و نحوه جستجوی آن در منابع بین المللی

گام نخست در بدست آوردن پتنت در هر کشور، مستلزم ارائه تقاضانامه ثبت پتنت و تشکیل پرونده (filing) در اداره ثبت اختراعات آن کشور است. اداره ثبت اختراع کشور مورد تقاضا پس از بررسی کارشناسی پرونده و احتمالاً پس از انتشار مفاد تقاضانامه در سطح عموم، در صورت احراز شرایط، نهایتاً حق پتنت را اعطا می نماید که در سرتاسر همان کشور معتبر و قابل دفاع است. پتنت عموماً دارای قسمت هایی نظیر عنوان اختراع، سابقه و شرح فنی آن است. پتنت ها دارای تاریخ های متفاوتی همچون تاریخ تقدم، تاریخ درخواست، تاریخ انتشار و تاریخ اعطای پتنت هستند، که سن اختراع را نشان دهد. همه پتنت ها نام و آدرس مخترع، متقاضی و مالک را نشان می دهند. همچنین پتنت ها دارای شماره پتنت می باشند. علاوه بر مشخصات شناسنامه ای اختراع، متن اختراع شامل چکیده، توصیف، نقشه و رسم ها و ادعاها می باشد. جهت سهولت یافتن و استخراج اطلاعات، ادارات پتنت، پرونده های پتنت را براساس زمینه های مختلف فناوری طبقه بندی می کنند. امروزه سیستم طبقه بندی IPC بطور گسترده بوسیله اداره های پتنت معتبر مورد استفاده قرار می گیرد. برای جستجوی پتنت، چندین پایگاه داده رایگان وجود دارد. همچنین پایگاه داده های پولی همچون Qpat و Thomson ایجاد شده است که با استفاده از موتور جستجوی هوشمند آنها می توان اطلاعات اختراعات ثبت شده را به آسانی جستجو نمود.

اجزای یک گواهی ثبت اختراع

گام نخست در بدست آوردن پتنت در هر کشور، مستلزم ارائه تقاضانامه ثبت پتنت و تشکیل پرونده (filing) در اداره ثبت اختراعات آن کشور است.

تقاضانامه (application)

پتنت عموماً دارای قسمت هایی نظیر عنوان اختراع، سابقه و شرح فنی آن است. توصیف فنی اختراع می بایست با بیانی روشن و به زبان رسمی کشور هدف و به حد کافی دارای جزئیات باشد طوری که بتواند شخصی را با فهم متوسط از آن فن به استفاده یا بازسازی آن اختراع قادر سازد. معمولاً برای توصیف بهتر اختراع، نقشه، طرح و دیاگرام های مربوطه نیز ارائه می شوند.

انتشار (publication)

اداره ثبت اختراع کشور مورد تقاضا پس از بررسی کارشناسی پرونده و احتمالاً پس از انتشار مفاد تقاضانامه در سطح عموم، در صورت احراز شرایط، نهایتاً حق پتنت را اعطا می نماید که در سرتاسر همان کشور معتبر و قابل دفاع است. در شکل ها، تصویر نمونه سند اختراع منتشر شده توسط به ترتیب اداره ثبت اختراعات امریکا و سازمان جهانی مالکیت فکری سیستم (PCT) نشان داده شده است. باید توجه داشت که انتشار پتنت در سطح عموم به معنای اعطای حق پتنت نیست، مگر در آن به نحوی مشخص شده باشد. در واقع تقاضانامه در اداره ملی ثبت اختراعات کشور موردنظر و یا دفتر منطقه ای به نمایندگی از سوی کشورهای عضو (مانند اداره ثبت اختراعات اروپا)، به ثبت رسیده و در نهایت پس از بررسی و احراز شرایط لازم از سوی دولت مربوطه اعطا می گردد.

در مورد دفاتر منطقه ای نکته مهم این است که متقاضی باید در درخواست خود دقیقاً مشخص کند که حمایت از اختراع را در کدام یک از کشورهای عضو آن دفتر خواستار است. هریک از کشورهای انتخاب شده پس از بررسی پرونده مختار است آن اختراع را به ثبت رسانده و در سرزمین خود از آن حمایت کند و یا کلاً آن را رد کند. لذا صرف ثبت در دفاتر منطقه ای نمی تواند به معنای کسب حمایت از تمامی کشورهای عضو آن دفتر باشد.



US 20100102026A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**

Lee et al.

(10) **Pub. No.: US 2010/0102026 A1**(43) **Pub. Date: Apr. 29, 2010**

(54) **METHOD OF FORMING
NANOSTRUCTURED SURFACE ON
POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE OF
MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR
FUEL CELL**

(75) **Inventors:** Kwang Ryeol Lee, Seoul (KR);
Myoung Woon Moon, Seoul (KR);
Sae Hoon Kim, Gyeonggi-do (KR);
Byung Ki Ahn, Gyeonggi-do (KR)

Correspondence Address:

EDWARDS ANGELL PALMER & DODGE LLP
P.O. BOX 55874
BOSTON, MA 02205 (US)

(73) **Assignees:** HYUNDAI MOTOR COMPANY,
Seoul (KR); KIA MOTORS
CORPORATION, Seoul (KR);
KOREA INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY,
Seoul (KR)

(21) **Appl. No.: 12/475,651**(22) **Filed: Jun. 1, 2009**(30) **Foreign Application Priority Data**

Oct. 29, 2008 (KR) 10-2008-0106450

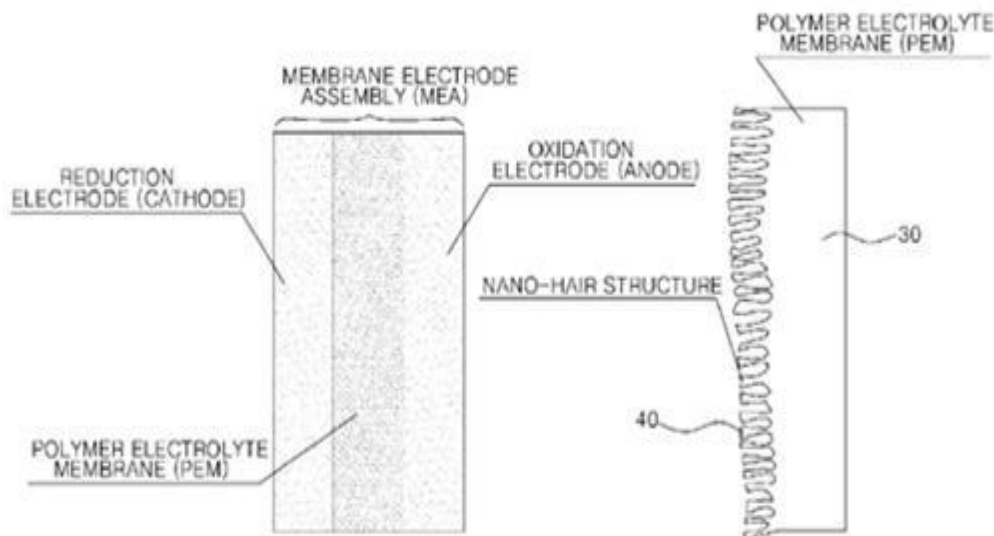
Publication Classification

(51) **Int. Cl.**
B44C 1/22 (2006.01)
C25D 5/56 (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.** 216/13; 205/164; 427/569; 427/561;
427/535; 977/762

(57) **ABSTRACT**

The present invention provides a method of forming a nanostructured surface (NSS) on a polymer electrolyte membrane (PEM) of a membrane electrode assembly (MEA) for a fuel cell, in which a nanostructured surface is suitably formed on a polymer electrolyte membrane by plasma treatment by plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD), where catalyst particles or a catalyst layer are directly deposited on the surface of the polymer electrolyte membrane having the nanostructured surface.



تصویر نمونه سند اختراع منتشر شده توسط اداره ثبت اختراعات امریکا

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 May 2010 (06.05.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/050877 A1

(51) International Patent Classification:

C23C 30/00 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)
B23B 27/04 (2006.01) C23C 16/34 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/SE2009/051129

(22) International Filing Date:

9 October 2009 (09.10.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

08167887.2 30 October 2008 (30.10.2008) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): SAND-
VIK INTELLECTUAL PROPERTY AB [SE/SE];
S-811 81 Sandviken (SE).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): MÄRTENSSON, Per
[SE/SE]; Hästagsvägen 13, S-131 33 Nacka (SE).

(74) Agent: CARLSSON, Lars-Åke; Sandvik Intellectual
Property AB, S-811 81 Sandviken (SE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every

kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every

kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: A COATED TOOL AND A METHOD OF MAKING THEREOF

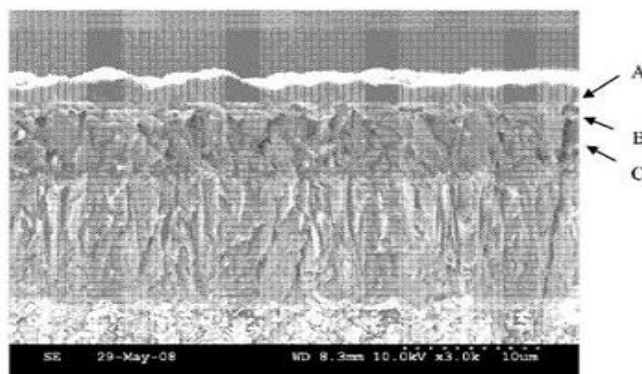


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a tool for metal machining comprising a tool substrate of cemented carbide, cermet, ceramics or a super hard material, and a coating comprising an inner alumina layer (C) and an outer titanium boron nitride layer (A), wherein said layers are separated by one or more layers comprising an oxide layer other than an alumina layer (B). It also relates to a method of making the tool according to CVD. The object of the invention is to provide a coated tool, which is resistant to wear.

تصویر نمونه سند اختراع منتشر شده توسط سازمان جهانی مالکیت فکری سیستم (PCT)

تاریخ (Date)

پتنت ها دارای تاریخ های متفاوتی همچون تاریخ تقدم، تاریخ درخواست، تاریخ انتشار و تاریخ اعطای پتنت هستند، که می تواند سن اختراع را نشان دهد و مشخص کند آیا اختراعی که آنها توضیح داده اند، هنوز تحت حفاظت قانونی هست یا خیر. پس از پایان مدت زمان حفاظت از اختراع، دیگران می توانند بدون اجازه از صاحب پتنت آن را استفاده نمایند. عبارت های تاریخ تشکیل پرونده (filing date) و تاریخ تقدم اغلب بجای هم بکار می رود اما این عبارت ها دارای معنای یکسانی نمی باشد. تاریخ تشکیل پرونده، تاریخ ارائه تقاضانامه پتنت به یک اداره ثبت پتنت می باشد. تاریخ تقدم که گاهی تاریخ تشکیل پرونده موثر (effective filing date) خوانده می شود تاریخی است که برای تصدیق نوآوری و/یا بدیهی بودن اختراع نسبت به دانش موجود بکار می رود. تاریخ تقدم ممکن است که زودتر از تاریخ تشکیل پرونده باشد.

مخترع، متقاضی، مالک اختراع

همه پتنت ها نام و آدرس مخترع، متقاضی و مالک را نشان می دهند. گاهی مخترع، همان متقاضی است. گاهی متقاضی یک وکیل را برای دنبال کردن مراحل قانونی درخواست پتنت منصوب می کند که نام این وکیل در پرونده ذکر می شود. اطلاعات حاوی آدرس قانونی حداقل مالک و یا متقاضی (درخواست کننده) است. اینها به هر صاحب مجوز اجازه ارتباط با شخص مربوطه را به منظور یافتن شرایط انتقال فناوری می دهد.

الف) مخترع (Patentee/ Inventor)

مخترع شخصی است که اختراع حاصل تلاش فکری و ذهنی اوست و حقوق اختراع ثبت شده منحصرأ به او تعلق دارد اما در بسیاری از مواقع مخترعین بر طبق قرارداد استخدام یا کار معین و یا قراردادهایی از این قبیل اختراع را به دستور و سفارش کارفرما انجام می دهند و بر طبق قرارداد فیما بین تمام یا قسمتی از حقوق مادی آن متعلق به کارفرما یا بنگاه و شرکتی است که وی را استخدام کرده است. ولیکن نام مخترع (حقوق معنوی) وی محفوظ است و نام وی باید در اختراع ذکر شود، بنابراین در صورتیکه مخترع غیر از مالک باشد باید این بند تکمیل شود و نکته دیگر اینکه در صورتیکه افرادی به صورت مشترک اختراعی کرده باشند حقوق ناشی از اختراع مشترکاً به آنان تعلق می گیرد و در صورت تعدد متقاضیان ثبت اختراع به درخواست آنها، میزان سهم هریک در گواهینامه اختراع به تفکیک قید خواهد شد. در غیر این صورت حقوق ناشی از اختراع بصورت مساوی تقسیم خواهد شد.

ب) مالک پتنت (Assignee / Applicant)

مالک به کسی اطلاق می گردد که اختراع به نام وی تقاضای ثبت می گردد، مالک (یا مالکین) اختراع می تواند شخص (یا اشخاص) حقیقی یا حقوقی (ویا هردوی آن ها) باشد.

شماره پتنت (patent number)

چنانچه در متن پتنت معمولاً قسمت بالای پتنت patent number قید شده باشد به معنی این است که مراحل ثبت پتنت گذرانده شده در غیر این صورت قید می گردد: Application number or publication number زمانی که برای ثبت پتنت اقدام می شود، Application number تعلق گرفته و با نام filing تاریخ مشخص می گردد (حقوق ۲۰ ساله پتنت از زمان filing محاسبه می گردد).

ادعای حق تقدم (priority)

مدت زمان حق تقدم در ثبت اختراع، ۱۲ ماه از تاریخ تسلیم اظهارنامه اصلی خواهد بود. در این مورد روز تسلیم جزء مدت محسوب نخواهد شد و اگر آخرین روز مصادف با روز تعطیل باشد، این مدت تا آخرین ساعت اولین روز اداری بعد از روز تعطیل، محاسبه خواهد شد. وقتی اختراع در چند کشور پتنت شده باشد به مجموعه پتنت ها patent family اطلاق می شود و مؤید سرزمین هایی است که پتنت در آن جا ثبت شده است.

چکیده، توصیف، نقشه ها، ادعا

پرونده پتنت دارای ساختار نسبتاً یکسانی است، که استخراج داده ها را آسان می کند. بنابراین علاوه بر مشخصات شناسنامه ای اختراع، متن اختراع شامل موارد ذیل خواهد بود :

چکیده (abstract): بسیاری از پتنت ها حاوی چکیده ای است که خلاصه ای از اختراع را نشان می دهد. چکیده به خواننده اجازه می دهد تا ایده ای از یکی از محتویات پتنت در عرض چند دقیقه در ذهن خود شکل بدهد.

توصیف (description): پیش زمینه پتنت را توضیح می دهد. اینکه چه زمینه ای قبل از اختراع وجود دارد و تفاوت بین فناوری قبلی و آنچه اختراع ادعا می کند را به عنوان یک افزودنی جدید به اختراعات قبلی بیان می کند. به علاوه پیشرفت فناوری و راه های جدید یافت شده برای حل مشکلات موجود را بیان می کند .

نقشه و رسم ها (drawings): اغلب پرونده های پتنت حاوی نقشه هایی است که اختراع مورد نظر را آشکارتر می سازد. ادعا (claims): نشان می دهد چه چیزی در این اختراع جدید است و پتنت شده است .

متن اختراع بوسیله مرجع دادن به دانش قبلی (prior art) توضیح داده می شود. برخی پرونده های پتنت با گزارش های جستجو (search report) منتشر می شوند که نشان دهنده یک مجموعه از مراجع ذکر شده است که در طول جستجو مبتنی بر مدرک و سند در مرحله اول بدست آمده است و سطح تازگی اختراع مورد ادعا را نشان می دهد .

طبقه بندی بین المللی پتنت (IPC)

پرونده های پتنت حاوی طبقه بندی هستند که یافتن و استخراج اطلاعات مرتبط با آنها را برای ما آسان می کند. به منظور حفظ فایل های جستجو و اجرای جستجو برای state of the art (current) technology ، ادارات پتنت، پرونده های پتنت را براساس زمینه های مختلف فناوری طبقه بندی می کنند. اگرچه چندین سیستم طبقه بندی وجود دارد ولی امروزه سیستم طبقه بندی (IPC) International Patent Classification بوسیله یک توافق بین دولت ها بیش از ۳۰ سال پیش ایجاد شده و بطور گسترده بوسیله اداره های پتنت معتبر مورد استفاده قرار می گیرد. سیستم IPC بوسیله WIPO مورد نظارت قرار می گیرد. هزینه فرآیند و طبقه بندی پتنت ها برای ساختن فایل های جستجو و به روز نگهداشتن سیستم طبقه بندی بر طبق IPC بوسیله ادارات پتنت که تعداد زیادی از پتنت ها را منتشر می کنند، تقبل می شود. پرونده های پتنت مربوط به زیرتقسیمات طبقه بندی خاص حاوی انبار متمرکزی از اطلاعات پیشرفته در زمینه های فناوریانه است.

A	SECTION A — HUMAN NECESSITIES	IPC
B	SECTION B — PERFORMING OPERATIONS; TRANSPORTING	IPC
C	SECTION C — CHEMISTRY; METALLURGY	IPC
D	SECTION D — TEXTILES; PAPER	IPC
E	SECTION E — FIXED CONSTRUCTIONS	IPC
F	SECTION F — MECHANICAL ENGINEERING; LIGHTING; HEATING; WEAPONS; BLASTING	IPC
G	SECTION G — PHYSICS	IPC
H	SECTION H — ELECTRICITY	IPC

بخش های اصلی در سیستم IPC

همچنین اخیرا اداره ثبت اختراع ایران بر اساس سیستم IPC ، اختراعات را طبقه بندی می نماید. در ذیل ترجمه طبقه بندی بین المللی اختراعات مورد استفاده در اداره ثبت اختراعات ایران آورده شده است:

بخش الف: نیازهای انسانی • زیر بخش: کشاورزی • زیربخش: مواد غذایی - تنباکو • زیربخش: اقلام شخصی یا خانگی • زیربخش: سلامتی و بهداشت، سرگرمی و تفریحات

بخش ب: انجام عملیات مختلف؛ حمل و نقل و ترابری • زیربخش: جداسازی، مخلوط کردن • زیربخش: عملیات مختلف
 شکل دادن • زیربخش: چاپ و نشر • زیربخش: حمل و نقل، ترابری • زیربخش: فناوری ساختارهای ذره بینی، نانو فناوری
 بخش ج: شیمی - متالورژی
 • زیربخش: شیمی • زیربخش: متالورژی
 بخش د: منسوجات، کاغذ • زیربخش: منسوجات یا سایر مواد قابل انعطاف که به صورت دیگری ارائه نمی شوند •
 زیربخش: کاغذ

بخش هـ: ساختمان ها و بناهای ثابت
 • زیربخش: ساختمان • زیربخش: حفاری زمین و صخره، استخراج معدن
 بخش و: مهندسی مکانیک، روشنایی، گرمایش و اسلحه ها و انفجار
 • زیربخش: انواع موتور یا پمپ • زیربخش: مهندسی به مفهوم عام آن • زیربخش: روشنایی، گرمایش • زیربخش: انواع
 اسلحه، انفجار

بخش ز: فیزیک

• زیربخش: وسایل • زیربخش: صنعت هسته ای

بخش ح: برق

جستجوی پتنت در منابع بین المللی

انواع راهبردها در جستجوی پتنت ها

برای کاربران دلایل و راهبردهای متفاوتی در انتخاب نوع جستجوی اطلاعات پتنت وجود دارد. مخترعان، آزمایش کنندگان پتنت، مدیران تجارت علمی و وکلای قضایی همه دلایل متفاوتی برای جستجوی پتنت دارند. در عمل دلایل متفاوتی برای اجرای جستجو در مجموعه پتنت ها وجود دارد، هر کدام از آنها نیازمند دیدگاه متفاوتی در روش جستجوی اجرایی دارند. تعدادی از دلایل رایج و روش ها در زیر آمده است:

(Pre-application search = PAS): مخترع بایستی هر سند چاپ شده یا دانش های عمومی یا پتنت هایی که در کشور دیگری صادر شده و به اختراع مربوط است، را جستجو کند .

State of the art searches: به کاربر این اجازه را می دهد که روش فناوری رایج کلی را برای حل مشکل مهارتی تعیین کند و از این اطلاعات به عنوان پیش زمینه ای برای فعالیت تحقیق و توسعه و به منظور دانستن آنچه در پتنت های منتشر شده موجود است استفاده کند .

Novelty searches: هدف از این جستجو کشف این است که آیا پتنت مشابهی در این زمینه وجود دارد؟

Patentability or validity searches: برای یافتن پتنت های مرتبط به منظور تعیین شرایط دیگر پتنت شدن اجرا می شود.

Name searches: یافتن اطلاعاتی در زمینه پرونده های پتنت منتشر شده که در برگیرنده افراد خاص و یا شرکت خاص به عنوان درخواست دهنده، وکیل، صاحب پتنت و یا مخترع است.

Technological activity searches: برای شناسایی شرکت و یا مخترعانی مفید است که در زمینه خاصی از فناوری فعال هستند.

Infringement searches: موضوع این جستجو یافتن پتنت ها و درخواست های پتنت منتشر شده ای است که ممکن است بوسیله یک فعالیت صنعتی مورد تجاوز قرار گرفته باشند.

Legal status searches: اعتبار پتنت و یا درخواست پتنت منتشر شده را مورد بررسی قرار می دهد.

مفاهیم اساسی در جستجوی پتنت

در زمینه جستجوی پتنت، نیاز به آشنایی با مفاهیم متنوعی وجود دارد که ذیلاً برخی از مهمترین این مفاهیم ارایه می شود.
Patent: یک حق انحصاری است که توسط یک نهاد قانونی به مخترعان برای استفاده و بهره برداری از اختراعاتشان برای دوره زمانی موقت (عموماً ۲۰ سال از زمان تشکیل پرونده) اعطا (issue) می شود. صاحب/مالک پتنت می تواند مانع بهره برداری تجاری سایرین از اختراع شود. در عوض حق مالکیت، صاحب پتنت (Assignee) باید اطلاعات اختراع خود را بصورت کامل افشا نماید.

Applicant: فرد یا شرکتی که درخواست ثبت اختراع (پتنت) می دهد و قصد بکارگیری آن (تولید محصول یا واگذاری به دیگران تحت لیسانس) را دارد. در اکثر کشورها، این فرد یا شرکت لزوماً همان مخترع نیست.

Applicant country: کشور (تابعیت) صاحب اختراع می باشد.

Application date: تاریخ ارایه یک درخواست برای یک پتنت، به یک اداره پتنت می باشد.

Grant: یک حق قانونی موقت (عموماً ۲۰ سال از زمان تشکیل پرونده) است که برای جلوگیری از دسترسی بدون اجازه به فناوری تبیین شده در پتنت صورت می گیرد.

Grant date: زمانی است که یک اداره پتنت، پتنتی را به مخترع (یا صاحب اختراع) اعطا می کند. این زمان به عنوان مثال در اداره پتنت که بصورت بررسی ماهوی عمل می کند بین ۳ تا ۵ سال به طور می انجامد.

Publication date: زمانی است که درخواست پتنت انتشار عمومی می شود. این انتشار معمولاً ۱۸ ماه بعد از priority date انجام می شود.

Priority country: اولین کشوری است که در آن برای پتنت، تشکیل پرونده (filing) شده است.

Priority date: اولین تاریخ تشکیل پرونده یک درخواست پتنت است.

جستجو پتنت در منابع و پایگاه های رایگان

برای جستجو در ادارات ملی و منطقه ای مالکیت فکری، می توان به لینک موجود در WIPO مراجعه نمود. در این لینک آدرس و مشخصات ادارات ملی و منطقه ای ارایه شده است. اما در این نوشتار، به منظور بهینه تر شدن جستجو و گردآوری اطلاعات، تعدادی سایت جستجو منابع پتنت، معرفی می گردند. این سایت ها، معمولاً چندین اداره ثبت اختراع را مورد جستجو قرار می دهند.

جستجو پتنت در منابع و پایگاه های پولی

با توجه به اینکه هریک از پایگاه های معرفی شده در فوق، اطلاعات پتنت های یک یا چند کشور را منتشر می نمایند لذا دسترسی به کل اطلاعات پتنت های منتشر شده در دنیا بصورت رایگان میسر نمی باشد. از این رو برخی شرکت های خصوصی، اطلاعات پتنت های منتشر شده را در وب سایت مشخصی منتشر نموده اند تا با استفاده از موتور جستجوی هوشمند بتوان اطلاعات اختراعات ثبت شده را به آسانی جستجو نمود.

برای این منظور یکی از بانک اطلاعات اختراعات ثبت شده Qpat نام دارد که متعلق به شرکت فرانسوی Questel است. در پایگاه اطلاعاتی Qpat بیش از ۷۰ میلیون پتنت و متعلق به بیش از ۹۵ کشور در کلیه حوزه های فناوری و بصورت بروز شده وجود دارد، که بیانگر گستردگی آن است. با توجه به اینکه چندین پایگاه اطلاعاتی تخصصی پتنت در دنیا وجود دارد، در ادامه تفاوت های اساسی دو پایگاه Qpat و Thomson آورده شده است:

• دامنه تعداد اسناد اختراعات در Qpat حدوداً ۶۰ درصد بیشتر از Thomson است.

- تعداد کشورهای تحت پوشش در Qpat حدوداً دو برابر Thomson است.
- سرعت جستجوی در پایگاه کیو پت ۶۰ درصد بیشتر از (Thomson Delphion) است.
- تعداد مراجع ثبت اختراعات تحت پوشش در Qpat بیش از پنج برابر Thomson است.
- تابعیت Thomson امریکا ولی تابعیت Qpat فرانسه است که در ایران نمایندگی رسمی دارد.
- Qpat از طریق نمایندگی خود (موسسه دارایی های فکری و فناوری مدرس) خدمات آموزشی ارایه می دهد.
- تعداد زبان رسمی تحت پوشش در Qpat دو برابر Thomson است.
- هزینه خرید سالانه قیمت Qpat و Thomson تقریباً برابر است ولی خدمات قابل ارائه در Qpat بیشتر است.
- ملاحظه می شود که در جمیع ویژگی ها، پایگاه Qpat نسبت به پایگاه Thomson قدرتمندتر و کارآمدتر می باشد.
- لازم به ذکر است نام تجاری جدید پایگاه Qpat تحت عنوان Orbit معرفی شده است .
- برای توضیحات تکمیلی در خصوص نحوه عملکرد می توانید به پایگاه www.Qpat.ir مراجعه نمایید .
- پتنت عموماً دارای قسمت هایی نظیر عنوان اختراع، سابقه و شرح فنی آن است. توصیف فنی اختراع می بایست با بیانی روشن و به زبان رسمی کشور هدف و به حد کافی دارای جزئیات باشد طوری که بتواند شخصی را با فهم متوسط از آن فن به استفاده یا بازسازی آن اختراع قادر سازد. پتنت ها دارای تاریخ های متفاوتی هم چون تاریخ تقدم، تاریخ درخواست، تاریخ انتشار و تاریخ اعطای پتنت هستند، که سن اختراع را نشان دهد. همه پتنت ها نام و آدرس مخترع، متقاضی و مالک را نشان می دهند. همچنین پتنت ها دارای شماره پتنت می باشند. علاوه بر مشخصات شناسنامه ای اختراع، متن اختراع شامل چکیده، توصیف، نقشه و رسم ها و ادعاها می باشد. برای جستجوی پتنت، چندین پایگاه داده رایگان وجود دارد که البته این پایگاه ها دارای محدودیت می باشند. به هر حال پایگاه داده های پولی همچون Qpat و Thomson ایجاد شده است که Qpat قدرتمندتر و کارآمدتر می باشد و با استفاده از آن می توان اطلاعات اختراعات ثبت شده را به آسانی جستجو نمود.

۵-۱۰-۱۰ چارچوب های قانونی ثبت اختراع و نحوه استفاده از حمایت های بین المللی مالکیت فکری

در این مقاله، چارچوب های قانونی در ثبت اختراع از قبیل مجوزهای اجباری، استثنائات غیرقابل ثبت اختراع در ایران و مهلت ارفاقی تشریح می شود. همچنین انواع نظام های ثبت اختراع در دنیا یعنی نظام اعلامی و نظام بررسی ماهیتی بیان می شود. در ادامه نحوه استفاده از حمایت های مالکیت فکری در خارج از کشور بررسی می شود. برای حمایت از مالکیت فکری خود در خارج کشور، یک روش این است که به صورت مجزا، مستقیماً به دفاتر ملی مالکیت صنعتی (یا فکری) کشورهای موردنظر مراجعه شود که روشی هزینه بر و مشکل می باشد. روش های دیگر، درخواست های منطقه ای و استفاده از حمایت های بین المللی از جمله معاهده همکاری ثبت اختراع یا PCT می باشد.

چارچوب های قانونی در ثبت اختراع

مجوزهای اجباری

گاهی اوقات دارنده گواهی اختراع یا لیسانس گیرنده اختراع ثبت شده با توسل به انحصارت ویژه خود از به کار بستن اختراع ثبت شده خودداری می ورزند. عدم به کار گیری اختراع نوآوری شده و صنعتی نکردن اختراع از سوی دارنده ی گواهی اختراع یا لیسانس گیرنده ممکن است دلایل گوناگونی داشته باشد، به هر حال عدم به کارگیری اختراع ثبت شده نیز ناشی از حقوق انحصاری دارنده آن است و اگر مالک اختراع آن را از طریق لیسانس منتقل کرده باشد این حق انحصاری به لیسانس گیرنده هم منتقل خواهد شد. اگر هر یک از دارنده گواهی اختراع یا لیسانس گیرنده دلایل مناسب و محکمه پسندی برای عدم به کار بستن اختراع نداشته باشند با مکانیزمی مواجه خواهند شد که آنها را از سوء استفاده از این حق باز می دارد. در حقیقت یکی از اهداف حقوق مالکیت فکری، منفعت رساندن به عموم است و عدم به کارگیری اختراع در واقع نوعی حبس فناوری است. راه

حلی که قدمت آن به کنوانسیون پاریس بر می گردد، صدور مجوز اجباری (Compulsory Licenses) از سوی دولت ثبت کننده اختراع است که مالک گواهی اختراع را ملزم می کند تا فناوری ثبت شده را به کاربران بطوریکه با درخواست طرف ثالث، این مجوز اجباری را به وی اعطا می کند تا بتواند با پرداخت حق الامتیاز معقولی از اختراع به ثبت رسیده استفاده نماید. در قوانین ایران، پیش از قانون ثبت اختراعات و طرح های صنعتی ۱۳۸۶ راجع به مجوزهای اجباری مقرر ای وجود نداشت، برای اولین بار در ماده ۱۷ این قانون (مصوب ۱۳۸۶) صدور این مجوزها با شرایط خاصی پیش بینی شده است.

بنابراین مجوز اجباری، اجازه ای است که توسط یک مقام صالح ملی (دولت یا اداره ثبت اختراع) صادر و به هر شخصی اعطا می گردد تا از یک محصول یا فرآیند ثبت شده بدون اجازه دارنده آن استفاده نماید. مجوز اجباری، استثنایی بر قوانین مربوط به ثبت اختراع می باشد.

مجوزهای اجباری، عمدتاً در موارد زیر صادر می شود:

در صورت سوءاستفاده از حق اختراع

در مواقعی که منافع جامعه اقتضا کند

استثنائات غیرقابل ثبت اختراع در ایران

برخی مقولات به طور کلی از ثبت به عنوان یک اختراع مشتمی می شوند و این قوانین داخلی هر کشوری است که تعیین می کند چه موارد از ثبت شدن به عنوان یک اختراع استثناء شده اند، عمدتاً از ثبت نوآوری هایی که منافی عفت و نظم عمومی جامعه بوده و یا امنیت عمومی را تهدید می کنند در همه کشورها ممانعت به عمل می آید. اما به طور دقیق تر برای دست یافتن به پاسخ این سوال که کدام اختراعات به ثبت نخواهند رسید باید قوانین کشور موردنظر را بررسی نمود. قانون ثبت اختراعات علائم تجاری و طرح های صنعتی ایران مصوب ۱۳۸۶ در ماده ۴ خود این استثنائات را این گونه نام برده است:

الف - کشفیات، نظریه های علمی، روش های ریاضی و آثار هنری .

ب - طرح ها و قواعد یا روش های انجام کار تجاری و سایر فعالیت های ذهنی و اجتماعی .

ج - روش های تشخیص و معالجه بیماری های انسان یا حیوان .

د - منابع ژنتیک و اجزاء ژنتیک تشکیل دهنده آنها و همچنین فرآیندهای بیولوژیک تولید آنها .

هـ - آنچه قبلاً در فنون و صنایع پیش بینی شده باشد. این استثناء در مقابل شرط جدید بودن است .

پیش از ادامه مطلب لازم است تفاوت بین اختراع و اکتشاف تشریح شود؛ بند (۱) ماده (۱) معاهده ژنو ۱۹۷۸ اکتشاف را این گونه تعریف می کند؛ شناخت پدیده ها، قوانین و یا خصوصیات عالم ماده که قبل از این شناخته نشده و قابل ارزیابی نبوده باشند. در میان کنوانسیون ها و معاهدات، تنها در بند ۴ ماده ۲ کنوانسیون تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری، از اکتشاف علمی به عنوان یکی از مقولات حقوق مالکیت فکری حمایت به عمل آمده است. کنوانسیون پاریس، موافقت نامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس) و معاهده همکاری ثبت اختراع (PCT) صرفاً به اختراع پرداخته اند و از اکتشاف مطلبی به میان نیاورده اند. در بند الف) ماده ۴ قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری ایران مصوب ۱۳۸۶ کشفیات به صراحت از حیطه حمایت از اختراع خارج شده اند.

مهلت ارفاقی

افشا اختراع موجب زوال وصف جدید بودن آن می شود. لیکن در موافقتنامه تریپس و همچنین در قوانین داخلی کشورها از جمله ایران یک مهلت شش تا دوازده ماهه برای مخترعان به عنوان «مهلت ارفاقی (Grace Period)» قائل می شوند تا در صورتی که نتایج تحقیقات ایشان در مجلات منتشر شد و یا در نمایشگاه های اختراعات به نمایش گذاشته شد، حقوق مخترعان دچار مخاطره نشود. اگر افشا اختراع به هر نحوی، ظرف مدت دوازده ماه قبل از تاریخ تقاضا یا در موارد مقتضی قبل از تاریخ حق

ثبت اختراع صورت گرفته باشد و این کار به دلیل یا در نتیجه اعمالی باشد که توسط متقاضی یا ذی حق ثبت اختراع قبلی او یا در نتیجه سو استفاده اشخاص ثالث در رابطه با متقاضی یا ذی حق ثبت اختراع قبلی او انجام شده باشد افشا اختراع برای عموم به مفهوم قبل محسوب نمی شود .

در برخی کشورها افشای اختراع توسط مخترع در یک مدت دوازده ماهه (آمریکا) یا شش ماهه (اروپا) قبل از تسلیم اظهارنامه برای ثبت اختراع خدشه ای به جدید بودن اختراع وارد نمی کند. هدف از این مهلت ارفاقی آن است که متقاضی ثبت اختراع (مخترع) مجال یابد اختراع خود را بازاریابی یا آزمایش کند و بدون اطمینان از تجاری شدن اختراع اقدام به ثبت آن که مستلزم صرف هزینه های هنگفتی در اروپا، آمریکا و ژاپن است، ننماید .

انواع نظام های ثبت اختراع در دنیا

به طور کلی در دنیا دو نوع نظام برای ثبت اختراع وجود دارد :

۱. نظام اعلامی (Registration) ۲. نظام بررسی ماهیتی (Examination)

باید توجه داشت که نظام ثبت اختراع، لزوماً یکی از دو نظام مذکور است و به صورت مطلق نبوده و ممکن است سیستم ثبت اختراع در یک کشور، در برخی از حوزه های فناوری به صورت اعلامی (بر روی اختراع ادعا شده بررسی صورت نگرفته و تنها در صورت عدم ثبت اختراع تا آن زمان اقدام به ثبت آن اختراع گردد) باشد و یا در بعضی از فناوری ها به شکل تحقیقی یا اثباتی (در این نظام، ثبت اختراع علاوه بر استعلام از عدم ثبت پیشین آن، بررسی دقیق از نظر تخصصی نیز ضروری است) باشد. مثلاً کشور ایالات متحده با توجه به اینکه از یک نظام ثبت اختراع بسیار دقیق و پیچیده برخوردار می باشد از سیستم تحقیقی و اثباتی در تمامی حوزه های فناوری بهره می گیرد .

لازم به ذکر است که نظام ثبت اختراع در کشور ما به صورت اعلامی بوده و انجام استعلام از یکی از دانشگاه ها و مراجعه منطقه ای بیانگر تحقیقی و اثباتی بودن نظام نمی باشد . در کلیه کشورهای دنیا نخستین توصیه ای که به یک مخترع می شود آن است که پیش از آن که اختراع خویش را در کشورهای دیگر به ثبت رساند حتماً برای ثبت آن در کشور متبوعش اقدام نماید .

چگونگی استفاده از حمایت های مالکیت فکری در خارج از کشور

تقاضانامه های (اظهارنامه های) ملی

برای حمایت از مالکیت فکری خود در خارج کشور، یک روش این است که به صورت مجزا، مستقیماً به دفاتر ملی مالکیت صنعتی (یا فکری) کشورهای موردنظر مراجعه کنید. در این روش، ممکن است مجبور باشید هر تقاضانامه را به زبان رسمی که معمولاً زبان ملی کشور مورد نظر است ترجمه کنید. همچنین شما ملزم هستید تا تمامی هزینه های قانونی که برای ثبت تقاضانامه در سطح ملی مقرر شده را بپردازید، خصوصاً در مورد ثبت اختراعات، ممکن است لازم باشد یک وکیل یا نماینده قانونی استخدام کنید؛ کسی که به شما کمک کند تمامی شرایط مورد نیاز برای ارائه ی یک تقاضا در کشور موردنظر را فراهم آورد. بنابراین، اگر شما هنوز در مرحله ارزیابی قابلیت تجاری اختراع، یا در حال کشف بازارهای صادراتی بالقوه یا شرکای تجاری برای لیسانس حقوق مالکیت فکری خود هستید، باید بدانید که روند ملی ثبت به طور فوق العاده هزینه بر و طاقت فرسا می باشد، به خصوص زمانی که بخواهید در تعداد زیادی از کشورها این حمایت ها را به دست آورید. برای به دست آوردن چنین حمایت های گسترده ای، تسهیلاتی که توسط سازمان جهانی مالکیت فکری برای حمایت بین المللی از اختراعات، علایم تجاری و طرح های صنعتی پیشنهاد شده است، جایگزینی آسان تر و ارزان تر می باشد.

درخواست های منطقه ای: برخی از کشورها موافقت نامه های منطقه ای را برای به دست آوردن حمایت های مالکیت فکری منعقد کرده اند که به موجب این موافقتنامه ها، با تقدیم یک تقاضانامه واحد می توانید از حمایت در کل منطقه برخوردار شوید. دفاتر مالکیت فکری این مناطق شامل موارد زیر هستند :

- اداره ثبت اختراعات اروپا
- اداره همسان سازی بازار اینترنتی اروپا
- اداره مالکیت صنعتی منطقه آفریقا
- اداره مالکیت فکری منطقه آفریقا
- اداره اختراعات اورسیا
- اداره علامت های تجاری بنی لاکس و اداره طرح های بنی لاکس
- اداره ثبت اختراعات شورای همکاری کشورهای عربی حوزه ی خلیج فارس
- در جدول ۱ نام انگلیسی و آدرس سایت دفاتر منطقه ای مذکور بیان شده است.

دفتر منطقه ای	آدرس
European Patent Office (EPO)	http://www.european-patent-office.org
Office for Harmonization in the Internal Market	http://oami.eu.int/
African Regional Industrial Property Office (ARIPO)	http://aripo.wipo.net/
African Intellectual Property Office (AIPO)	http://oapi.wipo.net/
Eurasian Patent Office (EAPO)	http://www.eapo.org/
Benelux Trademark Office & Benelux Designs Office	http://www.bmb-bbm.org/ & http://www.bbtm-bbdtm.org/
Patent Office of the Cooperation Council for the Arab States of the Gulf	http://www.gulf-patent-office.org.sa/

دفاتر منطقه ای مالکیت فکری و آدرس سایت آنها

حمایت های بین المللی

نظام های مدیریت سازمان جهانی مالکیت فکری برای حمایت بین المللی ثبت اختراع فرآیند جستجوی هم زمان در تعداد زیادی از کشورها را به طور قابل توجهی آسان کرده اند. به جای ثبت درخواست ملی به زبان های گوناگون، این نظام های حمایت بین المللی شما را قادر می سازد که تنها با یک تقاضانامه و با یک زبان واحد و با یک بار پرداخت هزینه، تقاضانامه خود را ثبت کنید. این نظام های ثبت بین المللی نه تنها فرآیندهای ثبت را تسهیل می کنند، بلکه موجب کاهش قابل ملاحظه هزینه های دست یابی به حمایت های بین المللی می شود. در مورد ثبت اختراعات، معاهده ی همکاری ثبت اختراع PCT یا Patent Cooperation Treaty موجب می شود که متقاضی زمان بیشتری برای ارزیابی ارزش تجاری اختراعات، پیش از پرداخت هزینه های فاز ملی داشته باشد (زمان حق تقدّم در معاهده PCT، ۱۸ ماه بیشتر از زمان حق تقدّم در کنوانسیون پاریس است. بنابراین متقاضی از تاریخ درخواست ثبت از طریق PCT به مدت ۳۰ ماه برای پیگیری ثبت اختراع آن مهلت دارد). نظام های مدیریت سازمان جهانی مالکیت فکری برای حمایت بین المللی شامل ۳ سازوکار مختلف حمایتی برای حقوق مالکیت صنعتی می باشند:

• حمایت بین المللی از اختراعات که به موجب معاهده PCT فراهم شده است. با ثبت یک تقاضانامه ثبت اختراع بین المللی، به موجب PCT، در واقع شما، حمایت از یک اختراع را در هر یک از کشورهای عضو معاهده در سراسر جهان درخواست می کنید. لازم به ذکر است که ایران عضویت این معاهده را پذیرفته است ولی به دلایل مشکلات زیرساختی، هنوز اجرایی نشده است. بعد از اجرایی شدن این قانون مخترعان و شرکت های دانش بنیان قادر خواهند بود تا از طریق اداره کل مالکیت صنعتی کشور، نسبت به ثبت اختراع در کشورهای مورد نظر اقدام نمایند.

• حمایت بین المللی از علائم تجاری که به موجب سیستم مادرید (Madrid System) فراهم شده است. سیستم مادرید تا حد زیادی روند ثبت یک علامت تجاری را در کشورهای متعددی که عضو این سیستم هستند، ساده نموده است. آثار حقوقی یک تقاضانامه ی ثبت بین المللی علامت به موجب سیستم مادرید همانند تقاضای ثبت علامت در هر یک از کشورهای تعیین شده توسط متقاضی است، مگر این که توسط دفاتر کشور تعیین شده در یک مدت زمان مشخص رد شود.

• حمایت بین المللی از طرح های صنعتی که به موجب موافقت نامه لاهه (Agreement Hague) فراهم شده است. این روش به مالک طرح صنعتی این امکان را می دهد تا طرح خود را به سادگی و با ثبت یک تقاضانامه دفتر بین المللی سازمان جهانی مالکیت فکری، با یک زبان واحد و با هزینه های رایج در چندین کشور مورد حمایت قرار دهد.

یکی از اهداف حقوق مالکیت فکری، منفعت رساندن به عموم است. لذا در صورت سوء استفاده مالک پتنت یا لیسانس گیرنده از حق انحصاری خود و عدم به کارگیری اختراع، دولت یا اداره ثبت اختراع می تواند مجوز اجباری را به طرف ثالث اعطا کند تا وی با پرداخت حق الامتیاز معقول، اختراع به ثبت رسیده را مورد بهره برداری قرار دهد. برخی مقولات به طور کلی از ثبت به عنوان یک اختراع مشتقی می شوند که این استنهاها را قوانین داخلی هر کشور مشخص کرده است ولی عمدتاً از ثبت نوآوری هایی که منافعی عفت و نظم عمومی جامعه بوده و یا امنیت عمومی را تهدید می کنند در همه کشورها ممانعت به عمل می آید. برای اینکه مخترع مجال یابد اختراع خود را بازاریابی یا آزمایش کند و بدون اطمینان از تجاری شدن اختراع اقدام به ثبت آن که مستلزم صرف هزینه های هنگفتی است ننماید در موافقت نامه تریپس و همچنین در قوانین داخلی کشورها یک مهلت شش تا دوازده ماهه برای مخترعان به عنوان «مهلت ارفاقی» در نظر گرفته شده است. افشای اختراع توسط مخترع در طی این مدت و قبل از تسلیم اظهارنامه، خدشه ای به جدید بودن اختراع وارد نمی کند. به طور کلی در دنیا برای ثبت اختراع، دو نوع نظام اعلامی که بر اساس آن بر روی اختراع ادعا شده بررسی صورت نگرفته و تنها در صورت عدم ثبت اختراع تا آن زمان اقدام به ثبت آن اختراع می گردد و نظام بررسی ماهیتی که بر طبق آن برای ثبت اختراع علاوه بر اعلام از عدم ثبت پیشین آن، بررسی دقیق از نظر تخصصی نیز ضروری است مورد استفاده قرار می گیرد. برای ثبت اختراع، یک روش مراجعه مستقیم به دفتر ملی مالکیت صنعتی کشور موردنظر است که البته روشی هزینه بر و مشکل می باشد. روش های دیگر، درخواست های منطقه ای و استفاده از حمایت های بین المللی از جمله معاهده همکاری ثبت اختراع یا PCT می باشد.

۵-۱۱ روند ثبت اختراع در داخل و خارج از کشور

در این مقاله روند ثبت اختراع در اداره ی مالکیت صنعتی ایران، در ادارات معتبر ثبت اختراع اروپا و امریکا و نیز فرایند ثبت اختراع از طریق معاهده همکاری ثبت اختراع (PCT) تشریح خواهد شد. در ایران روند ثبت اختراع شامل مراحل تکمیل فرم ها و مدارک لازم از طریق وبگاه اداره مالکیت صنعتی توسط متقاضی، بررسی مقدماتی اظهارنامه و ضمائم آن توسط این اداره، صدور اظهاریه رفع نقص و اصلاح یا تکمیل مدارک و ضمائم در صورت نقص مدارک، جستجوی اختراع مورد نظر در سیستم اداره اختراع توسط کارشناس، بررسی علمی و ماهوی اختراع از طریق اعلام از مراجع ذی صلاح و اعطای گواهینامه اختراع در صورت تایید مرجع ذی صلاح می باشد. ثبت اختراع در کشورهای عضو اتحادیه اروپا شامل مراحل آماده سازی، تشکیل و پیگیری پرونده، اعطای گواهی ثبت اختراع، تمدید سالیانه و اعمال حق پتنت می باشد. روند کار بر طبق معاهده PCT از دو فاز بین المللی و ملی تشکیل می شود، فاز بین المللی شامل چهار مرحله تقاضا، جستجوی بین المللی، انتشار بین المللی و بررسی بین المللی می باشد.

۱- ثبت اختراع در اداره ی مالکیت صنعتی ایران

برابر قانون، اداره مالکیت صنعتی مسئولیت ثبت اختراعات را در ایران بر عهده دارد، پس از اصلاح قانون ثبت اختراعات، علائم تجاری و طرح های صنعتی ایران مصوب ۱۳۸۶ سیستم اظهارنامه های ثبت اختراع نیز تغییر کرد. به این ترتیب که پیش از آن ثبت اختراع در ایران به شیوه کاملاً اعلامی و بر اساس مدعای شخص متقاضی ثبت صورت می گرفت لیکن پس از اصلاح قانون، این شیوه کمی تغییر کرد و هم اکنون قبل از انتشار در روزنامه رسمی، بایستی توسط یکی از دانشگاه ها و مراکز تحقیقاتی به تایید برسد (اصطلاحاً نیاز به اعلام است) که متأسفانه این شیوه هم دچار اشکال است که پرداخت به آن در این مجال میسر نمی باشد.

برای ثبت یک اختراع متقاضی ثبت باید فرم ها و مدارک لازم را از طریق وبگاه اداره مالکیت صنعتی به نشانی www.ssaa.ir تکمیل نماید. در ادامه مراحل ثبت یک اختراع در اداره مالکیت صنعتی ایران تشریح شده است:

۱- تکمیل اظهارنامه

۲- بررسی مقدماتی

الف) عدم تکمیل بودن مدارک و ضمائم اظهارنامه و ضرورت اصلاح و تکمیل

ب) تکمیل بودن

۳- الف: پس از بررسی ابتدایی اظهارنامه و ضمائم آن از نظر شکلی و ماهوی در صورتی که اظهارنامه و ضمائم آن اعم از توصیف و ادعا و خلاصه و نقشه مطابق مقررات قانون و آئین نامه اجرایی آن تنظیم نشده باشد، کارشناس مطابق مقررات مبادرت به صدور اخطاریه رفع نقص می نماید و اخطار رفع نقص در فضای مجازی به آدرس پست الکترونیکی متقاضی ارسال می شود و از تاریخ ارسال نامه الکترونیکی متقاضی ظرف ۳۰ روز مهلت دارد تا نسبت به اصلاح یا تکمیل مدارک و ضمائم اقدام نماید در غیر این صورت اظهارنامه باطل و کان لم یکن تلقی می گردد.

پس از تکمیل و اصلاح اظهارنامه و ضمائم آن متقاضی باید با درخواست پاسخ به اخطار رفع نقص در قسمت خدمات الکترونیک ثبت درخواست/ لایحه اختراع درخواست موردنظر (لایحه رفع نقص) را تکمیل و با ضمیمه کردن ضمائم آن را از طریق سامانه ارسال نماید.

۳- ب) تکمیل بودن مدارک و ضمائم اظهارنامه (توصیف، ادعا، خلاصه و نقشه)

در صورتیکه اظهارنامه و ضمائم آن تکمیل باشد (مطابق قانون و آئین نامه تنظیم شده باشد) و در صورت اختراع پذیری (قابلیت ثبت اختراع)، کارشناس بر پایه کلیه واژه های استنباطی از ادعا و توصیف و خلاصه، اختراع مورد نظر را در سیستم جستجو نموده و در صورتی که اختراعاتی مشابه اختراع مورد ادعا در سیستم (بانک اطلاعات داده) اداره اختراع مشاهده نماید، طی ابلاغیه وجود اختراعات مشابه به متقاضی اعلام و از متقاضی دعوت می کند تا برای رویت پرونده های مشابه و سابقه اختراعات پیشین به اداره مراجعه نماید و متقاضی پس از مراجعه به اداره ثبت اختراعات و رویت سوابق اختراع در صورتی که اختراع خود را مشابه اختراعات سابق بداند اختراع وی مطابق بنده ماده ۴ قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری مصوب ۱۳۸۶ اخطار رد اختراع صادر می شود. در صورتی که متقاضی دانش فنی مورد ادعا و سوابق قبلی را تحلیل نماید و بصورت مستدل جدید بودن و گام های ابتکاری و مزایای اختراع خود را نسبت به اختراعات پیشین بیان نماید و این مقایسه مورد قبول کارشناس قرار گیرد، کارشناس رسیدگی کننده مطابق ماده ۲۸ آیین نامه برای احراز شرایط ماهوی ثبت اختراع (جدید بودن، گام ابتکاری و کاربرد صنعتی) پس از تکمیل درخواست تقاضانامه بررسی ماهوی ثبت اختراع، مبادرت به استعمال از مراجع ذی صلاح می نماید و متقاضی در پاسخ می تواند با مراجعه به پورتال مالکیت صنعتی (اختراع) بخش ثبت درخواست لایحه اختراع در قسمت لیست درخواست ها، تقاضانامه بررسی ماهوی ثبت اختراع را تکمیل و مرجع یا مراجعی که می توانند اختراع وی را مورد ارزیابی قرار دهند را معرفی و درج نماید و اداره اختراع در صورتی که مرجع اعلامی را صالح برای رسیدگی تشخیص دهد یک نسخه از استعمال و ضمائم اظهارنامه اختراع را به مرجع ذی صلاح برای (در صورتیکه در سامانه اختراع تعریف شده باشد و سامانه دریافت این نامه ها را به اداره اختراع اعلام نموده باشد) اظهارنظر و بررسی ماهوی ارسال می نماید و پاسخ استعمال نیز غالباً از طریق این سامانه دریافت می شود و در صورتیکه مرجع بررسی برای اختراع در سامانه تعریف نشده باشد یک نسخه از استعمال اختراع به آدرس نامه الکترونیکی e-mail متقاضی یا نماینده قانونی وی ارسال می شود و متقاضی آنرا به صورت فیزیکی و به همراه یک نسخه از ضمائم اظهارنامه به مرجع بررسی تحویل خواهد داد، و پس از وصول پاسخ نامه استعمال آن را طی ثبت درخواست / لایحه اختراع (اعلام وصول پاسخ بررسی ماهوی) از طریق سامانه الکترونیکی ثبت اختراع ارسال می نماید.

روند ثبت اختراع در ایران

۲ تا ۳ ماه

تفاهاتنامه (مختصر)

پیش‌بررسی اولیه

انتقال و مالکیت اولیه

بررسی شکلی و ماهوی

تقص

بازه

احراز شد

احراز نشد

اختاری رد تفاهاتنامه

آگهی روزنامه رسمی

گواهی‌نامه ثبت اختراع

استرداد تفاهاتنامه

احراز رفع نقص

خبر

اختاری رد تفاهاتنامه

بررسی علمی (فایده علمی)

گواهی‌نامه ثبت اختراع

www.SanPatent.ir

۲- مراحل ثبت اختراع در ادارات معتبر ثبت اختراع اروپا و امریکا

(الف) آماده سازی: قبیل از اقدام رسمی برای تشکیل پرونده ثبت اختراع لازم است حداقل سه مرحله زیر را به انجام رساند:

۲- نوشتن پیش نویس پتنت بر اساس گزارش اختراع که این مرحله معمولاً توسط یک وکیل انجام می‌شود.

۳- پرکردن فرم های رسمی اداره ثبت اختراعات اروپا

۱- بررسی شکلی پرونده در شعبه به لحاظ کامل بودن مدارک لازم

۲- جستجوی موضوع و ادعاهای اختراع توسط واحد جستجوی اداره ثبت اختراع اروپا

۳- انتشار پرونده شامل جزئیات فنی - قانونی پرونده و نتایج جستجو در روزنامه رسمی به صورت چاپی و دیجیتال

۴- بررسی ماهوی محتویات پرونده در صورت تسلیم درخواست و پرداخت هزینه های لازم

۲۶۲

ت) تمديد ساليانه: در صورت پرداخت هزينه های لازم، پروانه ثبت اختراع در هر يك از کشورهای عضو اتحاديه كه مورد درخواست قرار گرفته اند، به طور ساليانه تمديد خواهد شد.

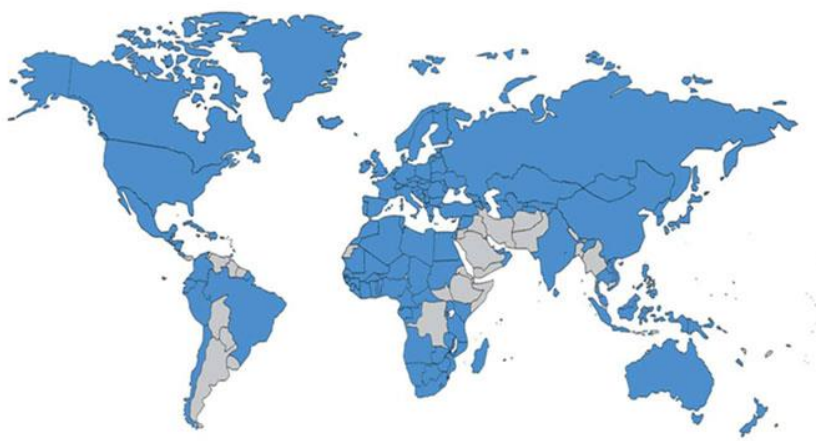
ث) اعمال حق: در صورتی كه دارنده امتياز معتبر اختراع در هر يك از کشورهای مربوطه، متوجه نقض حقوق پتنت توسط اشخاص ثالث شود می تواند برای احقاق حقوق خود از طرق مختلف اقدام نماید.

بررسی يك اختراع در اداره ثبت اختراعات آمريكا در يك مرحله صورت می گیرد، در اداره ثبت اختراعات آمريكا تقاضای ثبت اختراع باید، ظرف هجده ماه از تاريخ تسليم اظهارنامه یا تقاضای حق تقدم منتشر گردد. این انتشار می تواند به درخواست متقاضی زودتر از این موعد نیز صورت پذیرد. پس از بررسی های مختلف تصميم به اعطای ورقه اختراع به متقاضی می شود و تصميم به وی ابلاغ می گردد. در صورتی كه با درخواست وی موافقت نشود، تصميم رد تقاضانامه به متقاضی ابلاغ می شود. در این مرحله متقاضی می تواند در اظهارنامه خود اصلاحاتی انجام داده و مجددا تقاضای بررسی نماید .

در اداره ثبت اختراعات آمريكا نیز پس از ثبت، امکان اعتراضیه ثبت اختراع وجود دارد و در صورتی كه این اعتراض وارد باشد و معترض موفق به كسب رای دادگاه در این زمینه شود، ورقه اختراع باطل خواهد شد .

۳- تشكيل پرونده بين المللی از طريق معاهده همكاری ثبت اختراع (PCT)

معاهده همكاری ثبت اختراع افراد را قادر می سازد تا از محدودیت های ثبت اختراع در يك کشور فراتر روند و قادر باشند با ارائه يك اظهارنامه یا تقاضانامه بين المللی به طور هم زمان برای ثبت يك اختراع در تعداد زیادی از کشورها اقدام کنند. در سال ۱۹۷۰ کشورها به منظور مرتفع ساختن مشکلات نظام ثبت اختراع ملی اقدام به تدوین معاهده همكاری ثبت اختراع نمودند. كه تاکنون ۱۴۶ کشور عضویت این معاهده را پذیرفته اند (در تصویر ذیل کشورهای عضو آورده شده است). این معاهده يك هدف اساسی را دنبال می کند؛ تسهیل و موثر و به صرفه ساختن نظام ثبت اختراعات در چند کشور برای متقاضیان ثبت و همچنین ادارات كه متولی ثبت اختراع هستند، همچنین یکی از اهداف فرعی این معاهده عبارت است از اینکه معاهده سعی در تسهیل تبادل اطلاعات فنی در اظهارنامه های فيماین جوامع علمی کشورهای مورد تقاضای ثبت اختراع را دارد تا مخترعان و صناعی را كه در زمینه های مشترك فعالیت می کنند به هم مرتبط سازد .



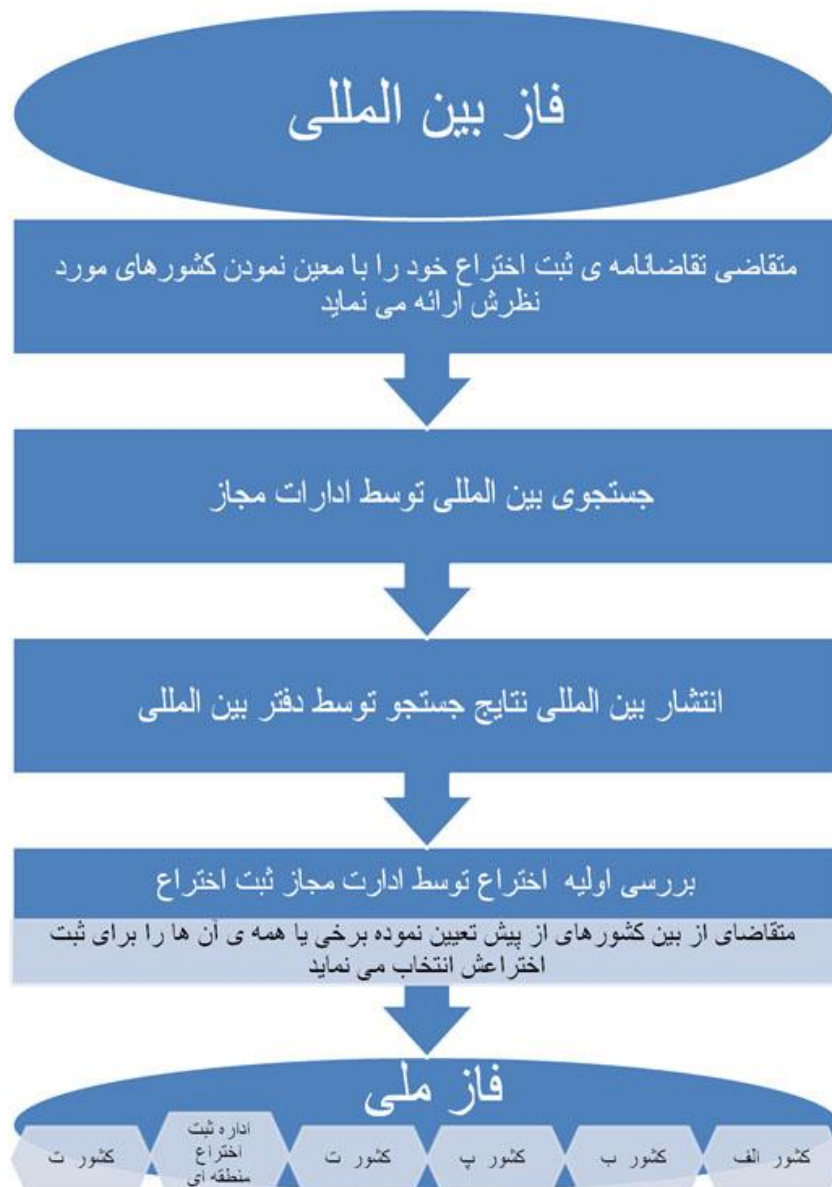
توزیع جغرافیایی ۱۴۶ کشورهای عضو معاهده همكاری ثبت اختراع

باید حتما مدنظر داشت كه معاهده همكاری ثبت اختراع يك پتنت جهانی اعطا نمی كند، دو نکته در این مسئله نهفته است:

- ۱- معاهده پتنت اعطا نمی كند، بلکه ادارت ثبت اختراع ملی هستند كه این امر را انجام می دهند.
- ۲- يك پتنت جهانی وجود ندارد، بلکه از طریق معاهده يك متقاضی می تواند درخواست ثبت در يك، ده، بیست یا هر چند کشور را كه علاقه دارد بنماید .

روند کار در معاهده از دو فاز بین المللی و ملی تشکیل می شود، در فاز بین المللی چهار مرحله وجود دارد: یک) تقاضا، دو) جستجوی بین المللی، سه) انتشار بین المللی و چهار) بررسی بین المللی .

هر شخصی که تبعه یا مقیم یکی از کشورهای عضو این معاهده باشد می تواند این اظهارنامه بین المللی را ارایه دهد. بعد از ارایه اظهارنامه یا تقاضانامه بین المللی یک جستجوی بین المللی توسط یکی از ادارات حق اختراع مجاز انجام می گیرد و نتیجه آن به صورت یک گزارش جستجوی بین المللی ارایه می شود. براساس معاهده همکاری ثبت اختراع ادارات پتنت استرالیا، اتریش، کره جنوبی، روسیه، اسپانیا، سوئد، آمریکا و اداره پتنت اروپا به عنوان مرجع جستجوی بین المللی عمل می کنند. گزارش این جستجو به متقاضی ابلاغ می شود تا در صورتیکه محتوای گزارش حاکی از احتمال عدم اعطای حق اختراع باشد، متقاضی بتواند تقاضانامه خود را پس بگیرد و یا ادعاهای خود را اصلاح و تعدیل نماید. پس از انجام چهار مرحله بین المللی، در فاز ملی شخص متقاضی انتخاب می کند که اظهارنامه او در کدامیک از کشورهای عضو معاهده همکاری اختراع مورد بررسی قرار گیرد، همانطور که گفته شد تاثیر این تقاضانامه بین المللی در هریک از کشورها به گونه ای است که گویی یک اظهارنامه ملی به اداره ثبت اختراع آن کشور ارایه شده است، همچنین این امکان وجود دارد که اختراع در یک اداره منطقه ای به ثبت برسد نظیر اداره ثبت اختراعات اروپا. شکل زیر روند فوق را نشان می دهد.



روند ثبت اختراع از طریق معاهده PCT

هریک از مراحل چهارگانه فاز بین المللی توسط این مراجع انجام می پذیرد: در مرحله اول متقاضی فرم درخواست خود را در یک اداره ثبت اختراع (که احتمالا اداره ثبت اختراع کشور متبوعش است) ارایه می نماید. مرحله جستجوی بین المللی همانطور که در بالا گفته شد توسط یکی از ۱۶ اداره ثبت اختراع مجاز شناخته شده در متن معاهده صورت می پذیرد، مرحله انتشار نتایج توسط دفتر بین المللی در ژنو صورت می پذیرد، این مرحله صرفا در انحصار وایپو است. مرحله آخر که بررسی اولیه اختراعات می باشد را نیز مجددا ادارات مجاز انجام خواهند داد.

از دیگر مزایای معاهده برای متقاضیان این است که با یک بار پر نمودن تقاضنامه به یک زبان و ارایه به یک اداره ثبت اختراع و دریافت یک تاریخ از اداره ثبت اختراع به عنوان تاریخ ارایه تقاضنامه که در دیگر ادارات ثبت اختراع موردنظر مخترع معتبر محسوب می شود، قادر خواهد بود در کشورهای متعدد یا در ادارات منطقه ای پتنت، اختراع خود را به ثبت برساند، در ضمن این معاهده برای اتباع کشورهای در حال توسعه و کمتر توسعه یافته تخفیفات قابل توجهی را در نظر گرفته است. ایران عضویت این معاهده را پذیرفته است ولی متأسفانه هنوز اجرایی نشده است. لذا اتباع ایرانی نمی توانند از مزایای این معاهده استفاده نمایند. تنها در حالتی ایرانیان می توانند از این معاهده استفاده نمایند که یکی از مالکان اختراع آن از کشورهای عضو معاهده باشد و یا اینکه مالک اختراع در یکی از کشورهای عضو شرکتی تاسیس نماید تا این اختراع را با نام مالکیت شرکت به ثبت برساند، که بسیار دشوار خواهد بود.

در ایران فرایند ثبت اختراع با تکمیل اظهارنامه توسط متقاضی از طریق وبگاه اداره مالکیت صنعتی آغاز می شود. سپس بررسی مقدماتی اظهارنامه و ضوابط آن توسط این اداره صورت می گیرد. در صورت نقص مدارک، اختاریه رفع نقص صادر می شود. پس از اصلاح یا تکمیل مدارک و ضوابط توسط متقاضی در ظرف ۳۰ از تاریخ ارسال اختراع، جستجوی اختراع مورد نظر در سیستم اداره اختراع توسط کارشناس انجام می شود. در صورت عدم وجود اختراع مشابه، بررسی علمی و ماهوی اختراع از طریق استعلام از مراجع ذی صلاح صورت می گیرد. سرانجام در صورت تایید مرجع ذی صلاح، گواهینامه اختراع اعطای می گردد. در کشورهای عضو اتحادیه اروپا، ثبت اختراع شامل مراحل آماده سازی، تشکیل و پیگیری پرونده، اعطای گواهی ثبت اختراع، تمدید سالیانه و اعمال حق پتنت می باشد. معاهده همکاری ثبت اختراع، نظام ثبت اختراعات در چند کشور را تسهیل، موثر و به صرفه ساخته است. روند کار بر طبق معاهده PCT از دو فاز بین المللی و ملی تشکیل می شود، فاز بین المللی شامل چهار مرحله تقاضا، جستجوی بین المللی، انتشار بین المللی و بررسی بین المللی می باشد.

۵-۱۲ تحلیل پتنت در حوزه های خاص فناوری

تحلیل پتنت یا تحلیل اطلاعات ثبت اختراع با استفاده از بانک های اطلاعاتی مستندات ثبت اختراع میسر می شود. اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت، در سطوح مختلف سازمانی و همچنین در حوزه های مختلف فعالیت های پژوهشی مانند فعالیت های سیاست گذاری، پشتیبانی، زیربنایی و اجرای دستاوردهای پژوهشی کاربرد دارد. سیاستگذاران و مدیران، صنایع و شرکت های خصوصی و محققین و دانشگاهیان، مخاطبان اصلی اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت هستند. در این مقاله، ویژگی اطلاعات پتنت، تحلیل پتنت و اطلاعاتی که از این طریق بدست می آید بررسی می شود. همچنین اهداف تحلیل پتنت و سطوح تحلیل پتنت و نیز گامهای اجرایی در تحلیل پتنت بیان می شود.

۱- تحلیل پتنت در حوزه های خاص فناوری

تحلیل پتنت یا تحلیل اطلاعات ثبت اختراع با استفاده از بانک های اطلاعاتی مستندات ثبت اختراع میسر می شود. این اطلاعات در سطوح مختلف سازمانی و همچنین در حوزه های مختلف فعالیت های پژوهشی مانند فعالیت های سیاست گذاری، پشتیبانی، زیربنایی و اجرای دستاوردهای پژوهشی کاربرد دارد. لذا استفاده از نتایج تحلیل پتنت برای مدیران و تصمیم گیران

عرصه فناوری بویژه فناوری های نوین مفید خواهد بود. بطوریکه مستندات تحلیل پتنت، اطلاعات ارزشمندی در اختیار قرار می دهد، از جمله:

- اجتناب از دوباره کاری (کاهش هزینه های پژوهشی)
- انجام پژوهش از یک سطح دانش بالاتر،
- استفاده از راه حل جدید،
- توجه به جنبه های محافظت از اختراع،
- آگاهی از روندهای فنی و تجاری فناوری در دیگر کشورها و تعیین زمینه های مطمئن برای سرمایه گذاری،
- شناسایی اختراع های آزمایش شده به عنوان رویدادهای جدید،
- بررسی پژوهش های گذشته، پیدا کردن راه حل برای مسایل و غیره.



مخاطبان اصلی اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت

در شکل مخاطبان اصلی اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت نشان داده شده است.

ویژگی های اطلاعات ثبت اختراع

اطلاعات ثبت اختراع در مقایسه با سایر منابع اطلاعاتی ویژگی های متمایزکننده ای دارد. برخی از این ویژگی ها عبارتند از: داشتن کاربرد صنعتی، به روز بودن منبع، امکان آشکارسازی توانایی های عملی اختراع، قابل اجرا بودن، ارایه شرح دقیق و اطلاعات متمرکز، ساختار واحد، دسترسی آسان، طبقه بندی استاندارد بین المللی، امکان انجام جستجو، مرجع بودن، گستردگی در حوزه های مختلف فناوری.

اهداف تحلیل پتنت

اطلاعات موجود در پتنت ها با تقریب بسیار خوبی بیانگر وضعیت فناوری موجود در سطح جهانی است که در منابع اطلاعاتی دیگر از قبیل مقالات نمی توان به آن دست یافت. دلیل دیگری که برای ضرورت تحلیل پتنت مطرح می شود وضعیت فناوری در کشورهای در حال توسعه می باشد. تحولات و موج فناوری، کشورهای در حال توسعه را با چالش جدیدی روبرو ساخته است. در این عصر برخورداری از منابع عظیم طبیعی دیگر مزیت چشم گیری به شمار نمی آید. حضور قدرتمند در بازارهای جهانی تنها از طریق نوآوری و پیشرفت های سریع تکنولوژی فراهم می شود. عدم هماهنگی با این تحولات موجب می شود که محصولات کشورهای در حال توسعه به دلیل بهره گیری از تکنولوژی های قدیمی، نتوانند نه تنها در بازارهای داخلی

بلکه در بازارهای خارجی هم به طور چشمگیر ظاهر شوند. پیچیدگی های فراوان در عرصه فناوری، نیاز به روشی قدرتمند برای استخراج فناوری های مورد نیاز را ضروری می سازد. یکی از بهترین این روش ها که دانش و اطلاعات خاصی را طلب می کند تحلیل اطلاعات پتنت است.

تحلیل پتنت برای شرکت ها و سازمان ها، اطلاعات ارزشمندی را ارائه می دهد. به طور کلی اهداف تحلیل پتنت به شرح ذیل است: کاهش هزینه های پژوهشی، انجام پژوهش در سطوح دانش بالاتر، استفاده از راه حل های جدید (شکل گیری ایده های نو)، توجه به جنبه های محافظت از اختراع، آگاهی از روندهای فنی و تجاری فناوری در دیگر کشورها و تعیین زمینه های مطمئن برای سرمایه گذاری، شناسایی اختراعات آزمایش شده به عنوان رویدادهای جدید.

سطوح تحلیل پتنت

تحلیل پتنت دارای سطوح مختلفی از جمله راهبردی (تحلیل کلان)، رقابتی (تحلیل میانی)، فنی (تحلیل خرد) و حقوقی (تحلیل همه جانبه) است که هر کدام دارای کارکردهای مختص به خود است. تحلیل پتنت های مربوط به فناوری خاص به منظور دستیابی به اطلاعات استراتژیک، رقابتی و فنی برای تنظیم برنامه بلند مدت طرح ها و پیش بینی نحوه استفاده از آن در توسعه فناوری و همچنین تهیه یک منبع اطلاعاتی مناسب به منظور دسترسی آسان متخصصان در حوزه فناوری بسیار حائز اهمیت است. با توجه به مواردی که در ادامه ذکر می شود، تحلیل اطلاعات پتنت توسط موسسات تحقیقاتی کشورهای در حال توسعه از اهمیت فراوانی برخوردار است.



سطح راهبردی: با اجرای تحلیل پتنت در سطح راهبردی، می توان به روند تحولات فناوری های مهم در صنایع مختلف و همچنین نقطه تاکید تحقیقات شرکت های معتبر دارنده فناوری در یک حوزه خاص پی برد. با توجه به اطلاعات بدست آمده، میتوان به عمق فعالیت های تحقیقاتی و جهت گیری آینده شرکت های معتبر جهانی دست یافت. اطلاعات بدست آمده در این سطح بسیار دقیق تر از اطلاعات منعکس شده توسط خود شرکت در قالب پوستر و بروشور است، لذا با استفاده از اطلاعات مستخرج از این سطح، انتخاب شرکای استراتژیک با اطمینان و شناخت بیشتر انجام می گیرد.

سطح رقابتی: تحلیل اطلاعات پتنت در سطح رقابتی امکان شناسایی رقبای اصلی و کنترل فعالیت آنها را فراهم می آورد. در این صورت با ارزیابی روند حرکت رقبا، شکاف های موجود در عرصه فناوری خاص شناسایی می شود. با دسترسی به

اطلاعات پتنت می توان مخترعان برتر و فعال در حوزه این فناوری را شناسایی نموده و در صورت نیاز از آنها برای همکاری و بخدمت گرفتن دعوت نمود. همچنین با شناسایی ابداعات به ثبت رسیده، امکان دوباره کاری و پرداخت غرامت به شرکت های فعال در عرصه بین المللی از بین می رود.

سطح فنی: از سوی دیگر استفاده از تجزیه و تحلیل اطلاعات در سطح فنی و تجاری قبل از مذاکره برای انتقال تکنولوژی، می تواند توان چانه زنی خریداران را به نحو چشم گیری افزایش دهد. از آنجایی که هر پتنت حاوی تشریح کامل و کاربردی اختراع مورد نظر است، این نوع تحلیل دستاوردهای مهم و ارزشمند دیگری از جمله یادگیری تکنولوژی پتنت ها را دارد. با الهام از آخرین دستاوردهای تکنولوژیکی مستخرج از پتنت ها، می توان به ایده ای نو در حوزه مورد نظر و کاربردی جدید از فناوری در صنایع دیگر دست یافت.

۲- گام های اجرایی برای انجام تحلیل پتنت

پتنت ها به عنوان منابع کلیدی اطلاعات در مورد آخرین دستاوردهای فناوری، در مراحل اولیه تحقیقات برای توسعه محصولات جدید، می تواند الهام بخش و منبع ایده برای نوآوری های بعدی باشند. گاهی محققان با استفاده از این اطلاعات می توانند به کاربرد جدیدی از تکنولوژی ها در صنایع دیگر دست یابند. استفاده از دیدگاه های حاصل از نتایج تحلیل پتنت های مرتبط با زمینه تحقیقاتی مورد نظر، مشخص کننده خط مشی کلی کار است. از سوی دیگر تقاضای بازار پر کشش فناوری که قابلیت سرمایه گذاری بیشتری را داراست، تعیین گردیده و بر این اساس برنامه های تحقیق و توسعه آن نیز تدوین می گردد. برای اجرای تحلیل پتنت، گام های موثر ذیل انجام خواهد شد.



گام های اجرایی برای تحلیل پتنت

گام اول، انتخاب بانک اطلاعاتی جامع و تخصصی

اطلاعات اختراعات ثبت شده، به عنوان اصلی ترین مرجع تحلیل پتنت خواهد بود. لذا دسترسی به پایگاه اطلاعاتی ثبت اختراعات جامع، لازم و ضروری است. برای دسترسی عموم به این اطلاعات، ادارات ثبت اختراع کشورهای مختلف، اطلاعات اختراعات ثبت شده را در سایت های مشخصی قرار داده اند. با توجه به آنکه تحلیل پتنت بصورت جهانی انجام می پذیرد، دسترسی به پایگاه های اطلاعاتی که حاوی اطلاعات اختراعات ثبت شده مربوط به اکثر کشورها باشد، ضروری می نماید.

گاهی تصور می شود با استفاده از بانک های اطلاعاتی فعلی که به رایگان در اختیار عموم قرار می گیرد، این امر تحقق می یابد. در پاسخ باید توجه داشت که اطلاعات موجود در این پایگاه ها جامع و تخصصی نبوده و با استفاده از آنها نمی توان به نتایج

مطلوبی دست یافت. در این راستا استفاده از بانک های اطلاعاتی تخصصی به عنوان یکی از کاملترین منابع اینترنتی ضروری است. از جمله

مزایای عمده این پایگاه ها می توان به وارد به زیر اشاره کرد.

این پایگاه ها در بازه های زمانی کوتاه به روزرسانی می شود. این امر موجب دستیابی به جدیدترین فعالیت های صورت گرفته در حوزه مورد نظر می گردد.

مشکل غالب در اکثر بانک های اطلاعاتی رایگان، عدم دسترسی به متن کامل پتنت است. در صورتی که در این پایگاه ها متن کامل PDF پتنت مورد نظر قابل دسترسی است.

این نوع پایگاه ها دارای سرویس های خدماتی مختلفی هستند که امکان جستجو با چندین کلید واژه را برای کاربر فراهم می آورد. بعلاوه قابلیت جستجو در بانک های اطلاعاتی کشورهای مختلف نظیر آمریکا، آلمان، فرانسه و ژاپن نیز وجود دارد.

بسیاری از مخترعین به دلایل امنیتی پتنت خود، از ذکر کلید واژه های اصلی در عنوان و یا چکیده پتنت امتناع میکنند. در صورت استفاده از سرویس های رایگان، امکان دسترسی به این پتنت ها وجود ندارد، حال آنکه در پایگاه های تخصصی نتایج بر اساس موضوع دسته بندی شده و به راحتی می توان به این اطلاعات دست یافت. در این پایگاه ها اطلاعات کامل مربوط به مراجعات به پتنت در اختیار کاربر قرار دارد. از سوی دیگر با استفاده از یک کلید واژه مشترک امکان جستجوی خانواده پتنت وجود دارد.

بر خلاف پایگاه های رایگان، اطلاعات مربوط به پتنت ها از اولین سال های ثبت تا به امروز در دسترس است.



پایگاه اطلاعاتی Qpat، انتخابی مناسب برای تحلیل پتنت

بطور مثال بانک اطلاعات ثبت اختراعات Qpat که متعلق به شرکت فرانسوی Questel است، انتخاب بسیار مناسبی می باشد. در پایگاه اطلاعاتی Qpat بیش از ۷۰ میلیون پتنت و متعلق به بیش از ۹۵ کشور در کلیه حوزه های فناوری و بصورت بروز شده وجود دارد، که بیانگر گستردگی آن است.

گام دوم، آشنایی دقیق از موضوع و انتخاب کلید واژه مناسب

یکی از مهمترین مراحل تحلیل پتنت، انتخاب کلید واژه مناسب در حوزه مورد بررسی است. انتخاب کلید واژه از حساسیت بیشتری برخوردار است. باید تلاش شود تا بهترین کلید واژه ها انتخاب تا علاوه بر دستیابی به همه نتایج، دامنه نتایج نیز به خطا نرود.

گام سوم، طراحی خروجی های مورد انتظار و انتخاب سطح تحلیل پتنت

بر اساس نیازمندی ها و خروجی مورد انتظار می توان به تحلیل های قابل ارایه دست یافت. در جدول ۱ برخی از تحلیل های قابل ارایه آورده شده است .

تحلیل پتنت یا تحلیل اطلاعات ثبت اختراع با استفاده از بانک های اطلاعاتی مستندات ثبت اختراع میسر می شود. اطلاعات ثبت اختراع در مقایسه با سایر منابع اطلاعاتی دارای ویژگی های متمایز کننده ای از قبیل: داشتن کاربرد صنعتی، به روز بودن منبع، امکان آشکارسازی توانایی های عملی اختراع، قابل اجرا بودن، ارایه شرح دقیق و اطلاعات متمرکز، ساختار واحد، دسترسی آسان، طبقه بندی استاندارد بین المللی، امکان انجام جستجو، مرجع بودن، گستردگی در حوزه های مختلف فناوری هستند. بطور کلی اهداف تحلیل پتنت شامل: کاهش هزینه های پژوهشی، انجام پژوهش در سطوح دانش بالاتر، استفاده از راه حل های جدید (شکل گیری ایده های نو)، توجه به جنبه های محافظت از اختراع، آگاهی از روندهای فنی و تجاری فناوری در دیگر کشورها و تعیین زمینه های مطمئن برای سرمایه گذاری، شناسایی اختراعات آزمایش شده به عنوان رویدادهای جدید می باشد. تحلیل پتنت دارای سطوح مختلفی از جمله راهبردی، رقابتی، فنی و حقوقی است که هر کدام دارای کارکردهای مختص به خود است. تحلیل پتنت در برگیرنده سه گام اجرایی انتخاب بانک اطلاعاتی جامع و تخصصی، آشنایی دقیق از موضوع و انتخاب کلید واژه مناسب و طراحی خروجی های مورد انتظار و انتخاب سطح تحلیل پتنت می باشد.